

акционерное общество
«Научно-производственное объединение Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова»

На правах рукописи



Бульга Дмитрий Владимирович

СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ ЖИДКОСТНЫМИ МЕТОДАМИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор химических наук,
Евстропьев Сергей Константинович

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Литературный обзор	13
1.1 Основные принципы модификации свойств материалов	13
1.2 Модификация свойств оптических кристаллических материалов	14
1.3 Поликристаллические оптические материалы.....	19
1.4 Методы синтеза фотоактивных нанокристаллических порошков	23
1.5 Выводы по Главе 1	31
ГЛАВА 2. Методика синтеза и исследования свойств фотоактивных оксидных материалов.....	33
2.1 Синтез фотоактивных оксидных материалов	33
2.2 Методика исследования структуры фотоактивных оксидных материалов.....	35
2.3 Методика исследования оптических свойств фотоактивных оксидных материалов	36
2.4 Методика исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств оксидных материалов.....	39
ГЛАВА 3. Синтез люминесцентных оксидных материалов полимерно-солевым методом и исследование их структуры и свойств.....	41
3.1 Нанокристаллические порошки YAG, активированные ионами иттербия.....	42
3.1.1 Влияние ПВП и иттербия на структурные свойства нанокристаллического YAG:Yb³⁺	43
3.1.2 Влияние ПВП и иттербия на люминесцентные свойства нанокристаллического YAG:Yb³⁺	47
3.2 Нанокристаллические композиты YAG:Yb³⁺/SiO₂	52
3.3 Нанокристаллические порошки Gd₂O₃, активированные ионами иттербия.....	56
3.4 Изоморфное замещение ионов иттрия ионами гадолиния в нанокристаллических порошках YAG	60
3.4.1 Нанокристаллические порошки системы (Y_{1-x}Gd_x)₃Al₅O₁₂, легированные иттербием	61

3.4.2 Нанокристаллические порошки системы $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$, легированные церием.....	67
3.5 Выводы по Главе 3.....	77
ГЛАВА 4. Синтез фотокаталитических оксидных материалов модифицированным методом Печини и исследование их структуры и свойств	78
4.1 Исследование структуры порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини	79
4.2 Люминесцентные свойства порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини	83
4.3 Адсорбционные и фотокаталитические свойства порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини.....	85
4.3.1 Кинетика фотолиза красителя Chicago Sky Blue.....	87
4.3.2 Кинетика адсорбции красителя Chicago Sky Blue порошком ZnO-MgO	88
4.3.3 Кинетика фотокаталитического разложения красителя Chicago Sky Blue	90
4.4 Выводы по Главе 4.....	91
ГЛАВА 5. Практические приложения фотоактивных материалов, синтезированных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона	93
5.1 Оптические композиты с повышенным коэффициентом отражения в ИК области спектра	93
5.2 Люминесцентный волоконный датчик температуры на основе люминесцентных порошков YAG:R ³⁺	98
5.2.1 Синтез и исследование свойств нанокристаллических люминофоров YAG:R ³⁺ (R = Ce, Dy, Yb).....	98
5.2.2 Конструкция и исследование характеристик датчика температуры на основе люминофоров YAG:R ³⁺ (R = Ce, Dy, Yb).....	103
5.3 Золь-гель материалы системы MgO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂	105
5.3.1 Люминесцентный золь-гель материал MgO-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -SiO ₂ :Mn ²⁺	105
5.3.2 Золь-гель композиция для упрочнения кварцевой керамики	111
5.4 Выводы по Главе 5.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования:

К фотоактивным относятся материалы, в которых происходят фотостимулированные процессы, а также материалы, изменяющие свои свойства под действием излучения. В разработке новых фотоактивных, в частности, кристаллических материалов широко используются такие подходы, как введение легирующих добавок и изоморфное замещение ионов кристаллической решетки, что находит своё применение в выращивании монокристаллов для лазерной техники.

В последние годы получают широкое распространение фотоактивные нанокристаллические и композитные материалы. Одним из основных преимуществ таких материалов перед монокристаллами является возможность их получения при помощи простых и экономичных жидкостных методов синтеза. Свойства нанокристаллического материала существенно зависят от особенностей синтеза, поэтому представляет интерес поиск оптимальной методики синтеза материалов с модифицированной структурой. К жидкостным методам синтеза относятся метод осаждения из раствора, золь-гель методы и полимерно-солевой метод. Последний метод основан на использовании водорастворимого полимера (чаще всего поливинилпирролидона) в качестве стабилизатора и органического топлива. Формирование полимерного геля препятствует выпадению осадка в ходе синтеза и позволяет получить материал с высокой степенью однородности. Полимерно-солевой метод позволяет получить материалы, содержащие дефекты, за счёт неполного формирования кристаллической структуры, что представляет интерес для задачи модификации свойств материалов. Также полимерно-солевой метод позволяет получить метастабильные кристаллические фазы, синтез которых традиционными методами невозможен. Помимо полимерно-солевого синтеза,

поливинилпирролидон также широко используется в других методах в качестве стабилизатора.

К наиболее востребованным фотоактивным материалам относятся люминесцентные и фотокаталитические материалы. Оксидные нанокристаллические люминесцентные материалы имеют широкий спектр применения и могут использоваться при разработке материалов для лазерной техники и для коррекции спектра источников излучения. Алюмоиттриевый гранат и оксид гадолиния являются оптически изотропными средами, обладающими высокой химической и температурной стойкостью, поэтому они представляют интерес в качестве кристаллических матриц для создания люминесцентных материалов.

Одним из наиболее перспективных для исследования фотокаталитических материалов является оксид цинка. Его основными преимуществами являются низкая токсичность, биосовместимость и невысокая стоимость. Поскольку процессы адсорбции и фотокатализа происходят на поверхности, особую роль при разработке фотокаталитических материалов играют средний размер нанокристаллов и удельная площадь поверхности.

Также необходим контроль размера нанокристаллов при получении люминесцентных порошков прекурсоров для спекания прозрачной лазерной керамики. Использование жидкостных методов, в частности, полимерно-солевого метода также позволяет модифицировать морфологию поверхности синтезируемых материалов.

Таким образом, на основании изложенного выше актуальным является выбор:

- объектов исследования: нанокристаллических порошков YAG:Re^{3+} , YGdAG:Re^{3+} , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Re}^{3+}$, ZnO-MgO , а также композитов на основе оксидных материалов, полученных при помощи жидкостных методов синтеза;

- жидкостных методов синтеза материалов с использованием поливинилпирролидона, позволяющих получить материалы с малым средним размером частиц.

Степень разработанности темы исследования:

Изоморфное замещение ионов решетки широко применяется при создании монокристаллических материалов, в частности, разупорядоченных активных сред для фемтосекундных лазеров. Альтернативой монокристаллическим материалам является прозрачная лазерная керамика, которая может быть получена путём спекания нанокристаллических порошков. Задача совершенствования материалов, используемых в качестве прекурсоров для спекания прозрачной керамики, а также создания эффективных фотокаталитических материалов с высокой удельной поверхностью определяет целесообразность выполнения научных работ в области фотоактивных нанокристаллических материалов.

В настоящее время ведутся активные исследования в области создания новых фотоактивных и нанокристаллических материалов и разработки методов их синтеза. С каждым годом увеличивается количество публикаций, посвященных данной тематике. Разработкой новых фотоактивных материалов занимаются следующие российские научные организации: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Университет ИТМО, Санкт-Петербургский государственный университет, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова и другие.

Цели и задачи

Целью диссертационной работы является синтез и исследование свойств фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов с модифицированной структурой жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Для достижения вышеописанной цели были поставлены следующие задачи:

- Синтез люминесцентных нанокристаллических порошков на основе YAG и Gd_2O_3 полимерно-солевым методом, исследование их структуры и свойств, поиск методов контроля среднего размера нанокристаллов и люминесцентных свойств синтезированных материалов, в том числе температурной зависимости интенсивности люминесценции, что является актуальным в задаче разработки люминесцентного датчика температуры.

- Синтез фотокаталитических порошков на основе ZnO модифицированным методом Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты, исследование влияния лимонной кислоты на свойства синтезируемого материала.

- Синтез золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона и исследование свойств люминесцентных материалов системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, легированных марганцем.

Научная новизна:

Разработаны методы модификации структуры нанокристаллических порошков YAG, синтезированных полимерно-солевым методом: варьирование концентрации поливинилпирролидона и температуры синтеза, а также нанесение золь-гель покрытия, препятствующего росту нанокристаллов.

Проведено исследование фазового состава нанокристаллических порошков YAG с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния от 0 до 100%. Показана возможность синтеза метастабильной фазы гадолиний-алюминиевого граната при использовании полимерно-солевого метода. Исследован эффект уширения полосы люминесценции ионов иттербия в матрице YAG при введении ионов гадолиния.

Разработан люминесцентный наноматериал Gd₂O₃:Yb³⁺ со средним размером частиц 30-40 нм и способ его получения. Были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции порошков Gd₂O₃:Yb³⁺.

Разработан новый метод синтеза эффективного фотокаталитического материала ZnO-MgO, модифицированный метод Печини с использованием поливинилпирролидона и лимонной кислоты. Проведены комплексные исследования полученного материала, включающие в себя исследование фазового состава, адсорбционных, фотокаталитических и люминесцентных свойств. Было показано, что использование лимонной кислоты способствует вхождению магния в структуру ZnO.

Разработана методика детектирования температур до 500 °C с использованием наноразмерных люминофоров на основе YAG, синтезированного полимерно-солевым методом.

Было показано влияние добавки фторидного прекурсора в исходный раствор на ускорение кристаллизации в материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных низкотемпературным золь-гель методом.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, имеют прикладное и фундаментальное значение. Была разработана и оптимизирована методика синтеза полимерно-солевым методом люминесцентных нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния, а также синтеза нанокристаллических порошков ZnO-MgO модифицированным методом Печини. Было исследовано влияние введения ионов гадолиния в широких диапазонах концентраций на фазовый состав нанокристаллических порошков YAG.

Нанокристаллические порошки YAG со средним размером частиц 18-40 нм могут быть использованы в качестве люминофоров, сцинтилляторов, для создания волоконных усилителей, а также в качестве прекурсоров для спекания прозрачной керамики. Люминесцентные нанокристаллические порошки на основе $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ со средним размером частиц 30-40 нм имеют перспективы применения в качестве материала для магнитно-резонансной томографии, комбинированной с люминесцентной визуализацией живых тканей. Фотокаталитические материалы на основе оксида цинка могут быть использованы в системах очистки водных и воздушных сред.

В ходе работы также были разработаны светопоглощающие органо-неорганические композитные материалы на основе эпоксидной смолы, полиуретана и неорганических пигментов. Такие композиты могут быть использованы в качестве светоотражающих материалов в ИК области спектра, а также в качестве защитных покрытий для автомобилей.

Разработана конструкция оптоволоконного датчика температуры с использованием нанокристаллических порошков YAG. Такой датчик может быть использован в задачах, где необходима защита от электромагнитных помех.

Разработана золь-гель композиция системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Обработка такой композицией позволяет значительно улучшить механические свойства кварцевой керамики, применяющейся в качестве огнеупорного материала. Люминофор $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ может быть использован для коррекции спектра агротехнических источников света.

Методология и методы исследования:

В ходе работы были использованы следующие жидкостные методы синтеза наноматериалов: полимерно-солевой метод, модифицированный метод Печини, метод осаждения из раствора, золь-гель метод (гидролиз тетраэтилортосиликата). Полученные материалы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии; рентгенофлуоресцентной спектроскопии; методами спектроскопии диффузного отражения, люминесценции, времени жизни люминесценции, а также поглощения в видимой и инфракрасной области спектра; методом измерения микротвердости по Виккерсу и рентгенофазового анализа. Расчет среднего размера нанокристаллов осуществлялся по формуле Шеррера, а также методом Вильямсона-Холла. Адсорбционные и фотокаталитические свойства материалов исследовались спектрофотометрическим методом.

Положения, выносимые на защиту

1. Нанокристаллические порошки YAG и Gd_2O_3 , активированные ионами редкоземельных металлов и состоящие из нанокристаллов со средним размером 18-40 нм, могут быть синтезированы полимерно-солевым методом при температурах синтеза от 900 °С. Изменение содержания ПВП в исходном растворе и температуры синтеза позволяет варьировать средний размер нанокристаллов.

2. В порошках YAG , синтезированных полимерно-солевым методом, возможно изоморфное замещение ионами гадолиния до 40% ионов иттрия без существенного нарушения фазового состава материала. Такое замещение в порошках YAG:Yb^{3+} позволяет достичь уширения полосы люминесценции иттербия на 13%. Показана возможность синтеза метастабильной фазы гадолиний-алюминиевого граната при помощи полимерно-солевого метода.

3. Использование модифицированного метода Печини позволяет синтезировать нанокристаллический материал ZnO-MgO со средним размером частиц 20-30 нм, обладающий фотокаталитической активностью. Использование лимонной кислоты способствует внедрению ионов магния в структуру оксида цинка.

4. Материалы системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, активированные ионами марганца и полученные при помощи низкотемпературного золь-гель метода с использованием поливинилпирролидона, люминесцируют в синем и желто-красном спектральных диапазонах. Введение марганца, а также введение гидрофторида аммония в исходный раствор приводит к ускорению кристаллизации материала. Обработка кварцевой керамики золь-гель композицией системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, не содержащей Mn²⁺, позволяет повысить её прочность на изгиб на 23 %.

Степень достоверности и апробация полученных результатов:

Достоверность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, базируется на использовании стандартного оборудования, а также на использовании традиционных методов исследования.

По теме диссертационной работы опубликованы 15 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, из них 6 – в журналах, индексируемых в международных базах Scopus и WoS, а также зарегистрированы 2 патента. Результаты работы были представлены в 18 докладах на конференциях: Невская фотоника (Санкт-Петербург, 2023), XIII Научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Неделя науки» (Санкт-Петербург, 2021, 2023), Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2021, 2022, 2023), Научная конференция "Традиции и Инновации" (Санкт-Петербург, 2021, 2023), Конгресс молодых учёных (Санкт-Петербург, 2021, 2022, 2023), "Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства" (Санкт-Петербург, 2022), XV Международная научная конференция "Прикладная оптика-2022" (Санкт-Петербург, 2022), XIX Всероссийская

молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2020).

Часть работы выполнялась в рамках проектов РФФИ № 22-42-05002, РФФИ № 20-58-00054 (БРФФИ № Ф20Р-342).

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1 Основные принципы модификации свойств материалов

Наведение или устранение структурных дефектов, введение примесей и модификация морфологии поверхности материалов являются основными подходами, позволяющими модифицировать их свойства, тем самым расширяя область применения. Использование этих подходов позволяет разрабатывать новые материалы с заданными свойствами.

В работе [1] описывается синтез пористого композита Ag/ZnO, обладающего более высокой фотокаталитической активностью, чем коммерчески доступный диоксид титана. СЭМ-изображение поверхности композита представлено на Рисунке 1.1.

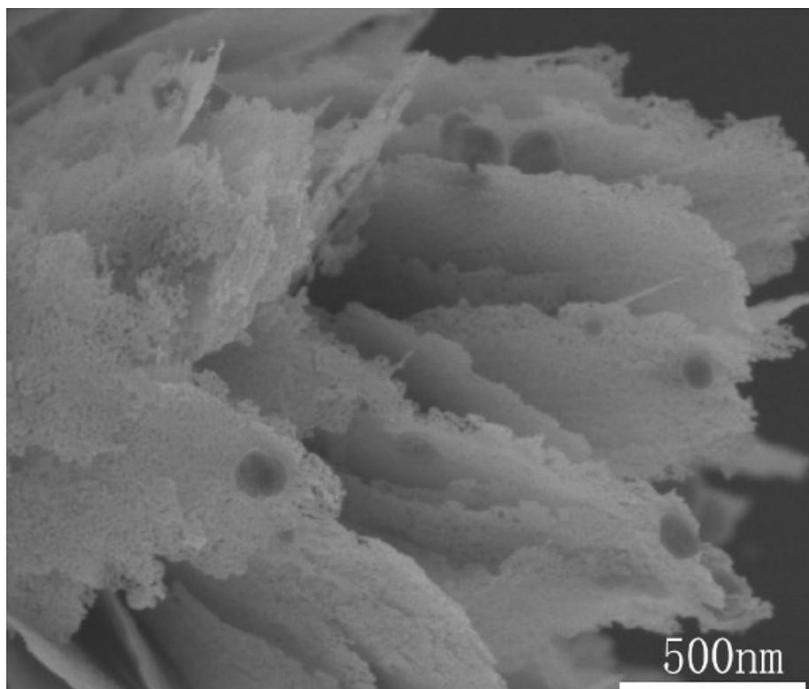


Рисунок 1.1 – Морфология поверхности пористого композита Ag/ZnO [1]

Сочетание подходов, описанных выше, позволяет эффективно изменять свойства материалов, в том числе модифицировать их спектры люминесценции и

повышать их фотокаталитическую активность. Например, мезопористый диоксид титана, легированный азотом, является более эффективным фотокатализатором, чем нелегированный TiO_2 , не имеющий пористой структуры [2]. На рисунке 1.2 представлены кривые фотокаталитического разложения микроцистина-LR с использованием TiO_2 и мезопористого $\text{TiO}_2\text{:N}$.

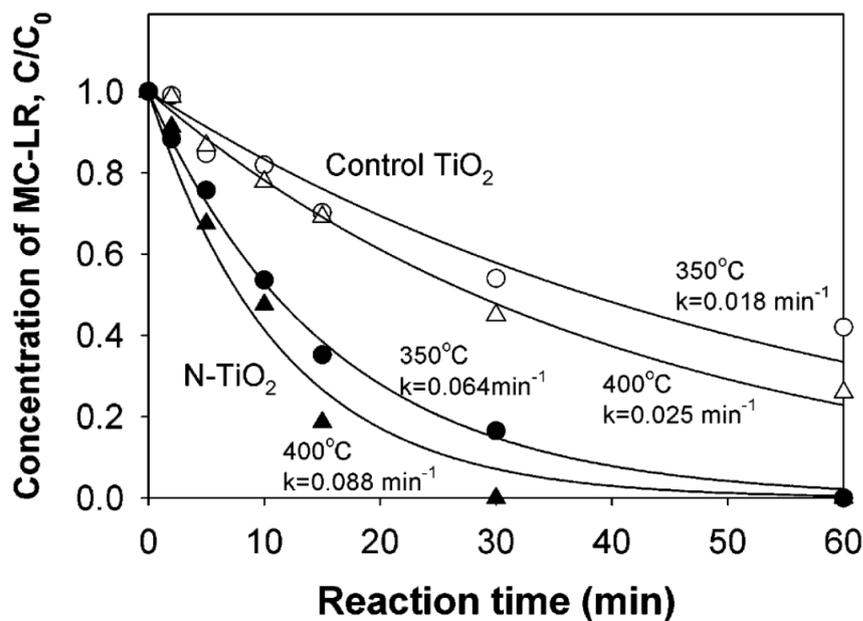


Рисунок 1.2 – Сравнение фотокаталитической активности TiO_2 и мезопористого $\text{TiO}_2\text{:N}$ [2]

В следующем разделе будут рассмотрены особенности применения вышеперечисленных способов модификации структуры и свойств в задачах создания новых оптических кристаллических материалов.

1.2 Модификация свойств оптических кристаллических материалов

Широко известно, что структурные дефекты являются причиной оптического пробоя прозрачных кристаллических материалов, и поэтому чаще всего дефекты являются нежелательными в нелинейных кристаллах [3-4], а также в кристаллических материалах, используемых для создания окон эксимерных лазеров [5] и в нанолитографии [6]. Тем не менее, в некоторых случаях намеренное

наведение структурных дефектов позволяет получить функциональные оптические материалы с новыми свойствами.

Наведение центров окраски в кристалле CaF_2 позволяет использовать этот материал в качестве голографической среды [7-8]. Изменение показателя преломления и коэффициента поглощения осуществляется за счёт миграции центров окраски под действием лазерного излучения, формирующего интерференционную картину.

Среди оптических кристаллических материалов особый интерес представляют кристаллы, обладающие люминесцентными свойствами. Такие материалы могут быть использованы в качестве сцинтилляторов, то есть сред, позволяющих преобразовывать рентгеновское, а также альфа- и гамма-излучение в видимый свет. Такие материалы находят своё применение в задачах дозиметрии. Введение ионов металлов позволяет улучшить характеристики сцинтилляторов. Например, введение ионов тербия в кристалл MgAl_2O_4 [9] или ионов иттербия в кристалл хлорида стронция [10] позволяет создать дополнительные люминесцентные центры, чувствительные к ионизирующему излучению.

В современной технике также широко используются лазерные кристаллы. К таким материалам относятся в том числе монокристаллы оксидов [11-13] или смешанных оксидов металлов [14-18], легированные ионами металлов, обладающими люминесцентными свойствами. В качестве люминесцентных легирующих добавок широко используются ионы лантаноидов. На Рисунке 1.3 представлены диаграммы энергетических уровней некоторых из них.

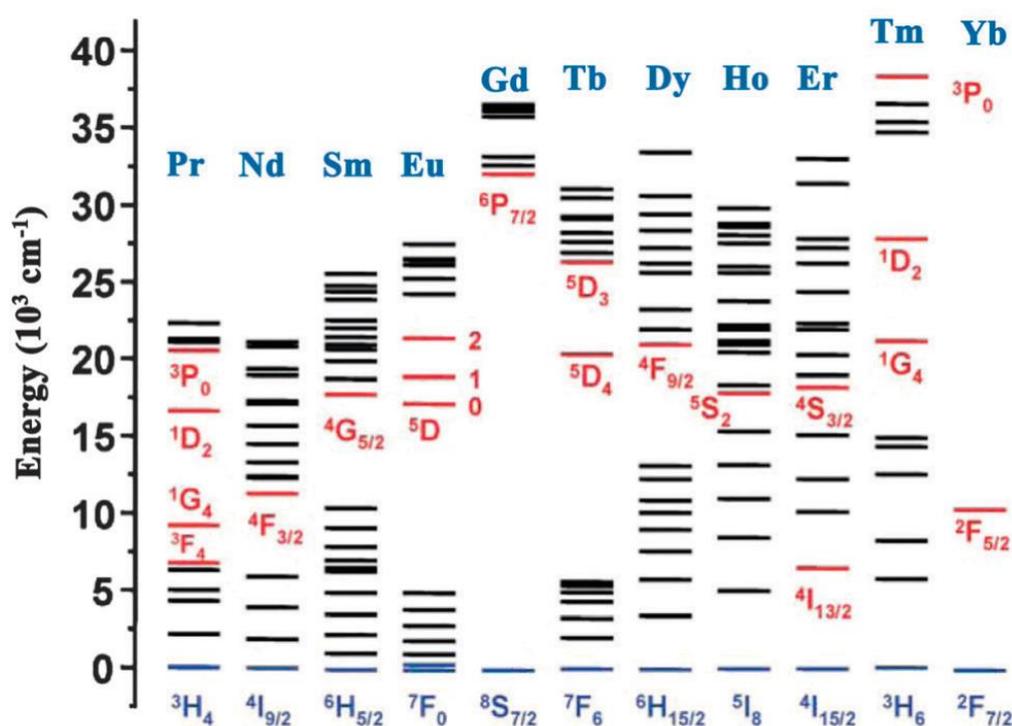


Рисунок 1.3 – Схемы энергетических уровней лантаноидов [19]

Синим цветом обозначены основные уровни, красным – уровни, с которых возможен излучательный электронный переход. Энергия излучаемого кванта света определяется разностью энергий этих уровней. Введение ионов лантаноидов позволяет получить люминесцентные материалы, охватывающие широкий спектральный диапазон: от видимого излучения до средней ИК области.

В качестве люминесцирующих добавок также широко используются ионы переходных металлов. Схема энергетических уровней ионов марганца существенно зависит от структуры их ближайшего окружения. Ионы Mn^{2+} в структуре кристаллических материалов могут находиться в октаэдрической (MnO_6) и в тетраэдрической координации (MnO_4) [20]. В первом случае ионы марганца люминесцируют в зеленой области спектра [21], во втором – в жёлто-красной [22]. Влияние силы кристаллического поля на положение энергетических уровней иона может быть проиллюстрировано диаграммой Танабе-Сугано. На Рисунке 1.4 представлена диаграмма Танабе-Сугано для ионов марганца [22-23]. Деформация кристаллической решетки при введении ионов марганца также может приводить к возникновению излучающих дефектных центров [24-25].

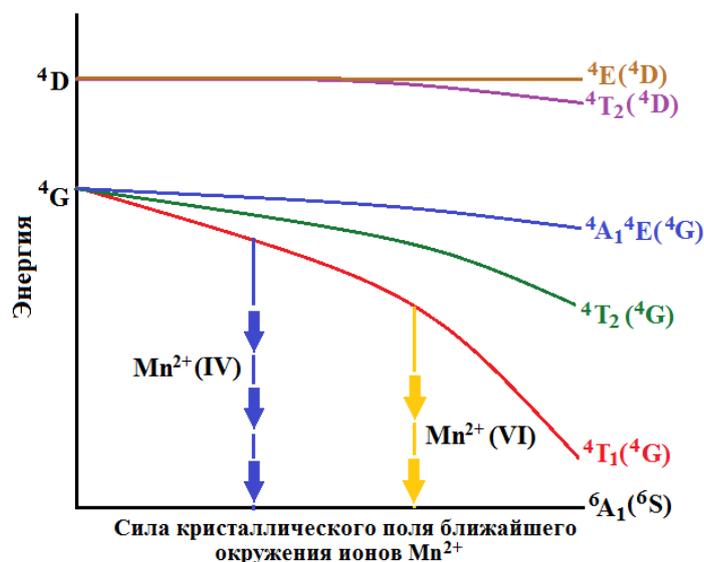


Рисунок 1.4 – Диаграмма Танабе-Сугано для ионов марганца [22-23]

Для лазерных кристаллов, помимо диапазона длин волн люминесценции и генерации, важной характеристикой является также ширина спектра генерируемого излучения. Широкий спектр люминесценции, а соответственно и диапазон спектра, в котором возможна лазерная генерация, необходим для создания перестраиваемых лазеров [26] и лазеров с ультракороткими импульсами [27].

Намеренное контролируемое разупорядочивание структуры позволяет получать функциональные кристаллические материалы, что представляет высокий интерес для различных сфер техники [28]. В настоящее время широкое распространение получают лазерные среды на основе разупорядоченных кристаллов [29-30], в которых ближайшее окружение люминесцентных центров отличается от одного центра к другому. Существуют различные семейства разупорядоченных лазерных кристаллов с общей структурой. Например, ABC_3O_7 – семейство кристаллических матриц, используемых для создания монокристаллических сред для лазеров с ультракороткими импульсами: $CaLaGa_3O_7$ [32], $SrLaGa_3O_7$, $SrGdGa_3O_7$, $BaLaGa_3O_7$ [33].

Такой эффект также может быть достигнут путём введения в структуру материала чужеродных ионов или путём частичного замещения ионов одного металла в составе кристалла ионами металла с близким ионным радиусом.

Введение ионов иттрия в структуру лазерного кристалла $\text{SrF}_2:\text{Nd}$ позволяет сконструировать лазер с длительностью импульса 332 фс [34]. Лазер на основе кристалла $\text{CaF}_2:\text{Nd},\text{Y}$ имеет ещё более короткую длительность импульса – 103 фс [35].

Среди лазерных монокристаллических материалов широкое распространение получил алюмоиттриевый гранат (АИГ, YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [36]. Этот материал обладает высокой прозрачностью в широком спектральном диапазоне, высокой теплопроводностью и химической стойкостью. Поскольку кристалл YAG имеет кубическую структуру, он является оптически изотропным. Ионы иттрия в структуре YAG имеют одинаковое ближайшее окружение, а ионы алюминия находятся или в октаэдрической, или в тетраэдрической координации (Рисунок 1.5). Ионы лантаноидов замещают Y^{3+} в структуре YAG [37]. Близость ионных радиусов иттрия и других редкоземельных элементов позволяет вводить в структуру YAG высокие концентрации лантаноидов.

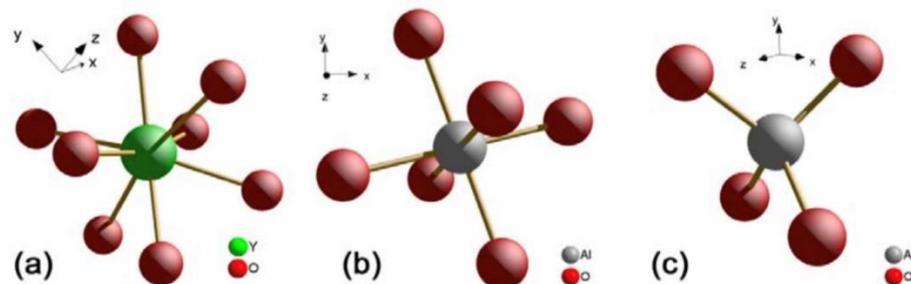


Рисунок 1.5 – Иттрий в додекаэдрической (а), алюминий в октаэдрической (b) и тетраэдрической (c) координации в структуре алюмоиттриевого граната [37]

При разработке новых лазерных сред со структурой граната ($\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$) применяется изоморфное замещение ионов кристаллической решетки ионами с близким радиусом. Например, возможно использование разупорядоченных сред на основе лютеций-алюминиевого граната с частичным замещением Lu^{3+} ионами иттрия [38-39], гадолиний-скандий-галлиевого граната с замещением ионов Gd^{3+} на Y^{3+} [40], алюмоиттриевого граната с частичным замещением иттрия на гадолиний [41] и алюминия на скандий [42]. Стоит отметить, что введение легирующего элемента в больших концентрациях также приводит к

разупорядочиванию структуры кристалла и уширению полосы люминесценции [43]. В работах [44-45] представлено исследование монокристаллов YAG с высокой степенью изоморфного замещения иттрия на эрбий и иттербий.

Выращивание монокристаллов является трудоёмким и энергозатратным процессом, основанным на термодинамических процессах, протекающих довольно медленно [46]. Скорость роста монокристаллов YAG составляет порядка 1 мм/ч [47-49], и на протяжении всего процесса необходимо поддержание высокой температуры. Поэтому для использования в качестве сцинтилляторов и люминофоров более целесообразно использовать поликристаллические материалы. Также прозрачные керамические среды могут быть использованы в качестве альтернативы лазерным монокристаллам [50].

1.3 Поликристаллические оптические материалы

К поликристаллическим оптическим материалам относятся прозрачные керамики, поликристаллические пленки и нанокристаллические порошки. Прозрачные керамики на основе Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 и других оксидов могут использоваться в качестве материалов для пропускающей оптики [46]. Использование легирующих добавок также позволяет модифицировать свойства таких материалов. Введение оксида иттрия приводит к образованию кислородных вакансий в структуре ZrO_2 , что приводит к повышению механической прочности керамики с сохранением её оптических свойств [51-52]. Введение люминесцирующих добавок позволяет получить лазерные керамики, разработка которых является перспективным направлением исследований в настоящее время, поскольку такие материалы представляют собой альтернативу монокристаллическим лазерным средам. Одним из преимуществ лазерных керамик перед монокристаллическими активными средами является возможность изготовления крупногабаритных элементов для лазеров высокой мощности.

Существуют фазы, выращивание которых в форме монокристалла невозможно, однако возможно получение керамического материала на их основе [50].

Одним из способов создания оптически прозрачных керамик, в том числе лазерных, является спекание нанокристаллических порошков [53-54]. На Рисунке 1.6 представлена фотография прозрачной лазерной керамики, полученной спеканием нанокристаллических порошков $Y_2O_3:Yb^{3+}$.

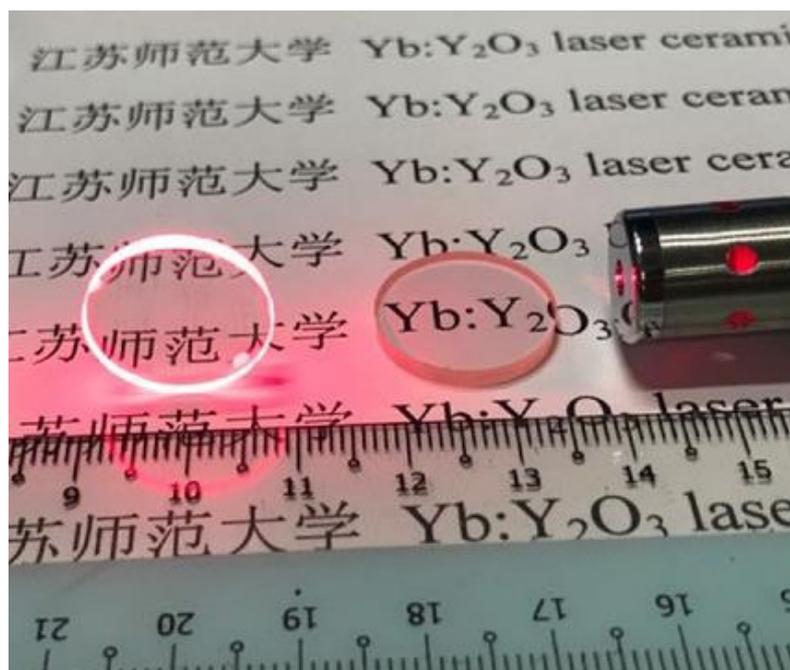


Рисунок 1.6 – Прозрачная лазерная керамика, полученная путём спекания нанокристаллических порошков [55]

Помимо применения в качестве прекурсоров для спекания оптически прозрачной керамики, нанокристаллические порошки, легированные люминесцирующими ионами, используются в качестве люминофоров [65-56] и сцинтилляторов [57-58]. Также возможно их введение в кварцевое волокно для создания волоконно-оптических усилителей [59]. Введение нанокристаллов в полимеры может применяться для создания высокопреломляющих сред [60]. Наравне с нанокристаллическими порошками в качестве люминофоров и сцинтилляторов применяются органо-неорганические композиты на их основе [61-63].

Особый интерес представляют нанокристаллические порошки алюмоиттриевого граната с добавлением различных активаторов [64-67]. Разупорядоченные функциональные среды на основе YAG могут быть получены путём частичного замещения ионов иттрия или алюминия ионами с близким ионным радиусом. Например, частичное замещение ионов алюминия ионами скандия позволяет сформировать парамагнитные центры в монокристалле YAG:Mo³⁺ [68]. Возникающее при этом расширение кристаллической решётки также повышает растворимость легирующих добавок, что было показано на примере ионов Nd³⁺ [69].

Значительное уширение полосы люминесценции ионов иттербия в матрице YAG достигается за счет замещения ионов Al³⁺ ионами Sc³⁺ [70-71] или ионов Y³⁺ ионами Gd³⁺ [72]. При введении ионов гадолиния эффект уширения полосы люминесценции выражен менее ярко, чем при введении ионов скандия, что позволяет осуществлять более тонкую подстройку спектра.

При создании люминофоров для белых светодиодов широко используется длинноволновый сдвиг полосы люминесценции YAG:Ce³⁺, возникающий при замещении ионов иттрия на Gd³⁺ [73-74]. Однако, материалы на основе YAG:Ce³⁺ с высокой степенью замещения ионов иттрия ионами гадолиния недостаточно изучены. В ходе синтеза подобных материалов возникают трудности, поскольку гадолиний-алюминиевый гранат (GAG, Gd₃Al₅O₁₂) является метастабильной кристаллической фазой и при высоких температурах переходит в алюминат гадолиния GdAlO₃ [75-76].

Синтез нанокристаллических порошков открывает широкие перспективы для создания новых фотоактивных материалов, поскольку позволяет создавать материалы с высокой удельной площадью поверхности, что является актуальным не только при синтезе порошков-прекурсоров для спекания прозрачной лазерной керамики, но также при разработке адсорбентов [77] и фотокатализаторов [78].

Фотокаталитические материалы применяются для очистки водных [79] и воздушных [80] сред. Такие материалы могут быть также использованы для фотокаталитического расщепления воды на водород и кислород [81].

На Рисунке 1.7 представлен механизм генерации активных форм кислорода фотокаталитическим материалом под действием УФ излучения.

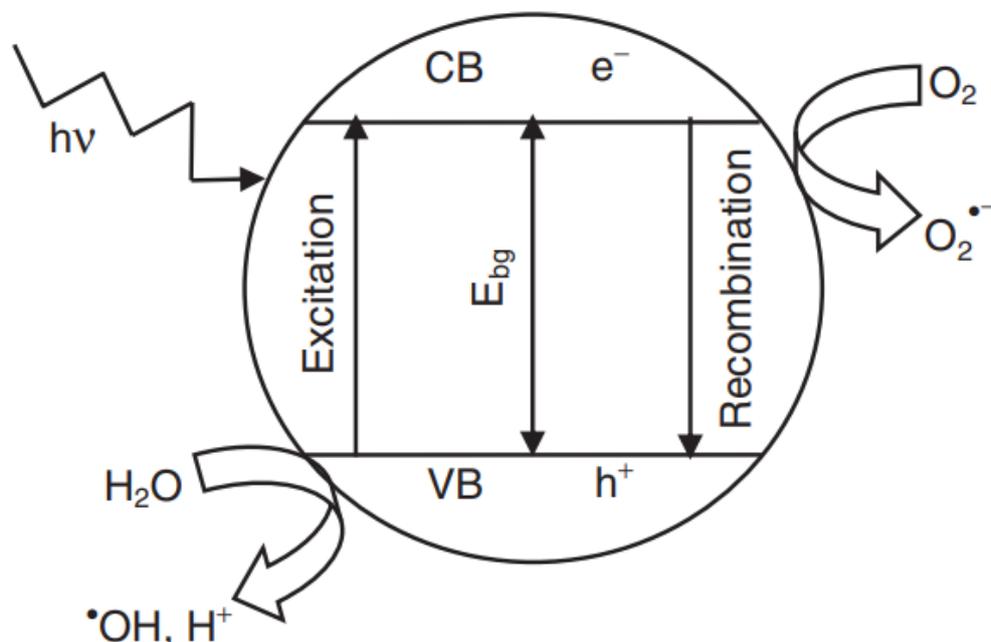


Рисунок 1.7 – Механизм фотокаталитической генерации активных форм кислорода [82]

При облучении материала излучением с энергией кванта, превышающей ширину запрещённой зоны, в процессе поглощения происходит переход электрона из валентной зоны в зону проводимости [83]. Электроны из зоны проводимости и дырки из валентной зоны мигрируют на поверхность и вступают в реакцию с молекулами H_2O и O_2 . Этот процесс сопровождается образованием активных форм кислорода [84].

Среди фотокаталитических материалов наибольшее распространение получили ZnO и TiO_2 , поскольку они обладают высокой химической и термической стойкостью. Кристаллической фазой TiO_2 с наиболее высокой фотокаталитической активностью является метастабильная фаза анатаза, при нагревании переходящая в рутил, высокое содержание которого, напротив, ингибирует фотокаталитические процессы. Одним из преимуществ ZnO перед TiO_2 является то, что наиболее высокой фотокаталитической активностью обладает его стабильная фаза, ZnO со структурой вюрцита [85].

Поскольку фотокаталитические процессы происходят на поверхности материала, одним из способов повышения эффективности фотокатализа является увеличение удельной площади поверхности материала, следовательно, при синтезе фотокаталитических нанокристаллических порошков решающую роль играет морфология поверхности. Известно, что введение легирующих добавок также оказывает влияние на морфологию поверхности фотокатализатора [86]. Введение легирующих добавок в структуру оксида цинка приводит к формированию дефектных центров и сдвигу поглощения материала в видимую часть спектра. Этот эффект позволяет синтезировать фотокатализаторы, возбуждение которых возможно излучением видимого диапазона спектра, источники которого являются более доступными, чем источники излучения УФ диапазона [87].

Свойства нанокристаллических порошков такие, как морфология поверхности, средний размер нанокристаллов и их агрегатов, существенно зависят от метода синтеза. В следующем разделе будут рассмотрены методы синтеза фотоактивных нанокристаллических материалов, включающих в себя люминесцентные и фотокаталитические порошки с наноразмерными частицами.

1.4 Методы синтеза фотоактивных нанокристаллических порошков

Существует множество различных методов получения нанокристаллических материалов. Такие материалы могут быть получены путем синтеза в газовой, жидкой или твердой фазе [88].

Среди методов синтеза из газовой фазы получили широкое распространение следующие методы: химическое осаждение из газовой фазы [89] и вакуумное напыление [90]. Этими методами могут быть синтезированы различные наноматериалы высокого качества, преимущественно покрытия. Тем не менее, технология получения таких материалов является достаточно сложной и требует использования дорогостоящего оборудования.

Реакция между высокодисперсными исходными компонентами в твердой фазе была одним из первых предложенных методов синтеза нанопорошков. Однако для повышения скорости реакции в твердой фазе необходимо использование высоких температур (порядка 1500 °С), что требует высоких затрат электроэнергии [91-92].

На Рисунке 1.8 представлены рентгеновские дифрактограммы нанокристаллического YAG, полученного путём реакции в твердой фазе между $\text{AlO}(\text{OH})$ и Y_2O_3 . Видно, что чистая фаза YAG образуется при температурах синтеза не менее 1500 °С. При более низких температурах в дифрактограммах наблюдаются интенсивные пики других фаз, содержащих иттрий и алюминий [93].

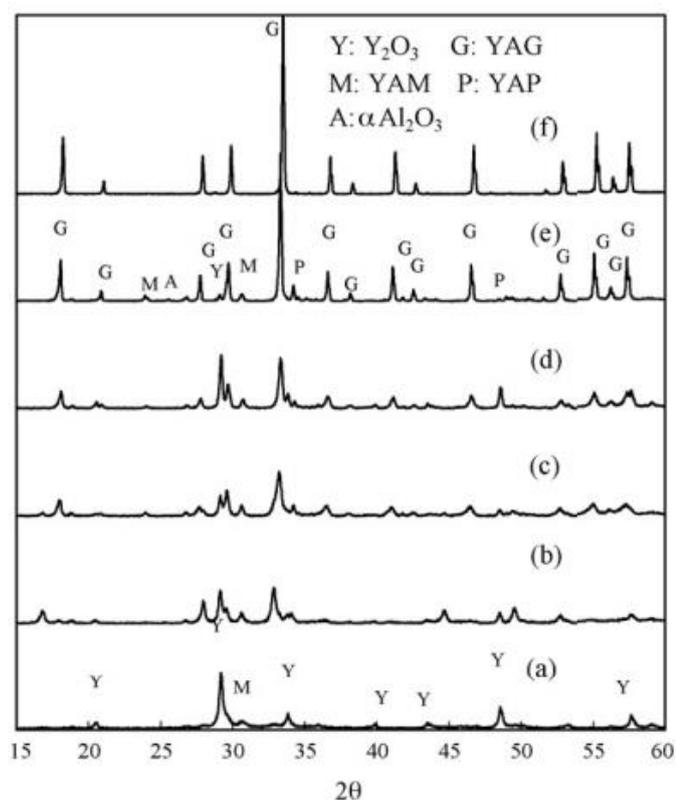


Рисунок 1.8 – Рентгеновские дифрактограммы алюмоиттриевого граната, полученного твердофазным методом синтеза при температурах (a) 900 °С, (b) 1000 °С, (c) 1100 °С, (d) 1200 °С, (e) 1300 °С, (f) 1400 °С, (g) 1500 °С [93]

Методы синтеза наноматериалов из жидкой фазы позволяют существенно понизить температуру синтеза. Такие методы также позволяют повысить однородность синтезируемого материала за счет более высокой однородности прекурсора по сравнению с твердофазными методами синтеза [94].

Существует гидротермальный метод синтеза нанокристаллических материалов. Метод основан на повышении растворимости прекурсоров при высоких давлениях. Синтез осуществляется в автоклаве при температурах, существенно более низких, чем при твердофазном синтезе (100-400 °С) [95-97]. Данный метод действительно позволяет значительно снизить температуру синтеза, однако это осуществляется за счет повышения давления до значений порядка 10 МПа.

Недостатком гидротермального метода синтеза также является высокий разброс по размерам частиц синтезируемого порошка. На Рисунке 1.9 представлено сравнение морфологии золь-гель композитных порошков ZnO/TiO₂ и TiO₂, полученных при помощи гидротермального синтеза [96]. Видно, что золь-гель метод позволяет получить нанокристаллические порошки с меньшим размером частиц, чем гидротермальный метод.

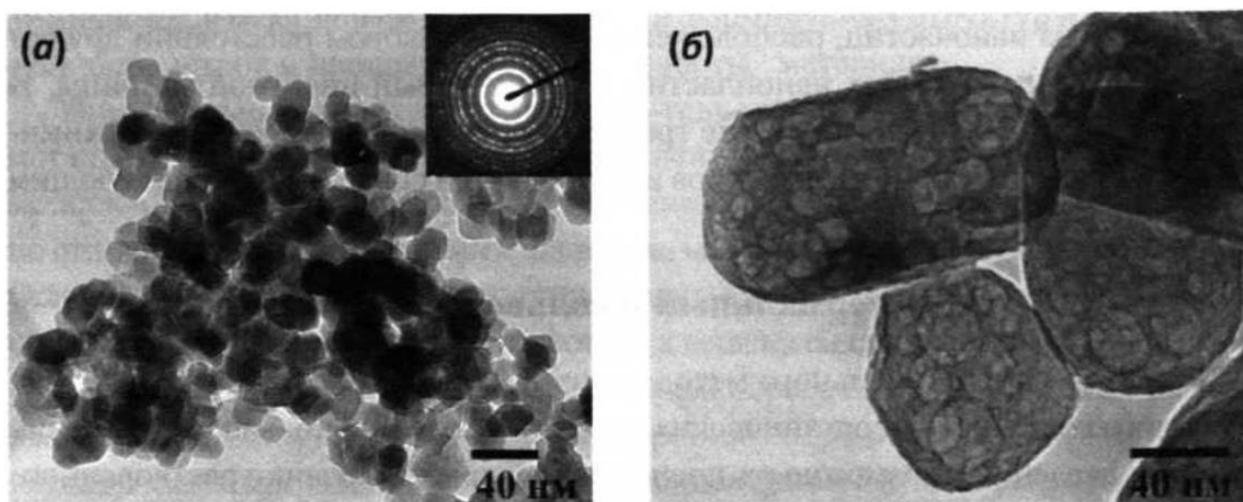


Рисунок 1.9 – Сравнение морфологии частиц порошка (а) ZnO/TiO₂, полученных при помощи процесса золь-гель, и порошков TiO₂ (б), полученного гидротермальным методом [96]

В работе [97] описан гидротермальный синтез нанопорошков алюмоиттриевого граната. Снижение температуры до 360 °С было достигнуто за счет повышения давления (20 МПа). На Рисунке 1.10 показана морфология частиц синтезированного порошка. Дополнительная термообработка при температуре

1000 °С в течение 2 ч позволяет существенно уменьшить разброс наночастиц по размерам.

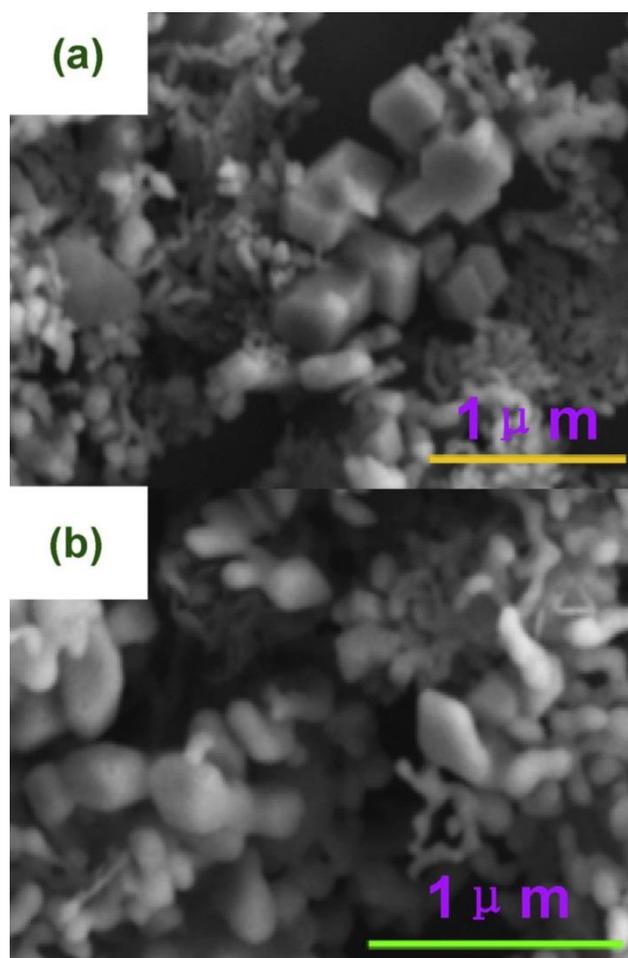


Рисунок 1.10 – СЭМ-изображения нанокристаллов алюмоиттриевого граната, синтезированных гидротермальным методом (а), тот же материал после дополнительной термической обработки [97]

Метод осаждения из раствора также относится к жидкостным методам синтеза. Он позволяет получить прекурсор синтеза алюмоиттриевого граната: однородную смесь гидроксидов алюминия и иттрия. В работе [98] описан синтез нанопорошков YAG методом осаждения из раствора. Данный метод заключается в химической реакции между солями алюминия и иттрия и раствором NH_4HCO_3 или NH_3 . После термообработки полученного прекурсора при 1000 °С были получены нанокристаллы алюмоиттриевого граната, не содержащего паразитных фаз, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Изображения морфологии

поверхности прекурсора и синтезированного порошка были получены методом сканирующей электронной микроскопии и представлены на Рисунке 1.11.

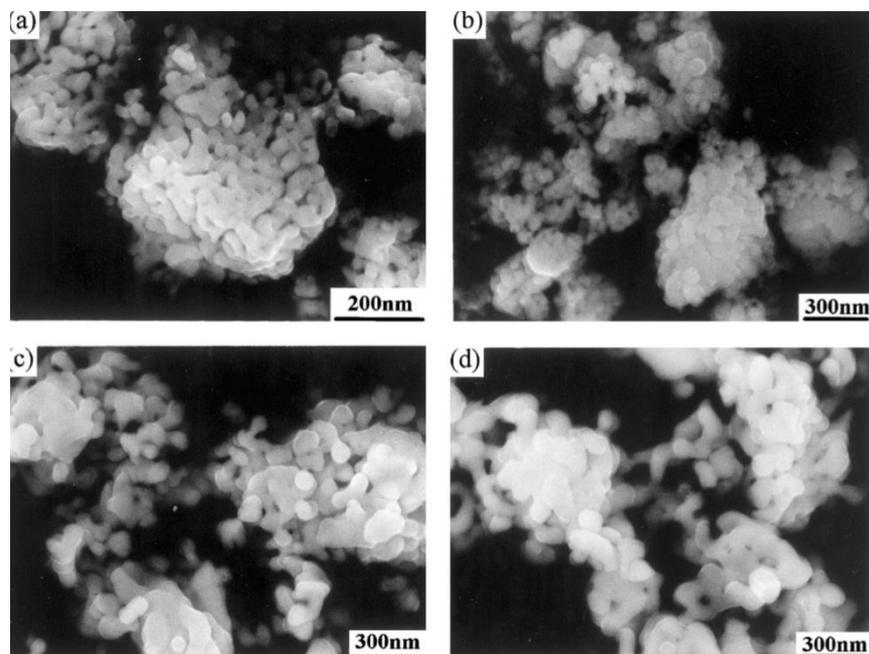


Рисунок 1.11 – СЭМ-изображения частиц прекурсора, осажденных из раствора при помощи NH_3 (a), СЭМ-изображения частиц YAG, синтезированного при 1000 (b), 1100 (c) и 1200 °C (d) [98]

Средний размер полученных наночастиц YAG, рассчитанный из рентгеновских дифрактограмм по формуле Шеррера, составляет порядка 60 нм.

Для синтеза нанокристаллических порошков YAG и ZnO также используется жидкостной золь-гель метод. Суть данного метода заключается в следующем: при помощи химической реакции в растворе получают золь, содержащий частицы синтезируемого материала или прекурсора, затем золь переходит в гель, из которого удаляют растворитель. Полученный гель подвергают термообработке. Преимуществами данного метода являются низкая температура синтеза и высокая чистота конечного продукта. Классический золь-гель метод предполагает использование в ходе синтеза металлоорганических соединений, срок хранения которых ограничен и которые являются дорогостоящими [99-100].

Золь-гель метод Печини предполагает использование в качестве прекурсоров синтеза соли металлов такие, как нитраты и цитраты, и может применяться для

получения нанокристаллических YAG и ZnO. Данный метод заключается в следующем. В раствор солей металлов и лимонной кислоты добавляют этиленгликоль, затем нагревают смесь до температуры порядка 110-150 °С. Полученный полимерный гель подвергают термообработке при температурах более 500 °С [101-102].

Наличие в твердом прекурсор органических соединений приводит к повышению дисперсности синтезируемого порошка в процессе термообработки. При высоких температурах органические соединения разлагаются с выделением газообразных продуктов таких, как оксиды углерода, азота и вода, что приводит к вспениванию твёрдого прекурсора. Выделяющиеся газы также препятствуют росту кристаллов образующихся оксидов, что позволяет сохранить их размеры в пределах 100 нм. Этот принцип применим как к методу Печини, основанному на термическом разложении полимерного геля, так и к методам сжигания органического топлива (combustion synthesis) [103]. Преимуществами таких методов являются их универсальность, экологичность и энергоэффективность.

В качестве топлива могут использоваться различные органические соединения, способные образовывать комплексы с ионами металлов, что необходимо для достижения высокой однородности прекурсора и конечного продукта. К таким веществам относятся соединения, имеющие в своём составе карбоксильные, гидроксильные и аминогруппы. Органическое топливо также должно быть способным выступать в роли восстановителя [104]. Примерами подобных соединений являются мочевины [105], аминокислоты [106], многоосновные кислоты [107-118] и гликоли [108]. Также существуют работы, в которых описан синтез нанокристаллических материалов с использованием топлива природного происхождения [109-110]. Наличие в составе твёрдого прекурсора окислителей существенно повышает эффективность процесса синтеза за счёт самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции, возникающей при нагревании до относительно невысоких температур. Поэтому в качестве металлсодержащих прекурсоров целесообразно использовать нитраты [104].

Методы сжигания органического топлива позволяют синтезировать кристаллические фазы, которые невозможно синтезировать другими методами. Малый средний размер кристаллических частиц, определяющий повышенную дефектность кристаллической структуры, также способствует стабилизации метастабильных фаз [104, 111].

Удельная площадь поверхности синтезируемого материала и её морфология существенно зависят от выбранного органического топлива, а также от мольного соотношения между окислителями и восстановителями [104, 112]. На Рисунке 1.12 показаны СЭМ-изображения частиц порошков манганита лантана, легированного стронцием (LSM), синтезированных с использованием различных видов органического топлива (мочевины и сахара) и с разными мольными соотношениями между нитратами металлов и органическим восстановителем. Видно, что морфология синтезированных порошков существенно различается.

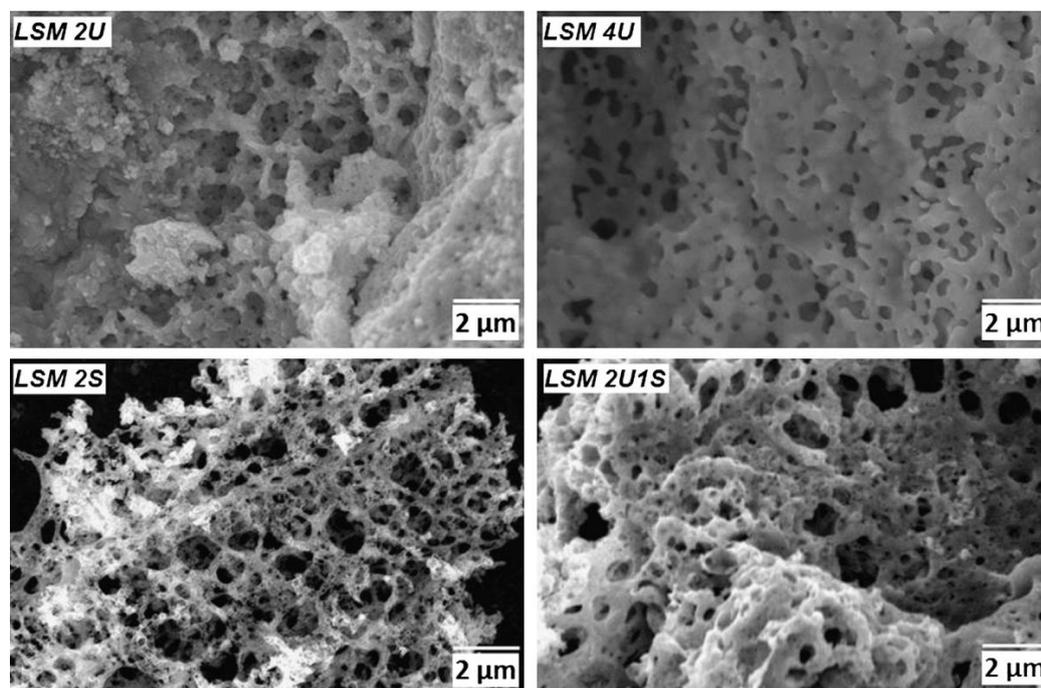


Рисунок 1.12 – Морфология частиц порошков LSM, синтезированных с использованием мочевины (левый и правый верхние рисунки), с использованием сахара (левый нижний рисунок), с использованием мочевины и сахара (правый нижний рисунок) [112]

Полимерно-солевой метод является одним из наиболее перспективных методов синтеза наноматериалов. Он сочетает в себе преимущества как методов сжигания органического топлива, так и золь-гель метода. В качестве прекурсоров используются неорганические соли металлов, а полимер играет роль стабилизатора и органического топлива (восстановителя). В полимерно-солевом методе могут использоваться водорастворимые органические полимеры: полиэтиленгликоль [113], полиакриловая кислота [114], поливиниловый спирт [115], поливинилпирролидон [116-117]. Органические полимеры способны образовывать комплексы с катионами металлов и демонстрируют высокую эффективность в ограничении роста нанокристаллов в ходе пиролиза [104]. Среди вышперечисленных соединений особый интерес представляет поливинилпирролидон (ПВП), поскольку он является недорогим и нетоксичным водорастворимым полимером [118-119], способным образовывать комплексы с металлами за счёт наличия амидной группы [120-121].

Полимерно-солевой метод с использованием ПВП показал свою эффективность в задаче синтеза анодного материала $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [122]. В работе [117] описан синтез нанокристаллического порошка $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ полимерно-солевым методом. Было показано, что использование ПВП позволяет снизить температуру синтеза нанокристаллического оксида гадолиния до 550°C с сохранением его люминесцентных свойств. От соотношения между окислителем (нитраты металлов) и восстановителем (ПВП) существенно зависят свойства фотокаталитических порошков на основе оксида цинка. При увеличении содержания ПВП в исходном растворе повышается эффективность генерации синглетного кислорода фотокатализатором [123].

Возможно использование в качестве стабилизатора смеси из нескольких органических соединений [102]. В некоторых случаях такой подход оказывается наиболее эффективным. Авторами [124] было показано, что катодный материал BSCF, синтезированный с использованием смеси полиэтиленгликоля и сахарозы, демонстрирует лучшие электрохимические свойства, чем материал, полученный с использованием в качестве топлива лишь одного из этих соединений.

Такой же подход, основанный на использовании двух стабилизаторов, может быть применён и к полимерно-солевому синтезу. Разновидность полимерно-солевого метода, основанная на использовании ПВП и лимонной кислоты (модифицированный метод Печини), сохраняет в себе также и черты золь-гель метода Печини.

1.5 Выводы по Главе 1

Поскольку свойства материалов существенно зависят от особенностей их структуры, актуальной задачей является разработка новых кристаллических функциональных, в том числе фотоактивных материалов, с модифицированной структурой. Подходы, позволяющие модифицировать структуру и свойства материалов, включают в себя контроль дефектов кристаллической структуры: уменьшение их концентрации или создание новых дефектов за счёт особенностей условий синтеза, а также введения легирующих элементов и изоморфного замещения ионов кристаллической решётки ионами с близкими радиусами. Вышеописанные подходы зачастую применяются при использовании классических методов синтеза кристаллических сред.

Низкотемпературные жидкостные методы представляют интерес в задаче синтеза новых материалов, поскольку они позволяют существенно уменьшить затраты энергии в процессе синтеза. Одним из наиболее привлекательных методов синтеза является полимерно-солевой метод, основанный на использовании поливинилпирролидона в качестве стабилизатора и органического топлива. Данный метод позволяет оказывать влияние на морфологию поверхности синтезируемого материала, что особенно актуально при создании новых фотокаталитических материалов, в которых удельная площадь поверхности играет ключевую роль. Этот параметр находится в тесной взаимосвязи со средним размером частиц – ключевой характеристикой нанокристаллических порошков-прекурсоров спекания оптически прозрачной керамики – и зависит от условий

синтеза. В случае полимерно-солевого метода ключевую роль играет концентрация полимера в исходном растворе.

Таким образом, актуальной темой исследований является разработка и применение новых подходов к модификации структуры фотоактивных нанокристаллических материалов, полученных при помощи низкотемпературных жидкостных методов синтеза.

ГЛАВА 2. Методика синтеза и исследования свойств фотоактивных оксидных материалов

2.1 Синтез фотоактивных оксидных материалов

В качестве прекурсоров синтеза нанокристаллических порошков алюмоиттриевого граната и оксида гадолиния были использованы следующие реактивы: иттрия (III) нитрат 6-водный (ХЧ), алюминия (III) нитрат 9-водный (ХЧ), гадолиния (III) нитрат 6-водный (ХЧ), иттербия (III) хлорид 6-водный (ХЧ), диспрозия (III) нитрат 5-водный (ХЧ), церия (III) нитрат 6-водный (ХЧ), поливинилпирролидон высокомолекулярный ($M_w \approx 1,3 \cdot 10^6$ г/моль) и деионизованная дистиллированная вода. Материалы были синтезированы полимерно-солевым методом.

Методика синтеза заключается в следующем. Массы нитратов металлов рассчитываются в соответствии со стехиометрическим соотношением, позволяющим получить конечный продукт состава $Y_3Al_5O_{12}:R^{3+}$ или $Gd_2O_3:R^{3+}$ с заданной концентрацией легирующей примеси R. Объем воды и масса ПВП были берутся исходя из следующего соотношения: 20 г поливинилпирролидона и 400 мл воды на 5 г конечного продукта. Такое соотношение позволяет ввести в раствор достаточное количество ПВП для повышения дисперсности и в то же время получить прозрачный и однородный раствор. Растворы тщательно перемешивают при помощи магнитной мешалки, затем высушивают при температуре 70°C в сушильном шкафу. Полученные полимерно-солевые композиции подвергают термообработке в муфельной печи при температурах от 900 до 1100 °C.

Фотокаталитические материалы на основе оксида цинка были синтезированы модифицированным методом Печини. В качестве прекурсоров были использованы следующие реактивы: цинка (II) нитрат 6-водный (ХЧ), магния (II) нитрат 6-водный (ХЧ), лимонная кислота безводная (ХЧ), поливинилпирролидон

высокомолекулярный ($M_w \approx 1,3 \cdot 10^6$ г/моль) и деионизованная дистиллированная вода.

Методика синтеза заключается в следующем. Нитраты цинка и магния, массы которых рассчитаны согласно стехиометрическому соотношению для получения 2,5 г конечного продукта, растворяют в 50 мл воды, лимонную кислоту (от 5 до 12,5 г) растворяют в 50 мл воды, поливинилпирролидон (5 г) растворяют в 100 мл воды. Затем раствор лимонной кислоты добавляют к раствору солей, перемешивают при помощи магнитной мешалки в течение 15 мин. К полученной смеси добавляют раствор поливинилпирролидона, затем смесь нагревают до 70 °С при интенсивном перемешивании в течение 2 ч. Полученный раствор высушивают в сушильном шкафу при температуре 70 °С и подвергают термообработке в электрической муфельной печи с вытяжкой при температуре 550 °С в течение 2 ч.

Для синтеза наночастиц сульфидов, использованных для изготовления оптических композитов в Главе 5, был использован метод осаждения из водных растворов [125]. В качестве прекурсоров были использованы водные растворы нитрата свинца, сульфата меди и сульфида натрия, а также высокомолекулярный поливинилпирролидон, играющий роль стабилизатора частиц.

Методика синтеза заключается в следующем. В водные растворы нитрата свинца и сульфата меди добавляют раствор поливинилпирролидона, затем медленно при перемешивании с помощью магнитной мешалки по каплям добавляют раствор сульфида натрия. Полученный осадок отделяют при помощи фильтрования, промывают дистиллированной водой и подвергают сушке при температуре 70 °С.

Синтезированные порошки сульфидов меди и свинца, а также коммерческий Fe_3O_4 вводили в эпоксидную смолу YD-128 (Kikdo Chemical Co., Ltd; Республика Корея). В качестве отвердителя были использованы джеффафин D-230 (Huntsman Corp., Бельгия) и отвердитель аминного типа ЭТАЛ-45. Полимеризация композитов осуществлялась при комнатной температуре в течение 24 ч.

В качестве прекурсоров синтеза золь-гель материалов системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ были использованы водные растворы нитратов магния и алюминия,

оксихлорида циркония, сульфата марганца, гидрофторида аммония и поливинилпирролидона; а также тетраэтилортосиликат (ТЭОС) и изопропиловый спирт. Синтез осуществлялся следующим образом. Реактивы смешивались в соответствии со стехиометрическими соотношениями, затем полученный золь выдерживался при комнатной температуре в течение 48 ч. После образования геля образцы высушивались при температуре 70 °С, затем подвергались термообработке при температурах 600-1150 °С.

2.2 Методика исследования структуры фотоактивных оксидных материалов

Анализ материалов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) осуществлялся на приборе STA 449F1 Jupiter (Netzsch).

Исследование ИК поглощения материалов осуществлялось с помощью фурье-спектрометра Bruker ALPHA с ATR-FTIR модулем, позволяющим исследовать ИК поглощение жидких и порошкообразных материалов в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В данном модуле излучение проходит не через образец, а падает на границу раздела двух сред (кристалла селенида цинка и исследуемого образца) под углом полного внутреннего отражения (ПВО). В исследуемом образце из-за эффекта НПВО возникает экспоненциально затухающая волна и часть энергии поглощается образцом. Величина энергии, поглощаемой образцом, зависит от силы, с которой он прижимается к кристаллу ZnSe. Поэтому метод ATR-FTIR не позволяет получить абсолютные значения оптической плотности и коэффициента поглощения, однако может быть использован для исследования положения полос поглощения в ИК области спектра.

СЭМ-изображения частиц синтезированных материалов были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 (Tescan Analytics), оборудованного приставкой, позволяющей проводить исследования методом

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. При помощи данного метода анализировался элементный состав синтезированных материалов.

Рентгенофазовый анализ производился с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Расчет средних размеров кристаллов осуществлялся по формуле Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos\chi}, \quad (2.1)$$

где L – средний размер нанокристаллов; λ – длина волны рентгеновского излучения; K – постоянная Шеррера, зависящая от формы частиц (0,9 для кубических кристаллов); B – ширина на полувысоте полосы на дифрактограмме; χ – угол Брэгга (угол дифракции) [126].

Измерение микротвердости по Виккерсу осуществлялось при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методике, описанной в работе [127]. Значение нагрузки составляло 0,05 кгс, продолжительность – 15 с. Значения микротвердости были получены по формуле:

$$H_V = 1,854 P/d^2, \quad (2.2)$$

где P – нагрузка на индентор, d – длина диагонали отпечатка индентора.

2.3 Методика исследования оптических свойств фотоактивных оксидных материалов

Спектры диффузного отражения были получены при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 900 с интегрирующей сферой. Спектры люминесценции в области спектра 200-800 нм регистрировались при помощи спектрофлуориметра Perkin Elmer FL6500. Спектры люминесценции в инфракрасной области спектра были получены с помощью установки, схема которой представлена на Рисунке 2.1.

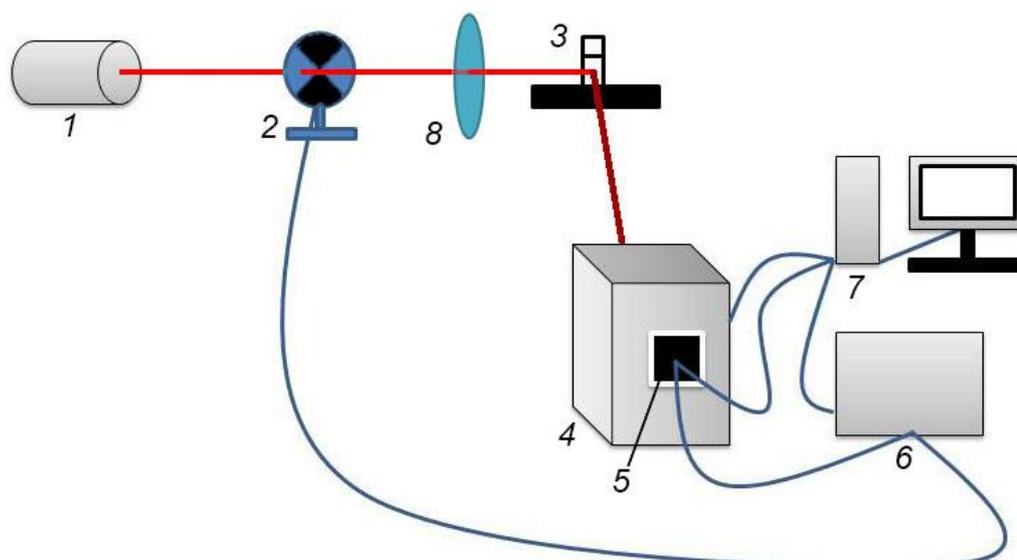


Рисунок 2.1 – Экспериментальная схема регистрации спектров люминесценции в ИК области спектра: 1 – лазер, 2 – модулятор, 3 – кювета с образцом, 4 – монохроматор, 5 – фотоприемник, 6 – блок управления фотоприемником, 7 – компьютер, 8 – линза

Принцип работы установки заключается в следующем. Модулированное излучение полупроводникового лазера ($\lambda_{\text{max}} = 975$ нм, $\nu_{\text{мод}} = 40$ Гц) попадает на кювету с образцом. Излучение люминесценции образца фокусируется на входной щели монохроматора. Излучение из выходной щели монохроматора попадает на фотоприемник, блок управления которым синхронизирован с модулятором. Управление монохроматором и фотоприемником осуществляется при помощи компьютера с установленным программным обеспечением, которое регистрирует зависимость интенсивности люминесценции от длины волны, выделяемой монохроматором.

Исследование времени жизни люминесценции порошков YAG:Ce^{3+} осуществлялось при помощи люминесцентного микроскопа MicroTime 100 system (PicoQuant, Германия) методом время-коррелированного счета фотонов при длине волны возбуждения 405 нм. Сигнал люминесценции регистрировался в диапазоне 430-780 нм. Аппроксимация кривых затухания люминесценции осуществлялась биэкспоненциальной функцией. Среднее время жизни люминесценции рассчитывалось по формуле:

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2), \quad (2.2)$$

где A – амплитуды каждой из компонент биэкспоненциальной функции, τ – времена жизни люминесценции [128].

Схема установки для исследования кинетики затухания люминесценции материалов, излучающих в инфракрасном диапазоне спектра представлена на Рисунке 2.2.

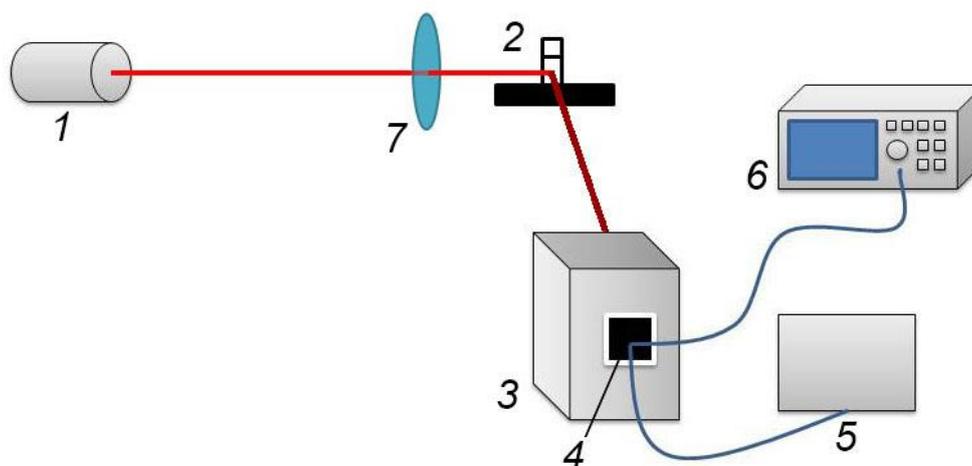


Рисунок 2.2 – Схема для исследование кинетики затухания люминесценции: 1 – лазер, 2 – кювета с образцом, 3 – монохроматор, 4 – фотоприемник, 5 – блок управления фотоприемником, 6 – осциллограф, 7 - линза

Излучение полупроводникового лазера с длиной волны излучения 975 нм, работающего в импульсном режиме ($\tau_{\text{имп}} \approx 80$ мкс), попадает на кювету с образцом. Излучение люминесценции фокусируется на входной щели монохроматора, выделяющего излучение с заданной длиной волны. Из выходной щели монохроматора излучение попадает на фотоприемник, подключенный к осциллографу, регистрирующему зависимость интенсивности люминесценции от времени при импульсном возбуждении ($\tau_{\text{имп}} \ll \tau_{\text{люм}}$, $\tau_{\text{имп}} \approx 80$ мкс, $\tau_{\text{люм}} \approx 1-2$ мс).

В установке для исследования температурной чувствительности люминесцентного волоконно-оптического датчика температуры использовалась галогенная лампа 64623 HLX (OSRAM), излучающая в диапазоне 200–1000 нм.

Излучение галогенной лампы фокусировалось линзой на входную щель монохроматора МДР-23 (ЛОМО), выделяющего область спектра шириной 10 нм для возбуждения люминесценции соответствующего нанолуминофора. Излучение с выхода монохроматора, прошедшее механический прерыватель с частотой 50 Гц, фокусировалось на фотоприемник. При исследовании датчика на основе люминофора YAG:Yb³⁺ использовался германиевый фотодиод, максимальная чувствительность которого находится в диапазоне 900–1300 нм.

2.4 Методика исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств оксидных материалов

Исследование фотолиза красителя, адсорбции красителя синтезированными материалами и их фотокаталитической активности осуществлялось путем измерения концентрации красителя через определенные промежутки времени. При исследовании фотолиза красителя кварцевая кювета толщиной 1 см с 3 мл раствора красителя облучалась ртутной лампой. Для исследования адсорбционных свойств 20 мг исследуемого порошка помещались в кювету с 3 мл раствора без облучения, для исследования фотокаталитической активности кювета с раствором красителя и порошком облучалась ртутной лампой. Во всех экспериментах использовался водный раствор красителя Chicago Sky Blue концентрацией 9 г/л.

Измерение концентрации осуществлялось спектрофотометрическим методом. Спектры поглощения были получены при помощи спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS. Расчет концентрации красителя осуществлялся по формуле:

$$C = \frac{D}{\alpha l}, \quad (2.3)$$

где C – концентрация (моль/л), l – толщина кюветы (см), α – коэффициент молярной экстинкции ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), D – оптическая плотность на длине волны 612 нм. Коэффициент молярной экстинкции красителя был определён экспериментально.

ГЛАВА 3. Синтез люминесцентных оксидных материалов полимерно-солевым методом и исследование их структуры и свойств

В данной главе рассматриваются оксидные материалы, синтезированные при помощи жидкостных методов и модифицированные путём частичного замещения ионов кристаллической решетки ионами лантаноидов или переходных металлов. Введение таких ионов, как Ce^{3+} , Yb^{3+} , V^{3+} в низких концентрациях для получения люминесцентных материалов возможно без существенного изменения структуры кристаллической решетки. Изоморфное замещение ионов кристаллической решетки на ионы с близким ионным радиусом в высоких концентрациях рассматривается как способ модификации структуры материала и его спектрально-люминесцентных свойств. Например, в структуре алюмоиттриевого граната возможно частичное замещение ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} [129], а ионов Al^{3+} ионами Sc^{3+} [130].

Материалы были синтезированы полимерно-солевым методом [131] с использованием поливинилпирролидона (ПВП) в качестве стабилизатора и диспергирующего агента. Известно, что изменение концентрации ПВП в исходных растворах также оказывает влияние на структуру и свойства материалов [123], в частности на средний размер нанокристаллов в фотоактивных оксидных материалах. В данной главе предлагается одновременное использование двух подходов для модификации структуры и свойств нанокристаллических материалов, а именно путем создания дефектной структуры при помощи введения ионов в кристаллическую решетку и использования низкотемпературного полимерно-солевого метода с изменением параметров синтеза таких, как концентрация поливинилпирролидона и температура термообработки.

3.1 Нанокристаллические порошки YAG, активированные ионами иттербия

Нанокристаллические порошки YAG:Yb³⁺ были получены путём термообработки органо-неорганических композитов, содержащих ПВП и нитраты алюминия и иттрия, а также сульфат иттербия. Требуемые массы нитратов были определены согласно стехиометрическим соотношениям для получения конечного продукта состава Y₃Al₅O₁₂ с заданным содержанием иттербия. Водные растворы ПВП и солей подвергались сушке при температуре 70 °С, затем термообработке в электрической муфельной печи с вытяжкой при температуре 900-1100 °С [132-133]. Составы исходных растворов и температуры синтеза представлены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав и температуры синтеза нанокристаллических порошков YAG:Yb³⁺

№ образца	Содержание ПВП, г*	Химический состав, масс. %		Температура синтеза, °С
		Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Yb	
1	20	99	1	900
2	20	99	1	1000
3	20	99	1	1100
4	0	99	1	1000
5	10	99	1	1000
6	30	99	1	1000
7	20	98	2	1000
8	20	97,1	2,9	1000
9	20	96,2	3,8	1000

* В пересчёте на 400 мл исходного раствора (5 г конечного продукта)

3.1.1 Влияние ПВП и иттербия на структурные свойства нанокристаллического YAG:Yb^{3+}

Метод ИК спектроскопии позволяет сделать выводы об изменении структуры материала при введении в него различных добавок. Полосы поглощения алюмоиттриевого граната преимущественно лежат в области малых волновых чисел 400-1000 см^{-1} [134]. На Рисунке 3.1а представлены спектры ИК поглощения образцов нанокристаллического YAG с различным содержанием иттербия, на Рисунке 3.1б – с различным содержанием ПВП в исходном растворе.

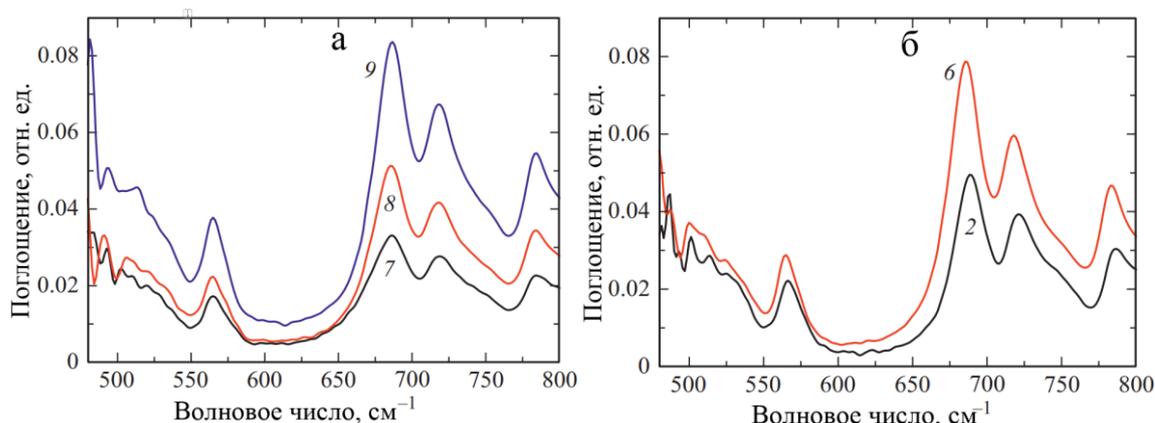


Рисунок 3.1 – Спектры ИК поглощения нанокристаллических порошков АИГ:Yb: а) образцы 7 (2 масс.% Yb), 8 (2,9 масс. % Yb), 9 (3,8 масс. % Yb); б) образцы 2 (1 масс. % Yb) и 6 (1 масс. % Yb, повышенное содержание ПВП)

В спектрах наблюдаются полосы с максимумами около 690, 722 и 787 см^{-1} . Эти полосы поглощения соответствуют колебаниям связей Al-O в тетраэдрических структурных элементах (AlO_4), также наблюдается полоса с максимумом 566 см^{-1} , соответствующая колебаниям Al-O в октаэдрических структурных элементах (AlO_6) [135]. Полосы колебаний Y-O не наблюдаются, так как они находятся в более длинноволновой области спектра (менее 500 см^{-1}), выходящей за пределы рабочего диапазона спектрометра.

Замещение иттрия ионами других редкоземельных элементов может приводить к изменениям частот колебаний связей Al-O [136]. Однако, в полученных спектрах никаких сдвигов полос не наблюдается, что может быть связано с относительно низкой концентрацией иттербия в синтезированных образцах порошков YAG. Увеличение концентрации ПВП в исходном растворе также не приводит к изменениям в спектрах ИК поглощения, что обусловлено низкой температурой разложения ПВП [137] по сравнению с диапазоном температур, в котором начинается формирование кристаллического YAG [138].

Для исследования фазового состава материалов использовался метод рентгеновской дифракции. На рисунке 3.2 представлены рентгеновские дифрактограммы нанокристаллических порошков YAG:Yb³⁺, синтезированных при 900, 1000 и 1100 °С, а также образца синтезированного без использования ПВП.

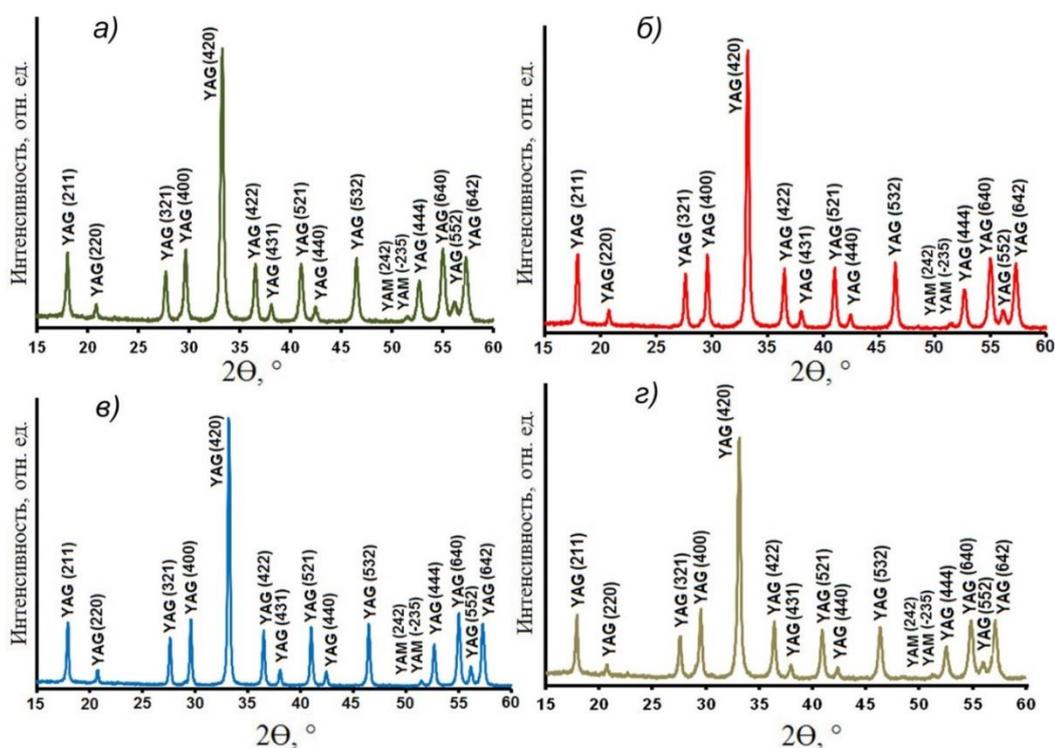


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных при различных температурах, а также образца, синтезированного без использования ПВП: а) образец 1 ($T_{\text{синт}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$); б) образец 2 ($T_{\text{синт}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$); в) образец 3 ($T_{\text{синт}} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$); образец 4 ($T_{\text{синт}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, без ПВП)

На дифрактограммах наблюдаются пики, соответствующие кубической фазе YAG [133]. Соотношение интенсивностей пиков близко к стандартному (JCPDS 33-40). Гало, соответствующее аморфной фазе, не наблюдается ни в одной из дифрактограмм. Таким образом, синтезированные материалы обладают высокой кристалличностью при температурах синтеза от 900 °С, при этом изменение температуры термообработки в пределах 900-1100 °С не приводит к изменению фазового состава порошков. Однако в дифрактограммах наблюдаются пики слабой интенсивности, соответствующие моноклинной фазе YAM ($Y_4Al_2O_9$, JCPDS 78-2429). Образование промежуточных фаз системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ происходит довольно часто при низкотемпературном синтезе [134-139].

Рассчитанные из рентгеновских дифрактограмм характеристики структуры синтезированных материалов представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Структурные характеристики порошков YAG:Yb³⁺

Образец	Постоянная решётки, Å	Объем кристаллической ячейки, Å ³	Средний размер кристаллов, нм (формула Шеррера)	Средний размер кристаллов, нм (метод Вильямсона-Холла)
1 (900 °С)	12,0247	1738,71	18,9	27,5
2 (1000 °С)	12,0320	1741,86	22,7	29,6
3 (1100 °С)	12,0385	1744,70	30,9	34,2
4 (без ПВП, 1000 °С)	12,0581	1753,21	34,51	34,2
7 (2 масс.% Yb)	12,0597	1753,90	31,26	33,5
Монокристалл (по данным [140])	12,002	1728,86	-	-

Результаты расчетов среднего размера кристаллов по формуле Шеррера и методом Вильямсона-Холла различаются, однако общая тенденция сохраняется. С

увеличением температуры синтеза, увеличивается и средний размер нанокристаллов. Введение ПВП в исходный раствор (образцы 2 и 4) приводит к значительному уменьшению среднего размера нанокристаллов (более 30%), что связано с образованием большого объема газообразных продуктов реакции при термическом разложении поливинилпирролидона.

Поскольку ионный радиус иттербия (1,13 Å) меньше ионного радиуса иттрия (1,16 Å), ожидается, что введение ионов Yb^{3+} будет приводить к уменьшению постоянной и, соответственно, объема кристаллической решетки [141]. Однако, в ходе исследования был получен противоположный результат. Рассчитанные значения постоянной решетки превышают значения, полученные для монокристалла YAG [140]. Наблюдаемый эффект может быть связан с малым размером, и, следовательно, высокой дефектностью нанокристаллов, что может являться следствием относительно низкой температуры синтеза.

На рисунке 3.3 представлены СЭМ-изображения частиц порошков, синтезированных с использованием ПВП (образец 2) и без использования ПВП (образец 4).

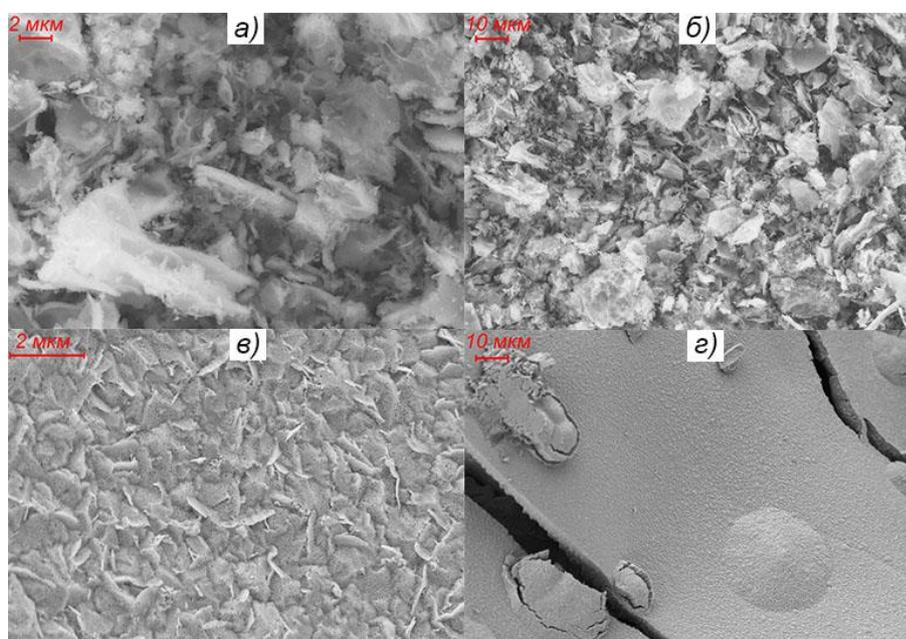


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения частиц порошков, синтезированных с использованием ПВП (а, б) и без использования ПВП (в, г)

Поливинилпирролидон оказывает существенное влияние на морфологию частиц порошков. Меньший размер агрегатов наночастиц при синтезе с применением ПВП также обусловлен выделением большого объема газов при разложении полимера. ПВП оказывает влияние и на внешний вид образцов. Образец, синтезированный без применения полимера, представляет собой пористую массу желтоватого цвета (Рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Внешний вид образца, синтезированного без использования ПВП (а), и образца, синтезированного с использованием ПВП (б)

3.1.2 Влияние ПВП и иттербия на люминесцентные свойства нанокристаллического $YAG:Yb^{3+}$

Монокристаллы и керамики $YAG:Yb^{3+}$ являются перспективными материалами для создания мощных высокоэффективных лазеров [142-143]. Нанокристаллические порошки YAG могут быть использованы в качестве прекурсоров для спекания прозрачной лазерной керамики. Помимо среднего

размера нанокристаллов, решающим фактором для практического применения таких материалов являются их люминесцентные свойства.

На Рисунке 3.5 представлены спектры люминесценции нанокристаллических порошков YAG:Yb^{3+} , синтезированных при различных температурах (900, 1000 и 1100 °С). Возбуждение люминесценции осуществлялось при помощи диодного лазера с $\lambda_{\text{max}} = 975$ нм. Для удобства сравнения спектров интенсивность люминесценции была нормирована на максимальное значение.

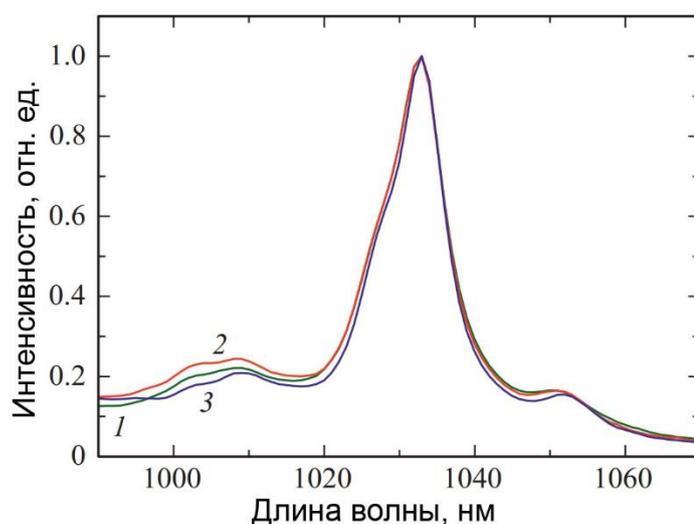


Рисунок 3.5 – Спектры люминесценции порошков YAG:Yb^{3+} , синтезированных при температурах 900 (образец 1), 1000 (образец 2) и 1100 °С (образец 3) [133]

В спектрах люминесценции наблюдаются полосы, соответствующие электронному переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ($\lambda_{\text{max}} = 1015; 1035$ и 1050 нм). Форма полученных спектров характерна для люминесценции ионов иттербия в матрице YAG [141, 144]. Различий в форме спектра при изменении температуры синтеза не наблюдается, следовательно можно сделать вывод, что термообработка не оказывает влияния на ближайшее окружение ионов иттербия.

На Рисунке 3.6 показаны кривые затухания люминесценции порошков YAG:Yb^{3+} , синтезированных при различных температурах (длина волны возбуждения 975 нм).

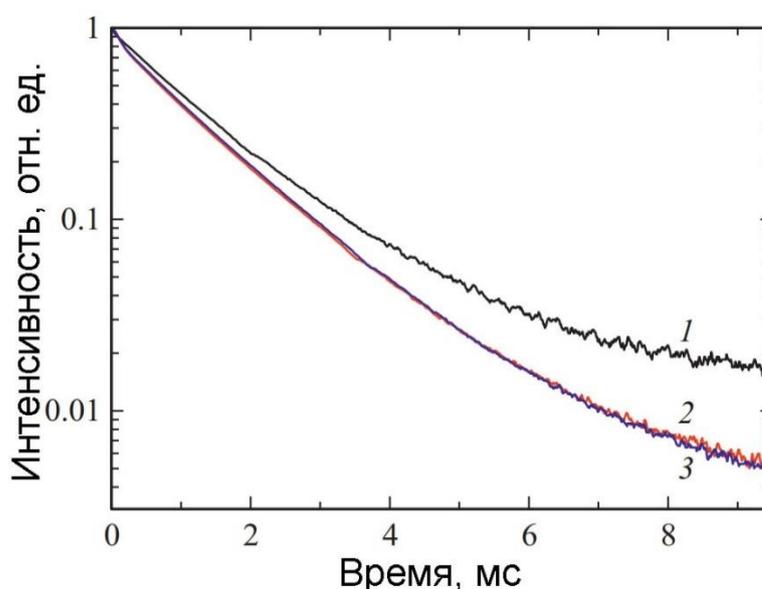


Рисунок 3.6 – Кривые затухания люминесценции порошков YAG:Yb³⁺, синтезированных при температурах 900 (образец 1), 1000 (образец 2) и 1100 °C (образец 3) [133]

Форма кривых затухания люминесценции образцов, синтезированных при температурах более 1000 °C, близка к экспоненциальной. Это обусловлено наличием в кристаллической структуре лишь одного типа люминесцентных центров. Ионы иттербия замещают в структуре YAG ионы иттрия, которые находятся только в додекаэдрической координации в отличие от ионов Al³⁺, для которых свойственны два типа координации: тетраэдрическая и октаэдрическая. Форма кривой затухания образца, синтезированного при температуре 900 °C, отклоняется от экспоненциальной, что может быть связано с его повышенной дефектностью в связи с низкой температурой синтеза.

Значения времени жизни люминесценции, полученные путём аппроксимации кривых экспоненциальной функцией, представлены в Таблице 3.3. Кривая затухания люминесценции образца 1 была аппроксимирована суммой двух экспоненциальных функций, для данного образца в таблице представлено усредненное значение времени жизни люминесценции.

Таблица 3.3 – Времена жизни люминесценции в порошках YAG:Yb³⁺

Образец	Время жизни люминесценции, мс
1	1,95 (среднее)
2	1,86
3	1,89
4	1,41
5	1,62
6	1,84
7	1,67
8	1,51
9	1,38

Рассчитанные из кривых затухания люминесценции времена жизни превышают значения, полученные для лазерной керамики YAG:Yb³⁺ [142, 145-146]. Увеличение концентрации иттербия приводит к заметному уменьшению времени жизни люминесценции в синтезированных порошках. Однако для люминесцентных материалов на основе YAG:Yb³⁺ не характерно явление концентрационного тушения люминесценции [142, 145]. Уменьшение времени жизни при увеличении концентрации легирующего элемента может быть связано с неполным формированием центров люминесценции. Причиной этого может быть низкая температура синтеза и его небольшая продолжительность (2 ч).

На Рисунке 3.7 представлена зависимость времени жизни люминесценции от концентрации иттербия. Зависимость носит линейный характер [132].

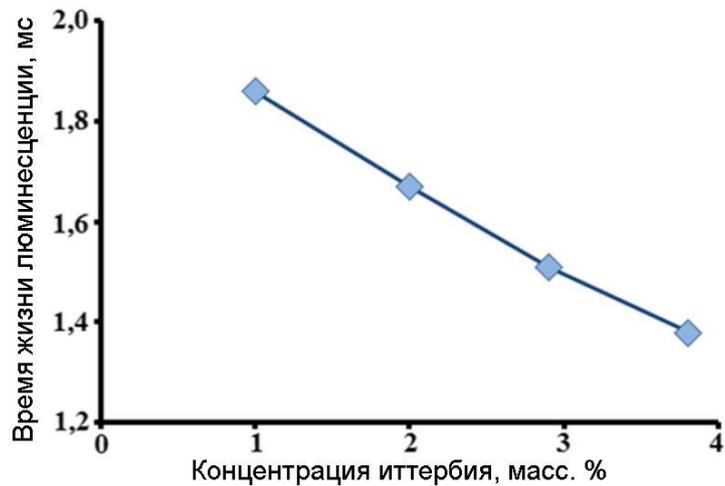


Рисунок 3.7 – Зависимость времени жизни люминесценции ионов иттербия в нанокристаллических порошках YAG от концентрации Yb^{3+} [132]

Одним из преимуществ иттербий-содержащих материалов является возможность возбуждения антистоксовой люминесценции [147], что позволяет осуществлять оптическое охлаждение лазерных материалов: монокристаллов, стёкол и керамик [148-149]. Таким образом, наличие антистоксовой люминесценции является одной из важных характеристик порошков, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров при спекании прозрачной лазерной керамики с возможностью оптического охлаждения.

На Рисунке 3.8 представлен спектр антистоксовой люминесценции одного из образцов (№8; 2,9 масс. % Yb). Возбуждение люминесценции осуществлялось при помощи лазера с длиной волны 1030 нм и мощностью 10 Вт.

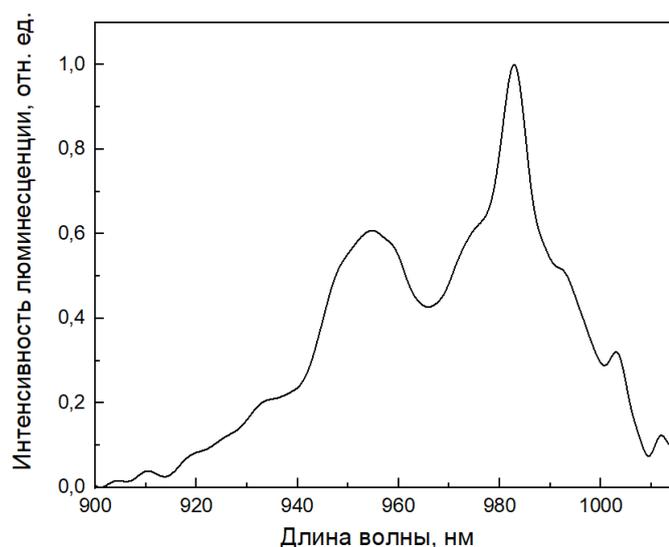


Рисунок 3.8 – Спектр антистоксовой люминесценции нанокристаллического порошка YAG:Yb³⁺ (образец 8)

В спектрах антистоксовой люминесценции наблюдаются ярко выраженные полосы излучения с максимумами около 955, 975, 985 и 1005 нм.

Таким образом, введение поливинилпирролидона в исходный раствор и варьирование его концентрации не оказывает влияния на люминесцентные свойства и фазовый состав материала. Контроль концентрации ПВП и изменение температуры синтеза можно рассматривать как способ модификации структуры и морфологии синтезируемого материала. Увеличение концентрации ПВП позволяет уменьшать средний размер нанокристаллов и их агрегатов, повышение температуры синтеза приводит к увеличению средних размеров нанокристаллов, что может быть обусловлено их дальнейшим ростом. Ионы иттербия практически полностью встраиваются в структуру материала при температуре синтеза от 1000 °С, тем не менее при увеличении его концентрации наблюдается уменьшение времени жизни люминесценции.

3.2 Нанокристаллические композиты YAG:Yb³⁺/SiO₂

Для улучшения характеристик лазерных керамик таких, как прозрачность и плотность, широко используются различные добавки, например, SiO₂ [150].

Диоксид кремния вводится в керамику в форме мелкодисперсного порошка или в виде геля, полученного путём гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). Подход с использованием ТЭОС позволяет получить более качественную керамику, чем использование мелкодисперсного диоксида кремния, поскольку гель распределяется в структуре материала более равномерно [151]. В ходе термообработки происходит разложение ТЭОС и формирование диоксида кремния на границах зёрен и в порах керамики [152].

Исследованные в предыдущем разделе порошки YAG:Yb^{3+} имеют перспективы применения в качестве прекурсоров для спекания лазерной керамики, поэтому представляет интерес изготовление нанокристаллических композитов $\text{YAG:Yb}^{3+}/\text{SiO}_2$, в которые диоксид кремния введен в форме геля.

Золь SiO_2 был приготовлен путем смешивания 55 г ТЭОС, 155 г пропанола-2, 105 г дистиллированной воды и 15 г водного раствора уксусной кислоты (70 масс. %). Приготовленная смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 4 дней до образования малых частиц SiO_2 в ходе гидролиза ТЭОС. 1 г синтезированного порошка YAG:Yb^{3+} (образец 8, см. Раздел 3.1) был обработан 10 мл полученного золя. После высушивания при комнатной температуре образец был подвергнут термообработке при температуре 600 °С в течение 2 ч.

На рисунке 3.9 представлены рентгеновские дифрактограммы образца 8, подвергнутого дополнительной термообработке до обработки золем и без обработки.

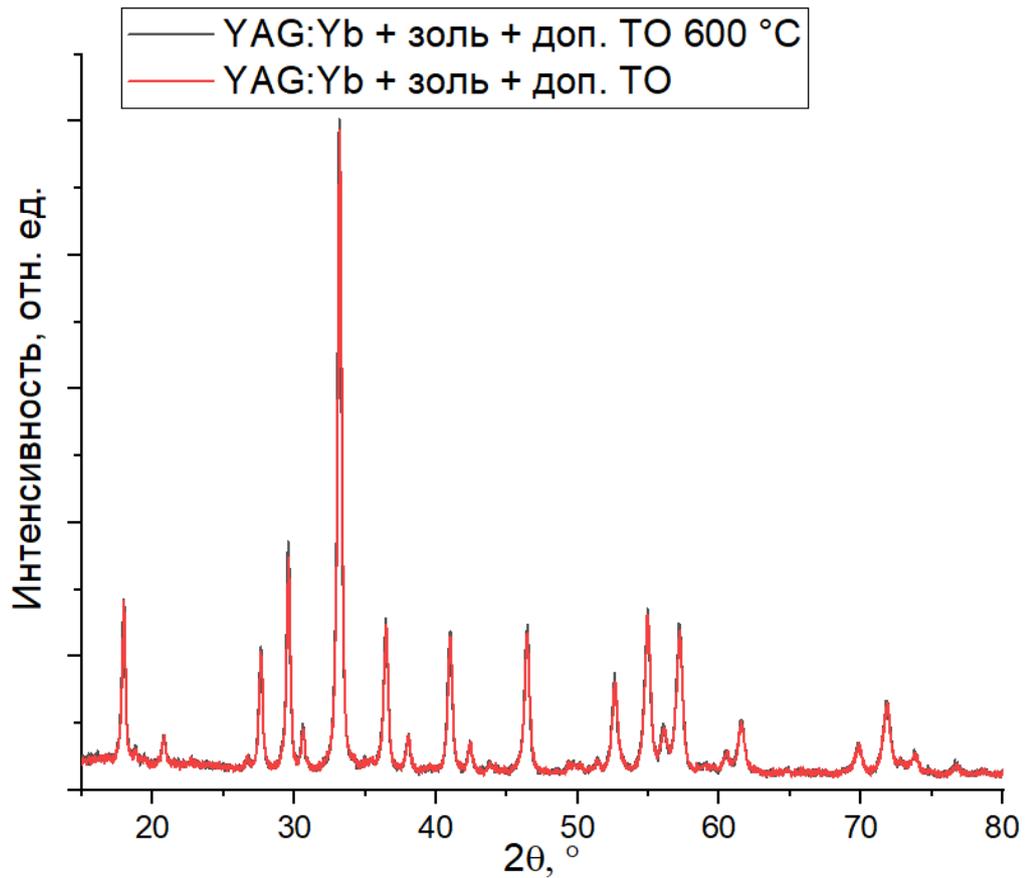


Рисунок 3.9 – Рентгеновские дифрактограммы порошков YAG:Yb³⁺ и YAG:Yb³⁺/SiO₂ [132]

Введение добавки SiO₂ не оказывает влияния на форму дифрактограмм и фазовый состав материалов. Таким образом, в ходе термообработки при температуре 600 °С не образуются фазы силикатов, а диоксид кремния находится в аморфном состоянии в малом количестве относительно массы всего материала.

На Рисунке 3.10 представлен спектр люминесценции композита YAG:Yb³⁺/SiO₂. Значения времени жизни люминесценции и средние размеры нанокристаллов представлены в Таблице 3.4.

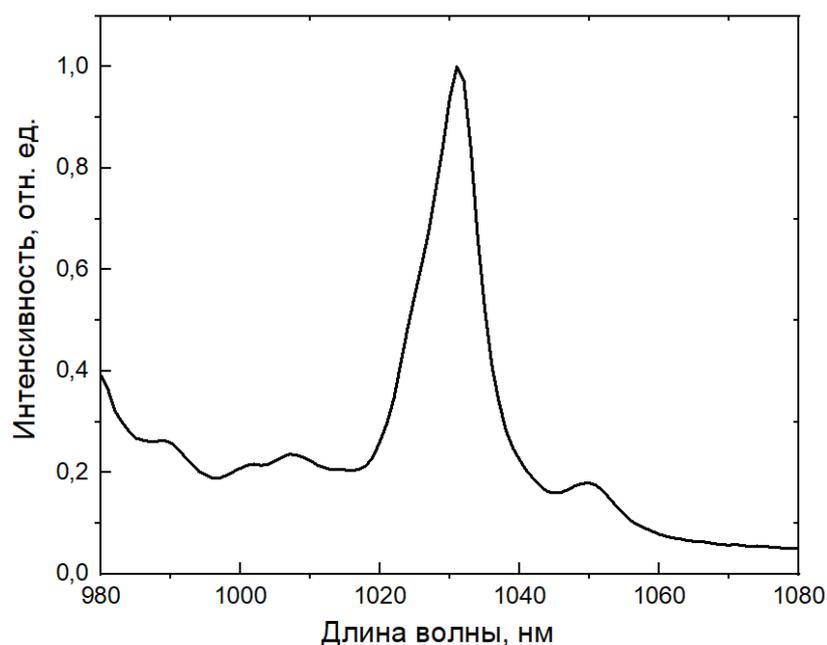


Рисунок 3.10 – Спектр люминесценции композита $YAG:Yb^{3+}/SiO_2$

Таблица 3.4 – Сравнение параметров структуры и люминесценции порошков $YAG:Yb^{3+}$ и композита $YAG:Yb^{3+}/SiO_2$

Образец	Время жизни люминесценции, мс	Средний размер нанокристаллов, нм
$YAG:Yb^{3+} + TO$ 600°C	1,52	33,5
$YAG:Yb^{3+}/SiO_2$	1,48	23

Данные эксперимента показывают, что тонкое покрытие SiO_2 на поверхности нанокристаллов YAG не оказывает влияния на форму спектра и на значения времени жизни люминесценции ионов иттербия. Это связано с тем, что большая часть ионов иттербия находится в объеме нанокристаллов, и ионы не встраиваются в покрытие SiO_2 .

Значение среднего размера нанокристаллов композита $YAG:Yb^{3+}/SiO_2$ существенно меньше значения, полученного для порошка $YAG:Yb^{3+}$, который был подвергнут дополнительной термообработке. Таким образом, при температуре

600 °C продолжается рост нанокристаллов, а покрытие SiO₂ выступает в качестве барьера, препятствующего этому процессу.

В данном разделе была продемонстрирована возможность получения композитов YAG:Yb³⁺/SiO₂ из нанокристаллических порошков YAG:Yb³⁺, синтезированных полимерно-солевым методом. Подобные композиты представляют особый интерес в качестве прекурсоров для создания прозрачных лазерных керамик. Было показано, что нанесение покрытия SiO₂ препятствует дальнейшему росту нанокристаллов в ходе термообработки. Таким образом, данный подход может рассматриваться как одна из возможностей контроля и модификации структуры нанокристаллического материала.

3.3 Нанокристаллические порошки Gd₂O₃, активированные ионами иттербия

Нанокристаллический оксид гадолиния является перспективным материалом для задач биомедицины, поскольку он обладает парамагнитными свойствами и является биосовместимым [153-154], что обуславливает его потенциальное применение в качестве контраста для магнитно-резонансной томографии.

Спектральный диапазон 700-1700 нм является областью прозрачности биологических тканей [155]. Поскольку спектры поглощения ионов иттербия лежат в диапазоне 900-1100 нм, возможно создание материалов для оптической визуализации живых тканей *in vivo* на основе органических комплексов иттербия или путем введения ионов в биосовместимые матрицы, одной из которых является оксид гадолиния.

Таким образом, порошки Gd₂O₃:Yb³⁺ могут быть использованы в качестве материала, позволяющего комбинировать магнитно-резонансную томографию с люминесцентной визуализацией живых тканей. Тем не менее, этот материал является недостаточно исследованным, а имеющиеся публикации по большей части посвящены Gd₂O₃, легированному и иттербием, и эрбием.

Нанокристаллические порошки, исследованию которых посвящён данный раздел, были синтезированы полимерно-солевым методом. В Таблице 3.5 представлены параметры синтеза.

Таблица 3.5 – Параметры синтеза нанокристаллических порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$

№ образца	Концентрация Yb, масс. %	Содержание ПВП в исходном растворе	Температура синтеза, °С	Прод-ность синтеза, ч	Доп. термообработка
1	2	10 г / 200 мл	1000	2	-
2	2	15 г / 200 мл	1000	2	-
3	2	15 г / 200 мл	1000	2	6 ч, 1000 °С
4	0	10 г / 200 мл	1000	2	-

Рентгеновские дифрактограммы образцов $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ представлены на Рисунке 3.11.

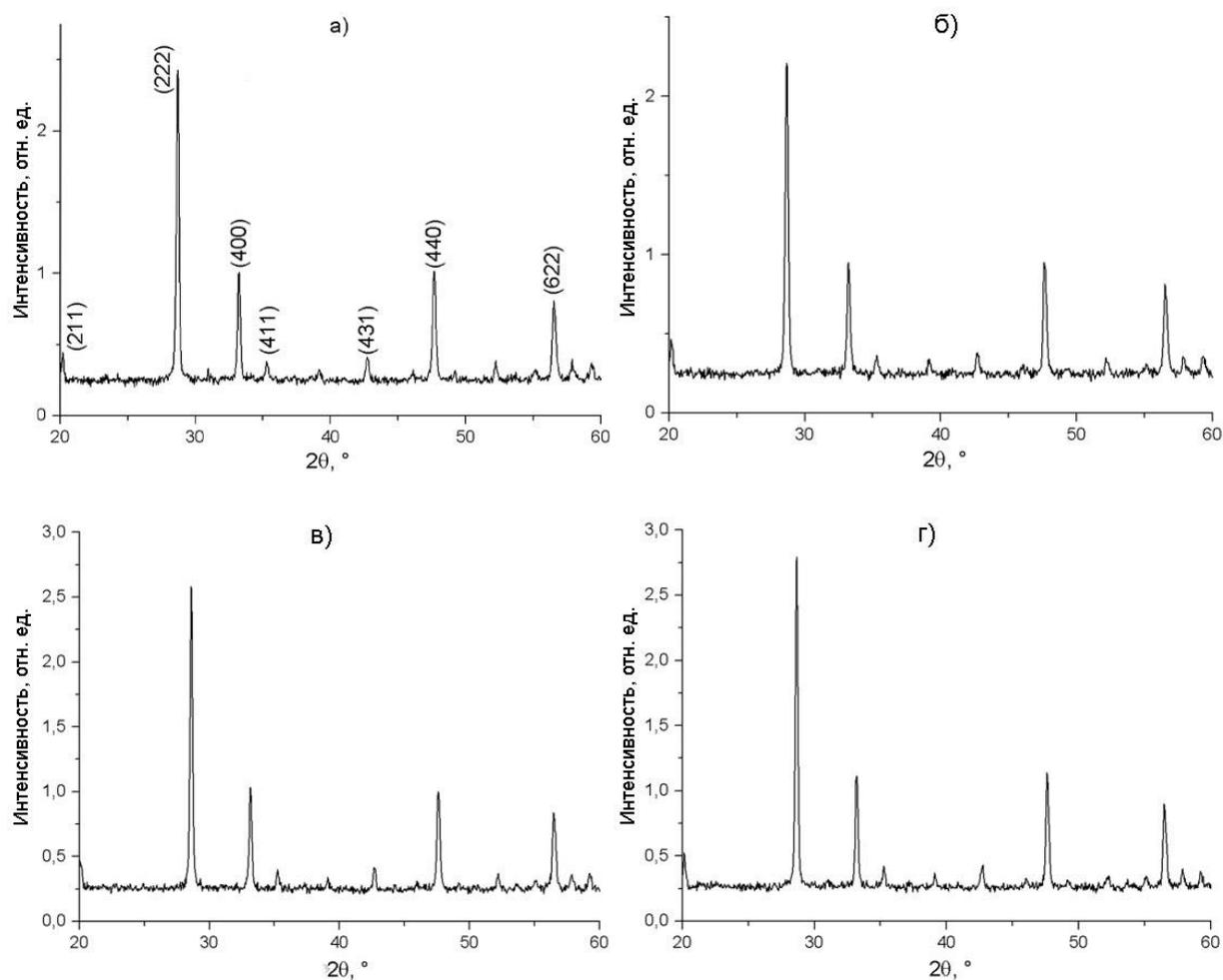


Рисунок 3.11 – Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллических порошков оксида гадолиния, активированного иттербием

Синтезированные материалы полностью состоят из кубической фазы оксида гадолиния, соотношение интенсивностей пиков близко к стандартному [156]. Пики других фаз обнаружены не были.

Для оценки влияния концентрации ПВП в исходном растворе и дополнительной термообработки на структуру порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ были рассчитаны параметры кристаллической решётки и средние размеры нанокристаллов. Полученные значения представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Параметры структуры порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$

№ образца	Средний размер нанокристаллов, нм	Параметр кристаллической решетки, Å
1	38	10,791
2	32,9	10,783
3	35,5	10,787
4	34,6	10,797
Стандарт (mp-504886)	-	10,81

Увеличение концентрации ПВП в исходном растворе приводит к небольшому уменьшению среднего размера нанокристаллов $Gd_2O_3:Yb^{3+}$. Дополнительная термообработка приводит к небольшому увеличению среднего размера нанокристаллов, что подтверждает предположение, сделанное ранее для нанокристаллов $YAG:Yb^{3+}$.

Параметр кристаллической решетки для нелегированного образца Gd_2O_3 меньше стандартного значения, что может быть связано с повышенной дефектностью нанокристаллов, связанной с высоким значением удельной поверхности. Введение иттербия приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки. Ионный радиус иттербия (99 пм) меньше ионного радиуса гадолиния (105 пм), следовательно наблюдаемое уменьшение среднего размера нанокристаллов свидетельствует о том, что ионы иттербия встраиваются в структуру Gd_2O_3 , замещая гадолиний.

На Рисунке 3.12 представлены спектры стоксовой (а) и антистоксовой (б) люминесценции синтезированных порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$. Длина волны возбуждения стоксовой люминесценции 940 нм, антистоксовой – 1030 нм (мощность 10 Вт).

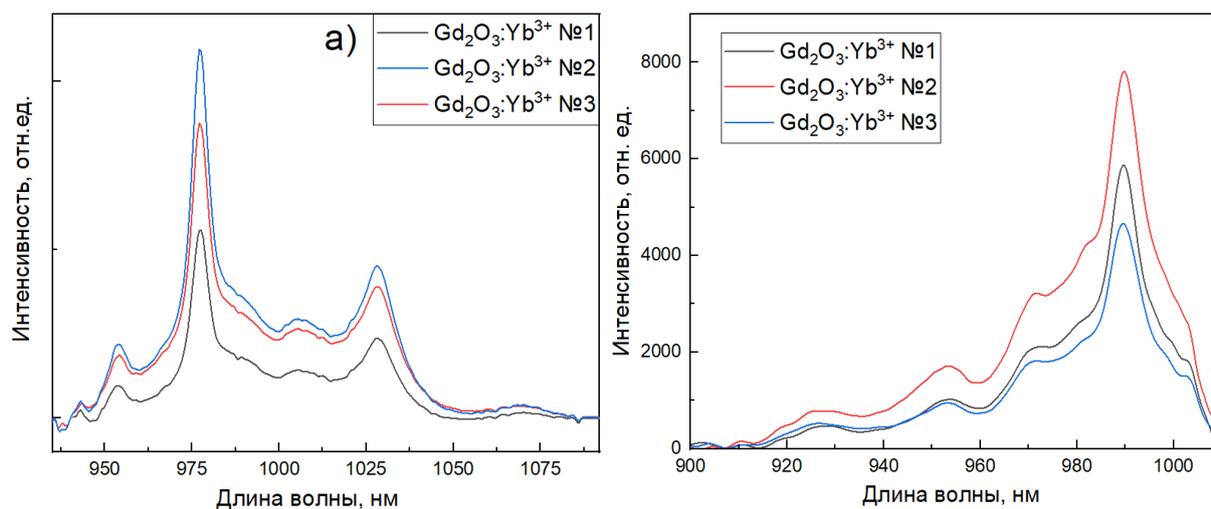


Рисунок 3.12 – Спектры стоксовой (а) и антистоксовой (б) люминесценции порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$

В спектрах стоксовой люминесценции наблюдаются полосы с максимумами около 953, 977, 1005 и 1028 нм. В спектрах антистоксовой люминесценции наблюдаются полосы с максимумами около 927, 953, 971 и 989 нм.

В данном разделе предлагаемые подходы к модификации структуры материалов был продемонстрирован на примере нанокристаллических порошков $Gd_2O_3:Yb^{3+}$. Данный материал является малоизученным и имеет перспективы применения в задачах биомедицины.

3.4 Изоморфное замещение ионов иттрия ионами гадолиния в нанокристаллических порошках YAG

Частичное замещение ионов кристаллической решетки на ионы с близким радиусом позволяет изменять ближайшее окружение люминесцирующих ионов в матрице и модифицировать спектр люминесценции материалов, что является необходимым при разработке люминофоров для создания белых светодиодов, а также при создании материалов для лазеров с синхронизацией мод, в случае которых решающую роль играет ширина спектра люминесценции.

Ранее было описано явление уширения полосы люминесценции лазерной керамики $YAG:Yb^{3+}$ при частичном замещении ионов алюминия ионами скандия [70,157]. Авторами [72] был продемонстрирован лазер с синхронизацией мод, в качестве активной среды которого выступала прозрачная керамика $GdYAG:Yb^{3+}$, однако влияние изменения концентрации гадолиния на люминесцентные свойства иттербия в матрице YAG исследовано не было.

Замещение больших количеств Y^{3+} или Al^{3+} ионами других металлов может привести к ухудшению характеристик материала: разрушению кристаллической решетки и образованию паразитных фаз в ходе синтеза. Известно, что полное замещение ионов иттрия ионами гадолиния приводит к формированию метастабильной фазы гадолиний-алюминиевого граната ($Gd_3Al_5O_{12}$, GAG) [158].

В данном разделе представлено исследование влияния частичного замещения Y^{3+} на Gd^{3+} в матрице YAG в диапазоне от 0 до 100%. Изоморфное замещение ионов кристаллической решетки может быть рассмотрено как еще один подход к модификации структуры нанокристаллических материалов.

3.4.1 Нанокристаллические порошки системы $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$, легированные иттербием

Широкая полоса люминесценции ионов иттербия делает возможным создание высокоэффективных фемтосекундных лазеров с использованием керамик $YAG:Yb^{3+}$ в качестве активных элементов [159-160]. Для уменьшения длительности импульса лазеров с синхронизацией мод необходимо уширение спектра люминесценции лазерной среды [161]. Одним из эффективных способов уширения спектра является использование разупорядоченных кристаллических матриц [162-163], к которым можно отнести алюмоиттриевый гранат с частичным замещением иттрия на гадолиний. В данном разделе представлено исследование влияния изоморфного замещения иттрия на гадолиний на структуру и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков $YAG:Yb^{3+}$ [164-165].

Исследуемые материалы были синтезированы полимерно-солевым методом. Перечень исследуемых образцов представлен в Таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Перечень образцов порошков $(Y_{1-x-y}Gd_xYb_y)_3Al_5O_{12}$ и значения x и y

Обозначение образца	x	y
Gd0	0	0,012
Gd3	0,03	0,012
Gd10	0,10	0,012
Gd20	0,20	0,012
Gd30	0,30	0,012
Gd40	0,40	0,012
Gd60	0,60	0,012
Gd80	0,80	0,012
Gd100	1,00	0,012

На Рисунке 3.13 представлены примеры рентгеновских дифрактограмм синтезированных порошков. В дифрактограмме порошка с низкой степенью замещения иттрия на гадолиний наблюдаются только пики, соответствующие кубической фазе граната (JCPDS №73-1370). Полное замещение иттрия на гадолиний приводит к формированию фазы алюмината гадолия $GdAlO_3$ (Рисунок 3.13б), поскольку метастабильная фаза гадолиний-алюминиевого граната при температурах около 1000 °С распадается с образованием $GdAlO_3$ [76,158].

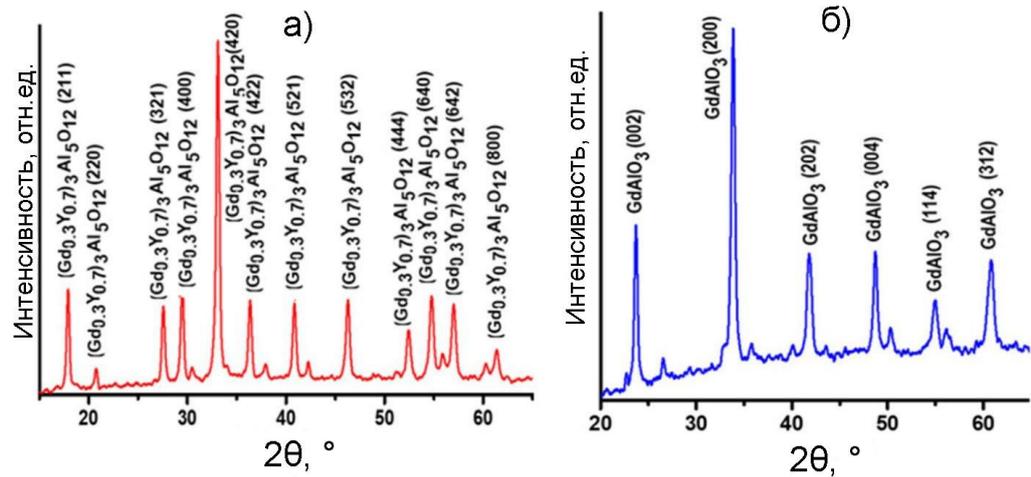


Рисунок 3.13 – Рентгеновские дифрактограммы образцов Gd30 и Gd100 [164]

На Рисунке 3.14 представлены значения объёма элементарной ячейки и средних размеров нанокристаллов. Результаты представлены в виде зависимости от молярного соотношения $[Gd]/([Gd]+[Y])$.

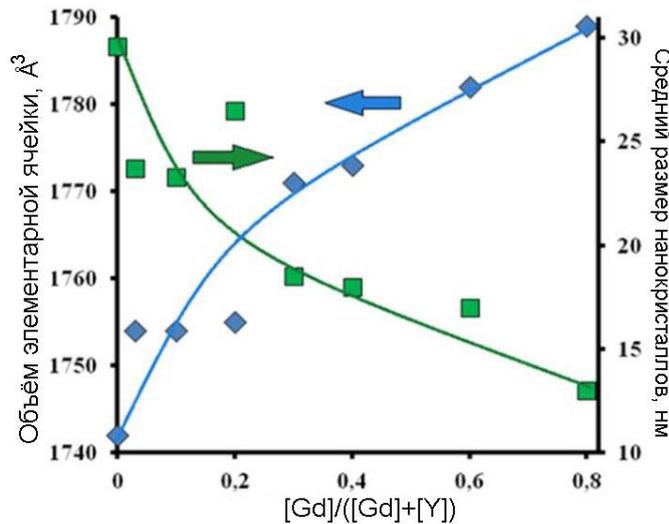


Рисунок 3.14 – Зависимость объёма элементарной ячейки и среднего размера нанокристаллов $YAG:Yb^{3+}$ от степени частичного замещения иттрия на гадолиний [164]

Частичное замещение ионов иттрия ионами гадолиния с сохранением структуры алюмоиттриевого граната наблюдается в широких диапазонах величины $[Gd]/([Gd]+[Y])$ (до 80%). Это связано с тем, что ионы Gd^{3+} и Y^{3+} находятся в одинаковой степени окисления, и их ионные радиусы близки. Тем не менее,

изоморфное замещение иттрия гадолинием приводит к последовательному увеличению объема кристаллической решетки, поскольку ионный радиус Gd^{3+} (0,94 Å) превосходит ионный радиус Y^{3+} (0,90 Å).

Также стоит отметить, что с увеличением степени замещения ионов иттрия ионами гадолиния уменьшается средний размер нанокристаллов в порошках. Это свидетельствует о том, что введение гадолиния в структуру YAG приводит к замедлению роста нанокристаллов в ходе термообработки.

Замещение одних ионов в структуре другими с большей массой приводит к изменению частот колебаний решетки, что может быть причиной сдвига полос ИК поглощения материала. Спектры ИК поглощения образцов $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ представлены на Рисунке 3.15.

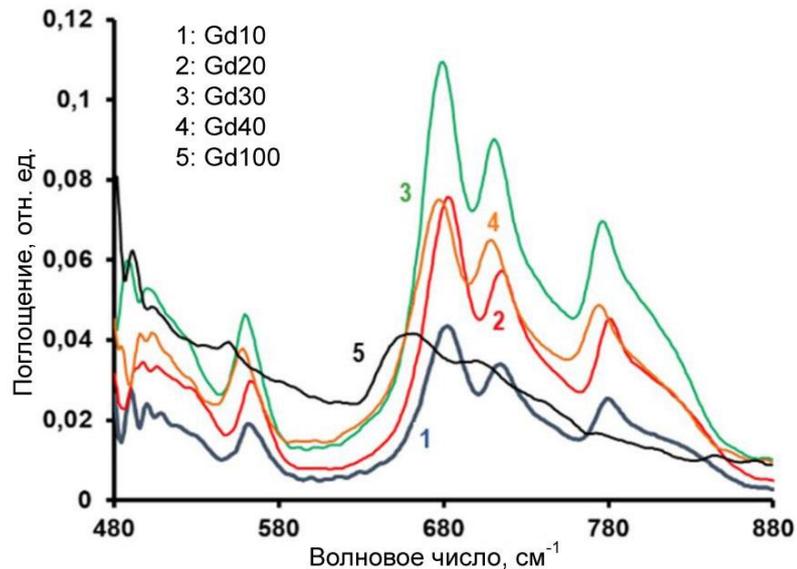


Рисунок 3.15 – Спектры поглощения образцов $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ в диапазоне 480-880 cm^{-1} [164]

В спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям Al-O в октаэдрических и тетраэдрических структурных элементах (AlO_4 и AlO_6 соответственно) [134-135]. При увеличении содержания гадолиния происходит сдвиг полос поглощения Al-O в сторону меньших волновых чисел. Замещение иттрия на гадолиний, атомная масса которого существенно выше, оказывает влияние также и на частоты колебаний связей Al-O в тетраэдрических и октаэдрических структурных элементах. Наблюдаемый сдвиг полос поглощения

является подтверждением факта внедрения ионов гадолиния в кристаллическую структуру алюмоиттриевого граната. Сдвиги максимумов полос поглощения показаны в Таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Позиции максимумов полос в спектрах ИК поглощения порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$

Образец	Положение максимума полосы поглощения, см ⁻¹			
Gd10	562,2	682,5	713,7	780,2
Gd20	563,6	682,5	715,1	780,2
Gd30	559,3	679,7	710,8	776,0
Gd40	557,9	676,9	708,0	774,6
Gd60	553,7	678,3	706,6	773,1
Gd80	555,1	676,9	706,6	771,7

Спектры фотолюминесценции порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$ с различным содержанием гадолиния, а также зависимость полуширины спектра от содержания Gd^{3+} представлены на Рисунке 3.16. Возбуждение люминесценции осуществлялось при помощи диодного лазера с максимумом полосы излучения 975 нм. Для наглядности спектры были нормированы на [0;1].

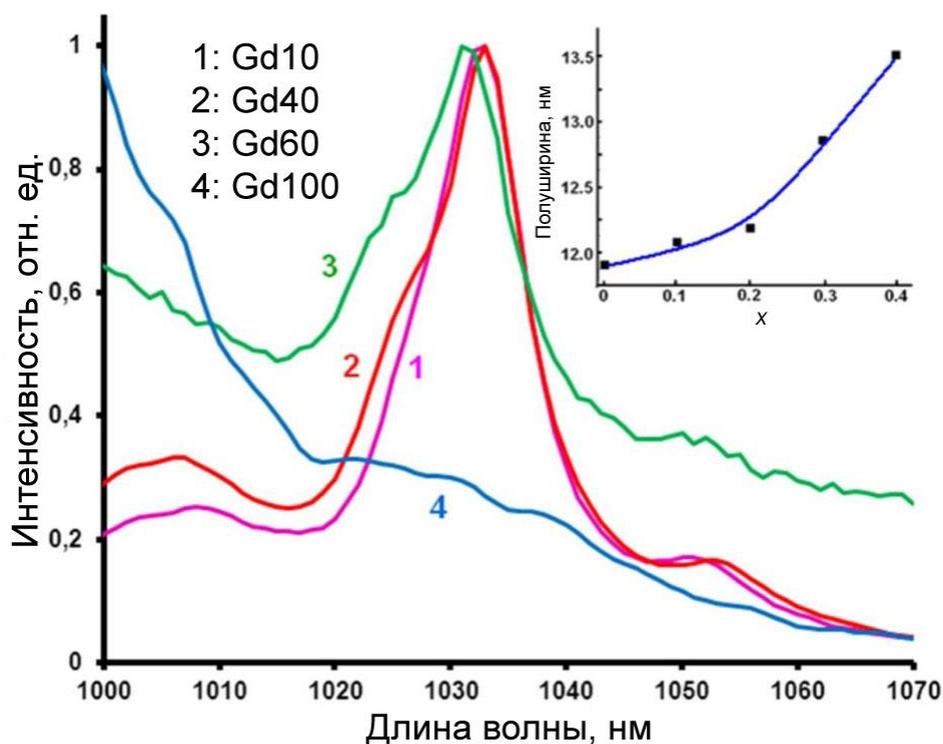


Рисунок 3.16 – Спектры люминесценции порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Yb^{3+}$; зависимость полуширины полосы люминесценции от степени замещения ионов иттрия ионами гадолиния [164]

В спектрах наблюдаются полосы люминесценции, характерные для ионов иттербия в матрице алюмоиттриевого граната, с максимумами около 1007, 1032 и 1051 нм. Наблюдаемые полосы соответствуют электронному переходу ионов иттербия $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ [141]. Характерные полосы $YAG:Yb^{3+}$ наблюдаются во всех образцах со степенью замещения иттрия на гадолиний менее 60%.

При увеличении концентрации гадолиния наблюдается значительное уширение полосы люминесценции ионов иттербия. Похожий эффект наблюдался в керамике $YAG:Yb^{3+}$ с частичным замещением ионов алюминия ионами скандия [130]. Однако, замещение более 50% ионов иттрия ионами гадолиния приводит к значительному изменению формы спектра люминесценции. В спектре образца Gd100 наблюдаются слабые полосы, характерные для ионов иттербия, введенных в матрицу $GdAlO_3$ [76].

Максимальное значение уширения полосы люминесценции 13,5% было получено для образца с 40 %-ным замещением иттрия на гадолиний.

Таким образом, помимо изменения концентрации поливинилпирролидона в исходном растворе, введение ионов гадолиния также позволяет изменять средние размеры нанокристаллов в порошках YAG. Введение Gd^{3+} в структуру YAG также позволяет модифицировать спектр люминесценции материала. Уширение полосы люминесценции при внедрении ионов гадолиния в структуру алюмоиттриевого граната является полезным эффектом в задаче создания активных сред для фемтосекундных лазеров.

3.4.2 Нанокристаллические порошки системы $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$, легированные церием

Материалы, легированные церием, широко используются в качестве люминофоров и сцинтилляторов [166]. Широкая полоса люминесценции церия в видимой части спектра позволяет использовать такие материалы для коррекции спектра источников излучения, в том числе для создания белых светодиодов [167-168].

Возможность модификации спектра люминесценции материала необходима для подстройки спектра при создании белых светодиодов. Изменение ближайшего окружения люминесцентных центров приводит к изменению спектра излучения. Одной из возможностей модификации спектра излучения люминофора является изоморфное замещение ионов кристаллической решетки ионами других металлов, которые, находясь в ближайшем окружении люминесцентных центров, влияют на структуру их энергетических уровней, а значит и на спектр излучения [169-170].

В данном разделе представлены синтез полимерно-солевым методом и исследование свойств нанокристаллических порошков YAG:Ce³⁺. Таким образом, продемонстрировано применение двух подходов к модификации структуры материала: введение ионов гадолиния для модификации спектра люминесценции и использование полимерно-солевого метода для получения порошков с малым средним размером нанокристаллов [171].

В Таблице 3.9 представлен список синтезированных образцов состава $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$. Все образцы были синтезированы при температуре 1000 °С (длительность термообработки 2 ч), концентрация церия во всех образцах составляет 2 масс. %.

Таблица 3.9 – Синтезированные образцы $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Образец	x
YAG-0	0
YAG-10	10
YAG-20	20
YAG-30	30
YAG-40	40
YAG-60	60
YAG-80	80
YAG-100	100

Для подтверждения номинального химического состава синтезированных материалов был использован метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты анализа, а также сравнение расчётных и экспериментальных значений степени замещения иттрия на гадолиний представлены в Таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образец	Al, ат. %	Y, ат. %	Gd, ат. %	x	
				Теор.	Эксп.
YAG-0	51,1	48,9	0	0	0
YAG-10	57,2	38,5	4,3	10	10,1
YAG-30	62,8	27,3	9,9	30	26,6
YAG-40	65,4	21,2	13,4	40	38,7
YAG-60	68	14,1	17,9	60	55,9

YAG-80	62,7	8,1	29,2	80	78,3
YAG-100	66,3	0	33,7	100	100

В связи с ограниченной чувствительностью прибора и низкой концентрацией ионы церия не были задетектированы. Согласно данным таблицы 3.10, ошибка в расчётных значениях x не превышает 5%. Разброс полученных концентраций алюминия, иттрия и гадолиния связан с инструментальной погрешностью.

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков представлены на Рисунке 3.17.

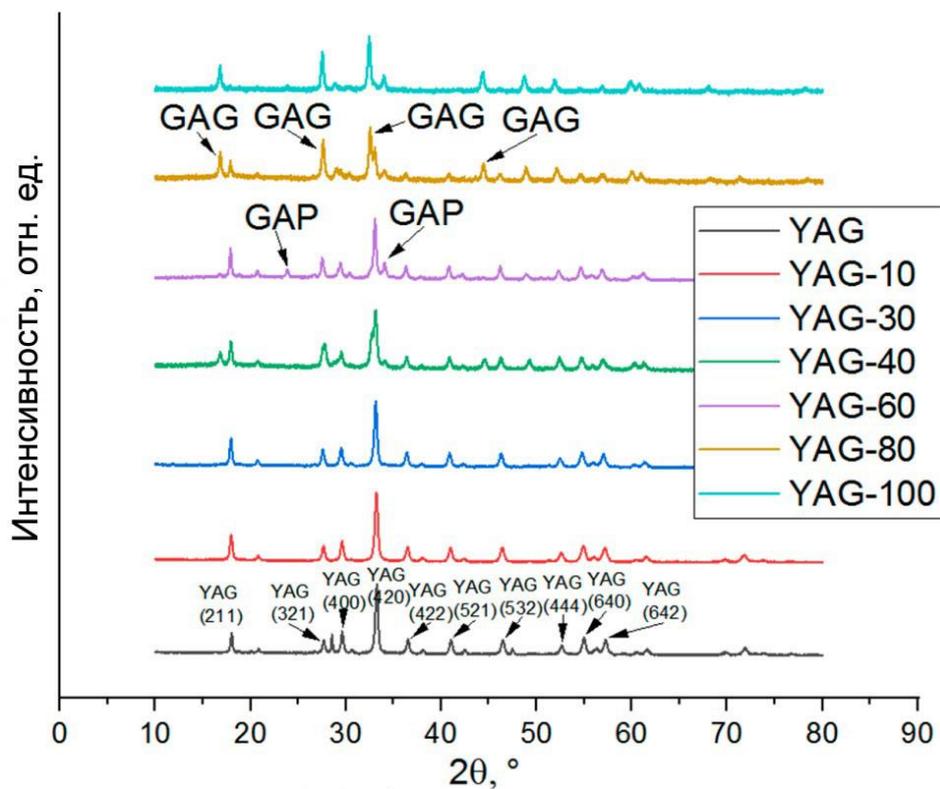


Рисунок 3.17 – Рентгеновские дифрактограммы порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Образцы со степенью замещения иттрия на гадолиний менее 30% состоят из чистой фазы YAG, что согласуется с результатом, полученным в предыдущем разделе для порошков YGdAG, легированных иттербием. При увеличении содержания гадолиния в порошках происходит сдвиг дифракционных пиков в сторону меньших углов. Таким образом, при относительно малых концентрациях

гадолиний встраивается в кристаллическую структуру YAG без образования других фаз.

В дифрактограмме образце YAG-60 наблюдаются пики, соответствующие фазе алюмината гадолия (GAP, $GdAlO_3$). Согласно аппроксимации дифрактограммы по методу Ритвельда, объемная доля GAP в образце составляет 11%. Образцы со степенью замещения иттрия на гадолиний более 80% состоят как из фазы алюмоиттриевого граната (YAG), так и гадолиний-алюминиевого граната (GAG, $Gd_3Al_5O_{12}$). Образец, в котором 100% ионов иттрия замещены на гадолиний представляет собой смесь фаз GAG и GAP. Причиной наличия в образцах метастабильной фазы GAG может быть стабилизация кристаллической структуры за счёт наличия ионов церия, а также относительно низкая температура синтеза. Термическое разложение фазы гадолиний-алюминиевого граната происходит при температурах, превышающих 1300 °C [76].

Результаты расчета среднего размера нанокристаллов и параметра кристаллической решетки представлены в Таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Параметры структуры порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Образец	Средний размер нанокристаллов, нм	Параметр кристаллической решетки, Å
YAG-0	27,9	12,03065
YAG-10	25,9	12,04203
YAG-30	26,6	12,06933
YAG-40	27,5	12,07583
YAG-60	27,6	12,09490
YAG-80	31,75	12,12342
YAG-100	30,6	-

При увеличении содержания гадолия наблюдается тенденция к увеличению среднего размера нанокристаллов, однако этот эффект выражен

слабее, чем для порошков $Y\text{GdAG:Yb}^{3+}$, исследование свойств которых представлено в предыдущем разделе.

Зависимость параметра кристаллической решетки от степени замещения иттрия на гадолиний представлена на Рисунке 3.18.

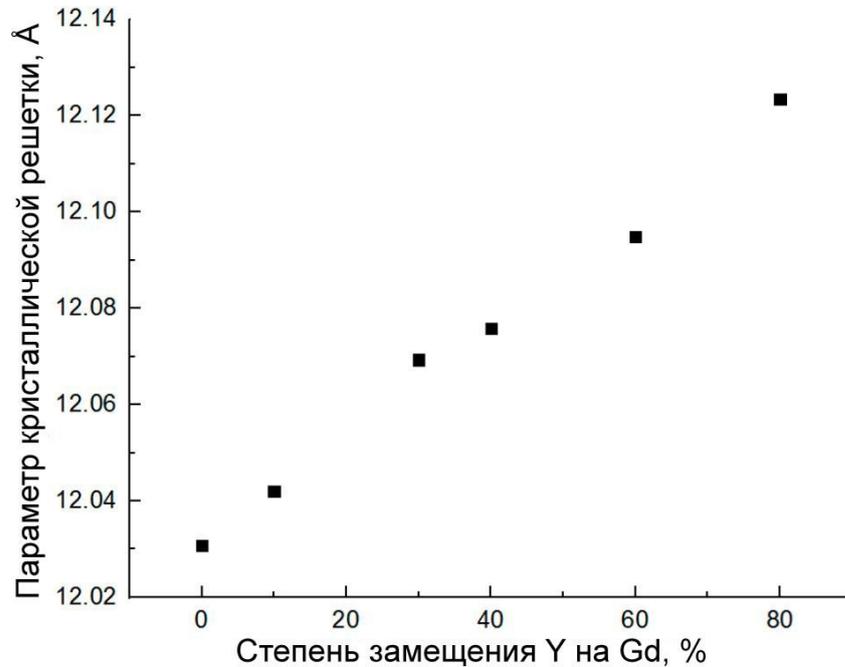


Рисунок 3.18 – Зависимость параметра кристаллической решетки от степени изоморфного замещения ионов Y на ионы Gd

Полученная зависимость носит линейный характер, что подтверждает факт вхождения гадолиния в структуру алюмоиттриевого граната. Стоит отметить, что параметр кристаллической решетки увеличивается линейно в том числе и при степени замещения Y на Gd более 30%. Таким образом, несмотря на образование иных фаз, большая часть ионов гадолиния сохраняется в структуре фазы YAG.

На Рисунке 3.19 представлены спектры ИК поглощения порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$.

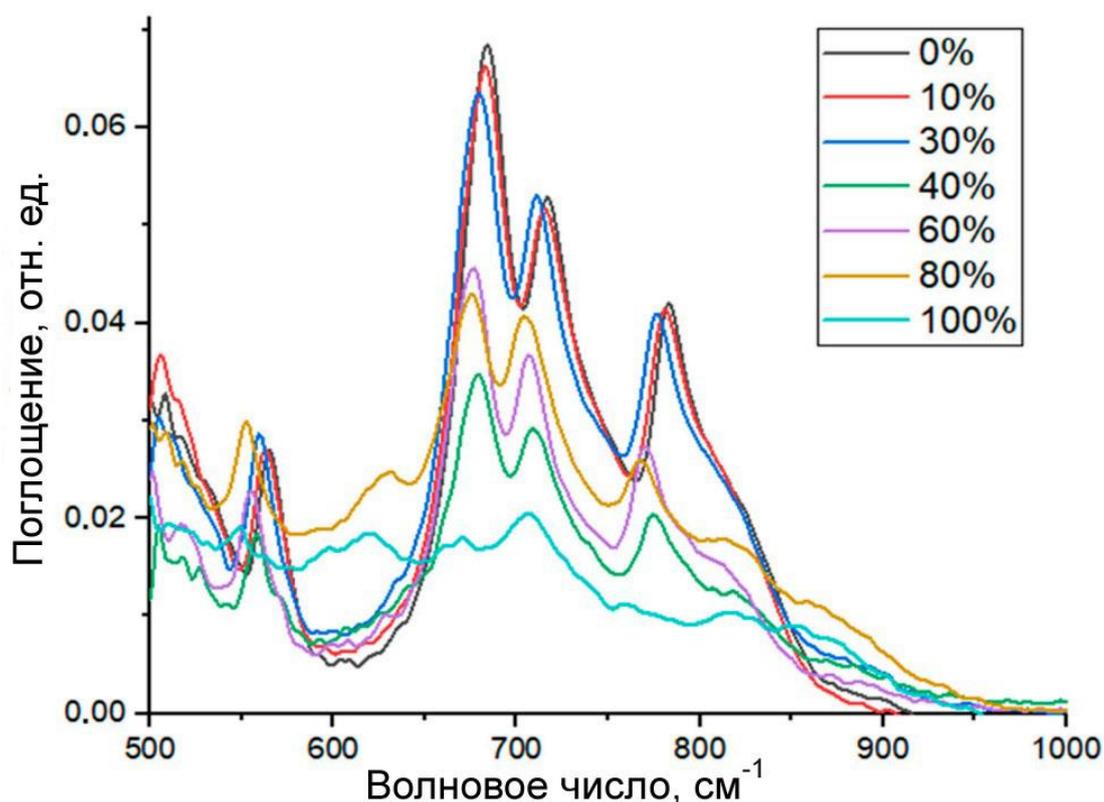


Рисунок 3.19 – Спектры ИК поглощения синтезированных материалов

В спектрах наблюдаются четыре интенсивные полосы поглощения с максимумами около 565, 686, 715 и 783 см^{-1} , соответствующие фазе YAG. Полоса малой интенсивности с максимумом около 516 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям Се-О [172]. В спектрах образцов YAG-80 и YAG-100 наблюдаются полосы, не соответствующие фазе YAG. Эти полосы могут быть отнесены к другим фазам, образующимся в процессе синтеза. Например, полоса в диапазоне 600-620 см^{-1} соответствует фазе GAP [173].

При увеличении концентрации гадолиния происходит сдвиг полос Al-O в область меньших волновых чисел, что подтверждает результат, полученный в предыдущем разделе. Зависимость носит линейный характер и представлена на Рисунке 3.20.

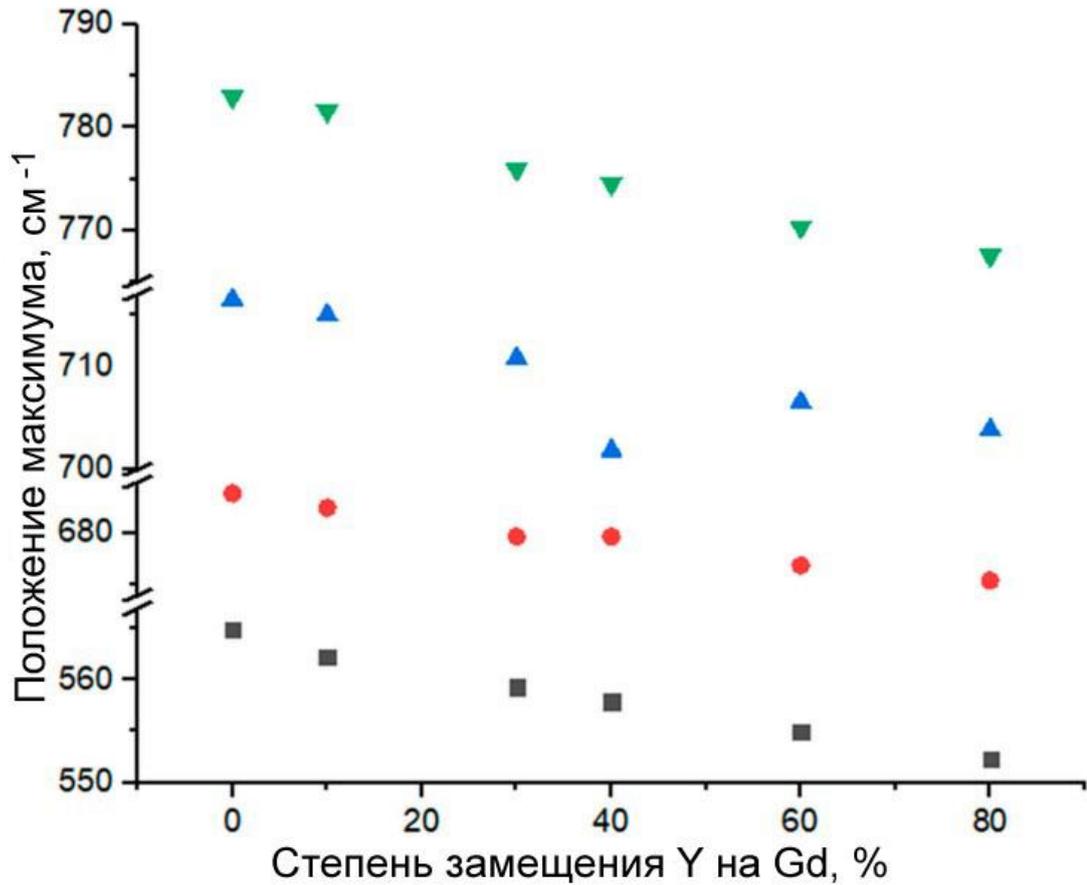


Рисунок 3.20 – Зависимость положения максимумов полос поглощения Al-O от степени изоморфного замещения Y на Gd

Сдвиг полос Al-O при замещении ионов иттрия ионами гадолиния может быть рассмотрен с точки зрения компрессионной деформации кристаллической решётки YAG в связи с различием ионных радиусов иттрия и гадолиния. Этот эффект ранее был предсказан путём расчетов с использованием теории гибридных орбиталей [174].

Изображение частиц порошка YAG-10, полученное при помощи электронного микроскопа, представлено на Рисунке 3.21.

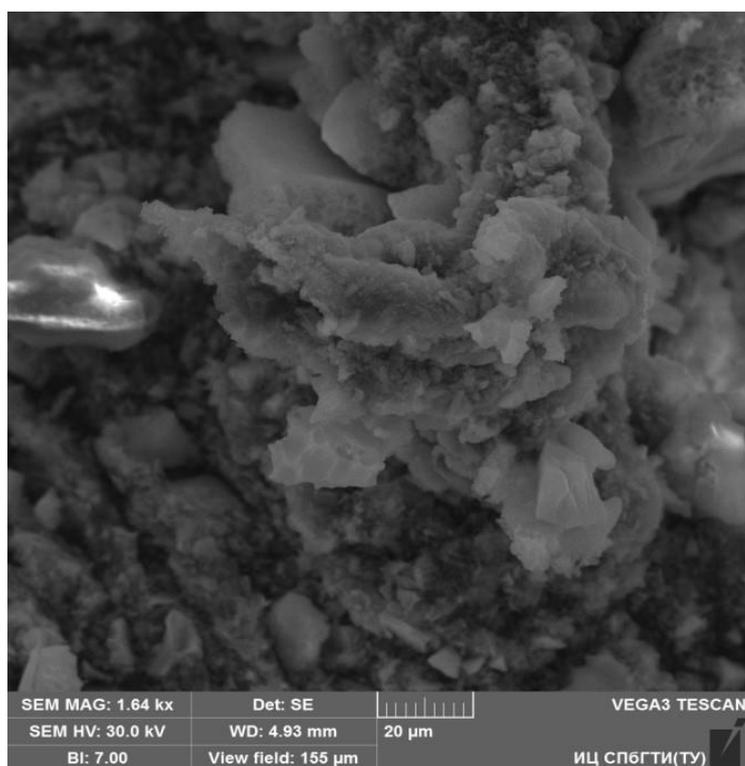


Рисунок 3.21 – СЭМ-изображение частиц порошка YAG-10

Синтезированный порошок состоит из агрегатов частиц с пористой морфологией и размером, лежащим в диапазоне 1-50 мкм. Причиной наличия частиц с пористой морфологией могут быть особенности синтеза, в частности образование газообразных продуктов в ходе разложения солей и поливинилпирролидона.

На Рисунке 3.22 представлены спектры люминесценции синтезированных порошков, а также построенная по спектрам диаграмма цветности. Для наглядности спектры были нормированы на максимальное значение. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением с длиной волны 450 нм. Полоса люминесценции образца YAG-100 искажена в связи с низкой интенсивностью излучения и низким соотношением сигнал/шум.

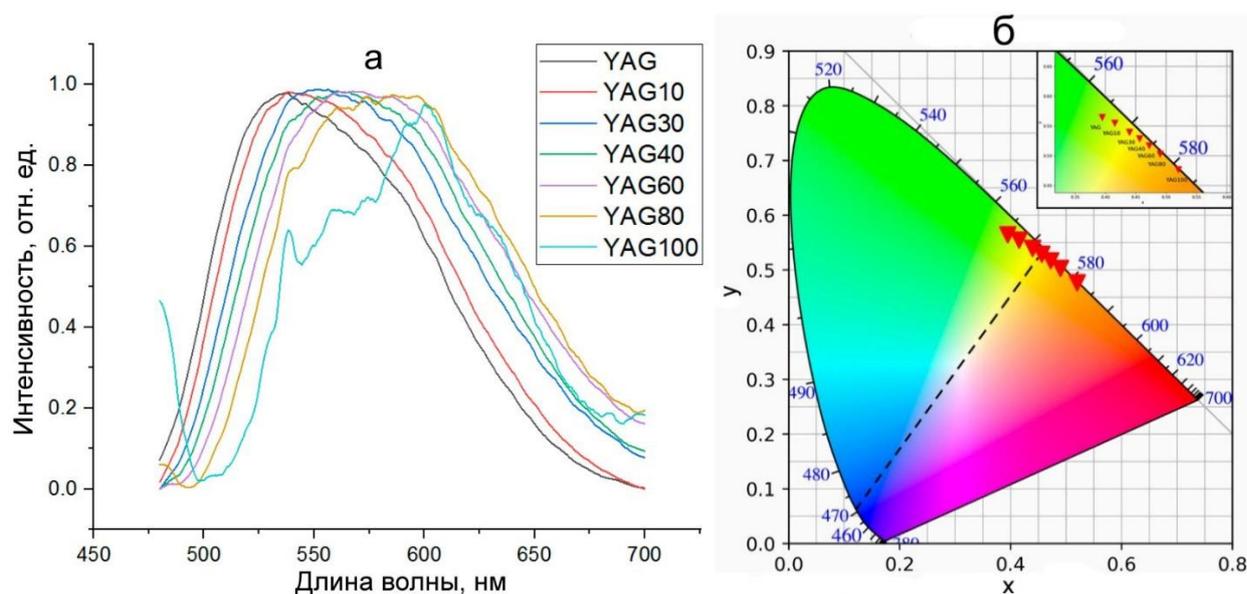


Рисунок 3.20 – Спектры люминесценции (а) и диаграмма цветности (б) порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

В спектрах наблюдается широкая полоса люминесценции, характерная для ионов церия в матрице алюмоиттриевого граната. Полоса люминесценции соответствует электронному переходу $5d-4f$ [131, 168]. При увеличении степени замещения иттрия на гадолиний наблюдается сдвиг полосы люминесценции в сторону больших длин волн, также наблюдается изменение формы полосы люминесценции. Все эти эффекты отражаются на диаграмме цветности, а изменение цветовых координат позволяет осуществлять выбор люминофора для коррекции спектра светодиода с определенной длиной волны. Диапазон длин волн светодиодов, для которых могут быть использованы синтезированные люминофоры составляет 450-480 нм. Степень замещения иттрия на гадолиний 30-40 % оптимальна для создания источника белого света на основе светодиода с длиной волны 470 нм.

В Таблице 3.12 представлены значения времени жизни и квантового выхода люминесценции порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$.

Таблица 3.12 – Параметры люминесценции порошков $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$

Образец	Квантовый выход, %	Время жизни люминесценции, нс
YAG-0	71	66
YAG-10	65	66
YAG-30	61	72
YAG-40	57	48
YAG-60	-	53
YAG-80	-	31
YAG-100	-	24

Значения квантового выхода порошков со степенью замещения иттрия на гадолиний до 30% лежат в диапазоне 60-75 %. Таким образом, полимерно-солевой метод позволяет синтезировать высокоэффективные люминофоры $(Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$.

Значение времени жизни люминесценции для порошка YAG:Ce³⁺, не содержащего гадолиний, соответствует результатам, полученным ранее для порошков, синтезированных золь-гель методом [175]. С увеличением концентрации гадолиния наблюдается тенденция к уменьшению времени жизни ионов церия в порошках YAG. Такая же тенденция была обнаружена в порошках YAG:Ce³⁺ с изоморфным замещением ионов алюминия ионами скандия [176]. В образцах YAG-80 и YAG-100 наблюдается 50%-ное уменьшение времени жизни люминесценции. Причиной этого явления может быть неизбежная дефектность нанокристаллов, связанная с деформацией кристаллической решетки при введении гадолиния, а также с большой площадью поверхности. Уменьшение времени жизни люминесценции также может быть связано с увеличением вклада быстрозатухающей компоненты, которая может быть отнесена к люминесценции ионов церия, находящихся вблизи поверхности нанокристалла [177].

3.5 Выводы по Главе 3

В Главе 3 было описано применение полимерно-солевого метода с использованием поливинилпирролидона в задаче синтеза люминесцентных нанокристаллических оксидных материалов: порошков алюмоиттриевого граната, легированного иттербием и церием, а также порошков оксида гадолиния, легированного ионами Yb^{3+} .

Была показана возможность контроля среднего размера нанокристаллов путем изменения состава исходного раствора, введения ионов гадолиния в структуру кристаллов, нанесения покрытия, препятствующего росту нанокристаллов. а также путем изменения температуры синтеза. Также была продемонстрирована возможность модификации спектров люминесценции нанокристаллических порошков $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$, что представляет интерес при производстве прекурсоров для спекания прозрачной лазерной керамики, а также для создания люминофоров для коррекции спектра источников излучения и создания источников белого света.

ГЛАВА 4. Синтез фотокаталитических оксидных материалов модифицированным методом Печини и исследование их структуры и свойств

Материалы на основе оксида цинка широко используются в оптоэлектронике, медицине, для создания сенсоров, а также в качестве фотокатализаторов [178-179]. Нанокристаллические порошки представляют интерес в качестве фотокатализаторов, поскольку они имеют большую площадь поверхности, что повышает эффективность фотокаталитических процессов, проходящих на поверхности материала.

Фотокаталитическое окисление является одним из перспективных способов устранения загрязнений атмосферы и водных сред [180-181]. Процессы фотокатализа на поверхности оксида цинка происходят при УФ облучении, поэтому важной задачей является расширение рабочего спектрального диапазона материалов, чтобы использовать солнечный свет, что может быть достигнуто путем изменения структуры материала, в том числе при создании композитных материалов, путем введения ионов различных металлов [182-183].

В данной главе описывается синтез и исследование нанокристаллических композитов ZnO-MgO модифицированным методом Печини. Классический метод Печини является разновидностью золь-гель метода [184]. Этот метод синтеза основан на разложении полимерного геля, содержащего лимонную кислоту, играющую роль хелатирующего агента, повышающего однородность геля-прекурсора.

Идея, лежащая в основе модифицированного метода Печини, заключается в использовании двух стабилизаторов. Помимо использования лимонной кислоты, разлагающейся при температурах от 175 °С [185], метод предполагает одновременное использование поливинилпирролидона в качестве более высокотемпературного стабилизатора, что открывает возможности для

модификации структуры синтезируемых материалов, в частности морфологии частиц порошков.

Образцы ZnO-MgO были синтезированы с различным содержанием лимонной кислоты в исходном растворе [186-187]. Описание образцов представлено в Таблице 4.1. Концентрация оксида магния во всех образцах составляет 10 масс. %. Массы поливинилпирролидона и лимонной кислоты даны в пересчете на 200 мл исходного раствора (2,5 г конечного продукта).

Таблица 4.1 – Образцы нанокристаллических порошков ZnO-MgO, синтезированные модифицированным методом Печини

Номер образца	Масса ПВП, г	Масса лимонной кислоты, г
1	5	5
2	5	7,5
3	5	10
4	5	12,5
5	5	-
6	-	12,5

4.1 Исследование структуры порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини

Рентгеновские дифрактограммы нанокристаллических порошков ZnO-MgO представлены на Рисунке 4.1.

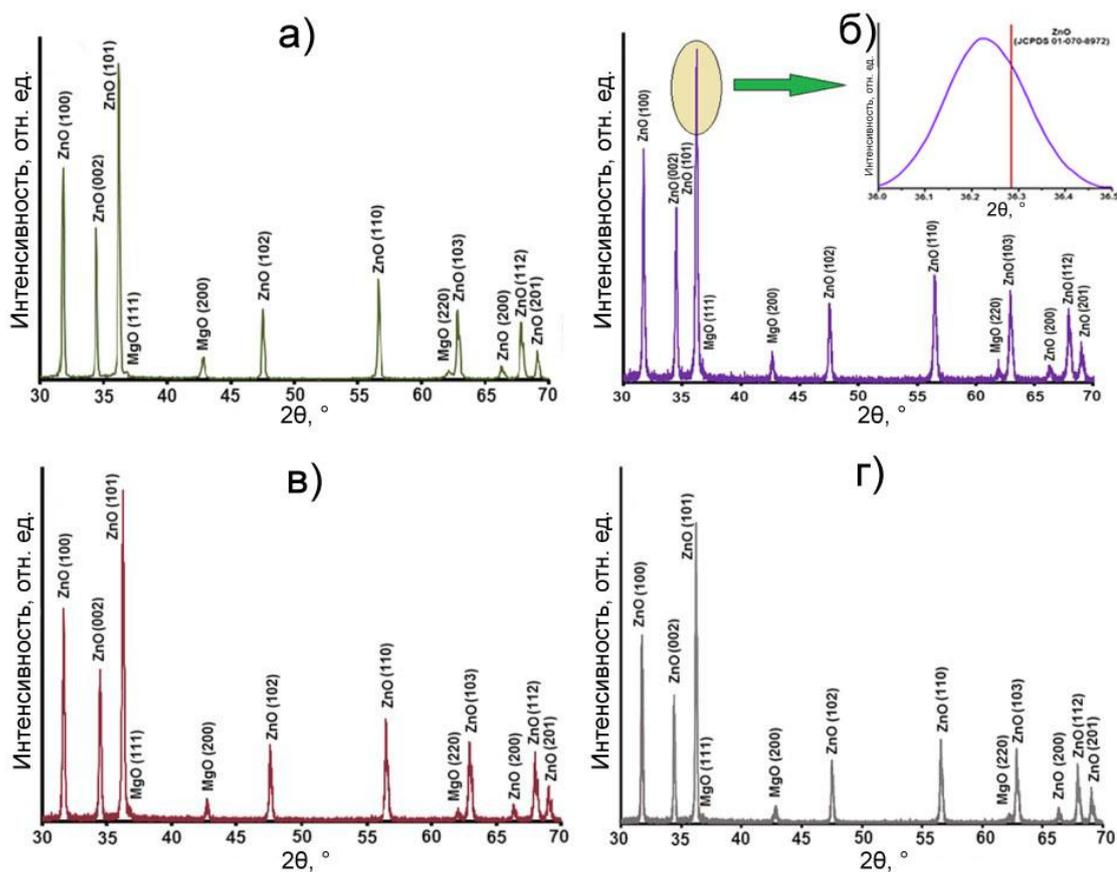


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини: а) образец 1; б) образец 2; в) образец 3; г) образец 4 [186]

Большая часть пиков, наблюдаемых в полученных дифрактограммах, соответствует фазе оксида цинка. Также наблюдаются пики, характерные для фазы оксида магния (JCPDS № 87-0653). Интенсивность этих пиков мала, таким образом, большая часть ионов магния встраивается в структуру фазы ZnO, и состав полученного твёрдого раствора близок к $Zn_{0,9}Mg_{0,1}O$. Изменение концентрации лимонной кислоты в исходном растворе не оказывает значительного влияния на положение пиков в рентгеновских дифрактограммах.

Результаты расчетов средних размеров нанокристаллов и параметров решетки, а также соотношения интенсивностей пиков MgO и ZnO представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры структуры нанокристаллических порошков ZnO-MgO

Образец	Средний размер нанокристаллов, нм	Параметр решетки a , Å	Параметр решетки c , Å	c/a	$I_{\text{ZnO}(101)}/I_{\text{MgO}(200)}$
1	27	3,2488(2)	5,1830(5)	1,5953	13,9
2	29	3,2485(4)	5,1827(8)	1,5954	13,0
3	29	3,2505(4)	5,1837(8)	1,5947	15,9
4	26	3,2492(5)	5,1834(12)	1,5953	17,2
ZnO (JCPDS 01-070-8072)	-	3,2465	5,2030	1,6026	-

Корреляции между концентрацией лимонной кислоты в исходном растворе, средним размером нанокристаллов и параметрами решетки не наблюдается. Полученные значения постоянных решетки отличаются от стандартных (JCPDS 36-1451). Введение ионов магния в структуру оксида цинка приводит к искажению кристаллической решетки, поскольку ионный радиус магния (0,65 Å) меньше ионного радиуса цинка (0,74 Å).

Соотношение параметров c/a во всех образцах меньше стандартного значения, что связано с тем, что замещение ионов Zn^{2+} ионами Mg^{2+} не приводит к изменению параметра a , но уменьшает параметр c . Это может быть связано с анизотропией структуры гексагональных кристаллов оксида цинка, в частности с анизотропией плотности упаковки атомов в кристаллической решетке [188].

При увеличении концентрации лимонной кислоты в исходном растворе наблюдается тенденция к увеличению интенсивности пика, соответствующего оксиду цинка, по отношению к пику MgO [189]. Таким образом, введение лимонной кислоты способствует внедрению ионов магния в кристаллическую решетку оксида цинка, что может быть связано с повышением однородности

исходного раствора в ходе высушивания за счет образования хелатных комплексов лимонной кислоты с ионами металлов.

На Рисунке 4.2 представлены изображения частиц порошков ZnO-MgO, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

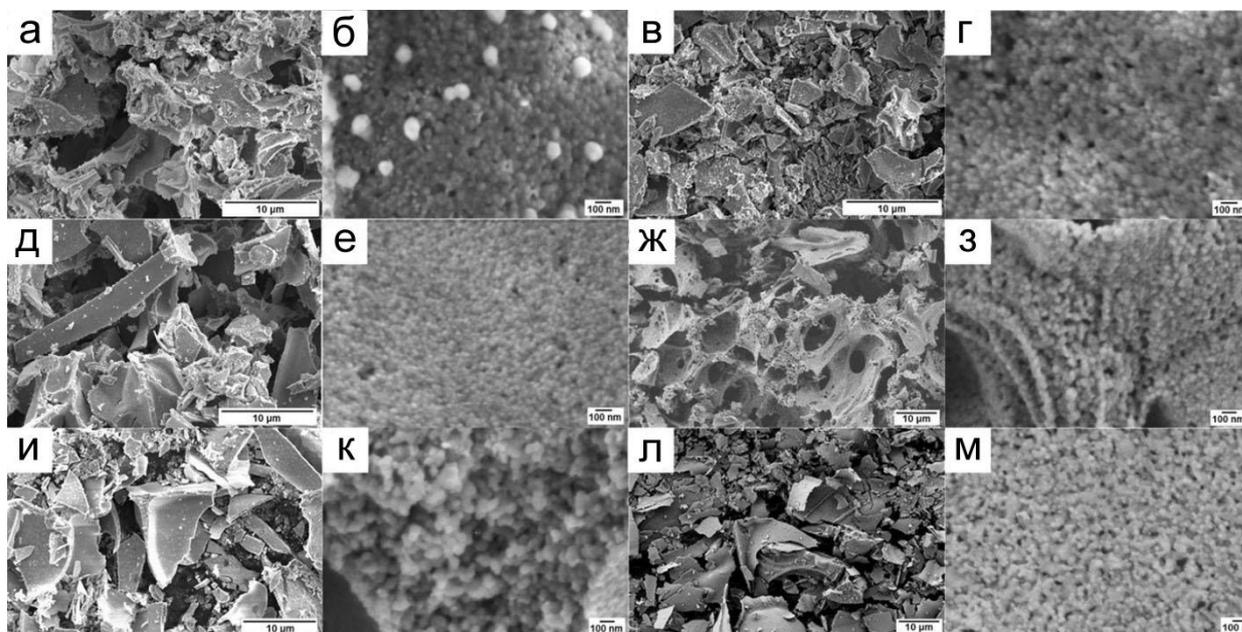


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображения порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини, образцы: 1 (а, б), 2 (в, г), 3 (д, е), 4 (ж, з), 5 (и, к), 6 (л, м) [186]

Синтезированные порошки состоят из агрегатов наночастиц. Форма наночастиц близка к сферической, средние размеры частиц соответствуют значениям, полученным из рентгеновских дифрактограмм.

Стоит отметить, что морфология частиц образца 5, синтезированного с использованием только поливинилпирролидона, значительно отличается от морфологии образца 6, синтезированного с использованием только лимонной кислоты. Образец 5 представляет собой монолитную пенистую структуру с порами различных размеров. Образец 6 представляет собой отдельные пористые агрегаты наноразмерных частиц.

На Рисунке 4.3 представлены спектры ИК поглощения порошков ZnO-MgO.

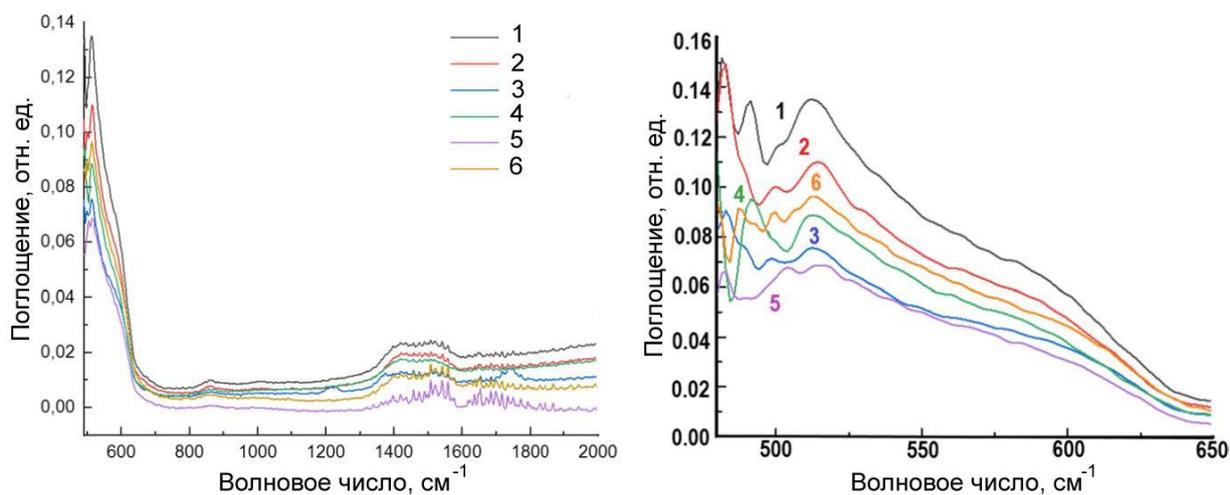


Рисунок 4.3 – Спектры ИК поглощения порошков ZnO-MgO

Полосы поглощения в спектральном диапазоне $700\text{-}2000\text{ см}^{-1}$ соответствуют органическим соединениям, адсорбированным на поверхности порошков. Полосы в области меньших волновых чисел характерны для оксида цинка [190]. Полосы с максимумами около 482 и 513 см^{-1} соответствуют колебаниям связи Zn-O, а пик с максимумом 513 см^{-1} может быть отнесён к колебаниям связи Mg-O [191].

4.2 Люминесцентные свойства порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини

Спектры люминесценции порошков ZnO-MgO представлены на Рисунке 4.4. Для наглядности спектры были нормированы на максимальное значение. Длина волны возбуждения люминесценции 400 нм .

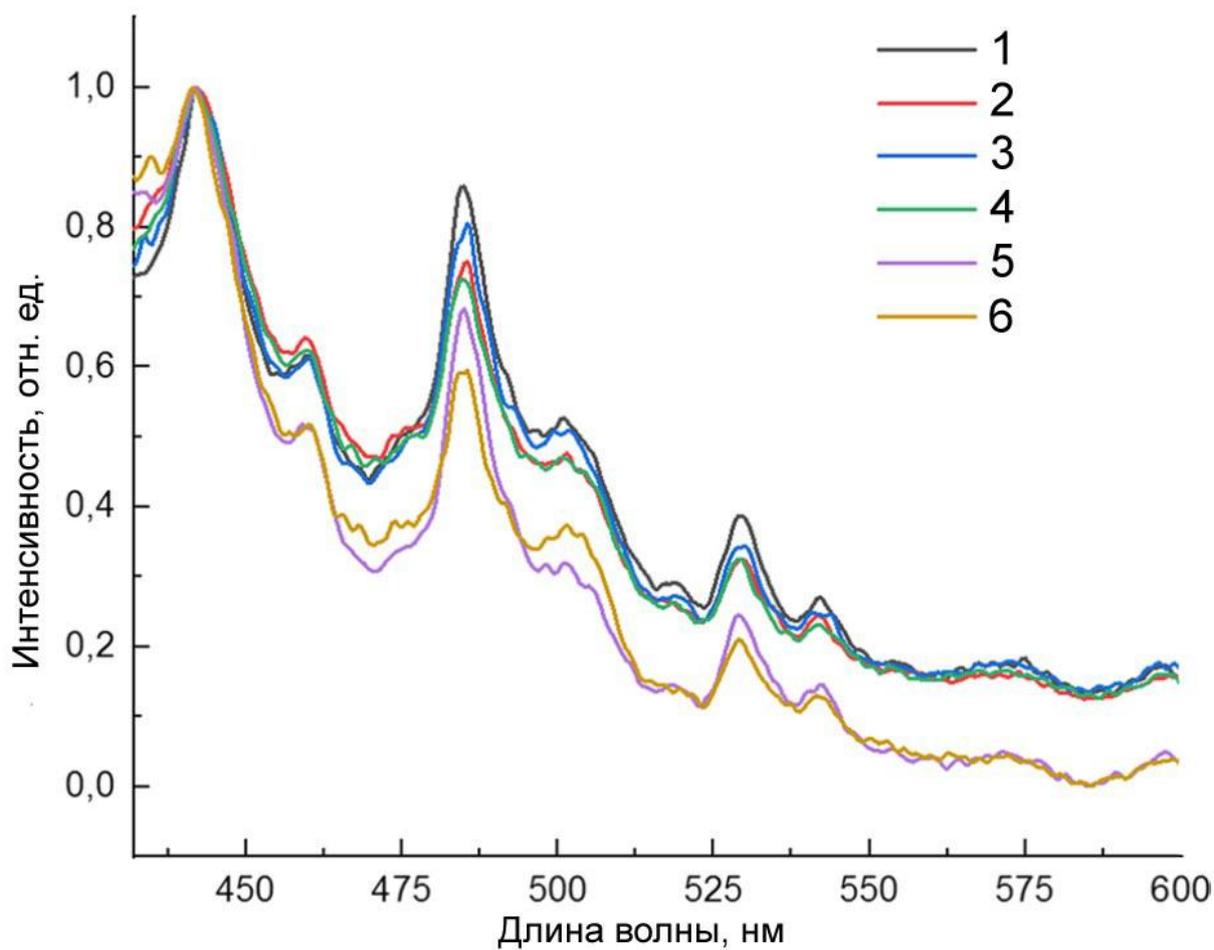


Рисунок 4.4 – Спектры люминесценции порошков ZnO-MgO в видимой части спектра

Ультрафиолетовая часть спектра люминесценции оксида цинка связана с рекомбинацией экситонов, а излучение в области больших длин волн связано с рекомбинацией сгенерированных под действием излучения дырок и структурных дефектов. В оксиде цинка также наблюдается люминесценция ионизированных внутренних дефектов, вакансий и ионов цинка в междоузлиях [192-194]. Нанокристаллические порошки оксида цинка имеют большую площадь поверхности, а значит, поверхностные дефекты также вносят вклад в спектр люминесценции материала [195].

В спектрах люминесценции синтезированных порошков наблюдаются полосы люминесценции структурных дефектов с максимумами около 415, 440 и 455 нм. Эти полосы соответствуют ионам цинка в междоузлиях [194]. Поскольку внедрение ионов магния в структуру ZnO было подтверждено данными

рентгеновской дифракции, наличие ионов цинка в междоузлиях является ожидаемым результатом. В спектрах наблюдаются полосы дефектных центров в структуре ZnO-MgO с максимумами около 450, 460, 480, 500, 520, 540, 570 и 600 нм. Полосы в диапазоне 525-575 нм относятся к кислородным вакансиям [192-193].

Изменение концентрации лимонной кислоты в исходном растворе не оказывает влияния на спектры люминесценции, а следовательно, и дефектную структуру синтезированных порошков. Полученная дефектная структура сохраняется в широком диапазоне концентраций лимонной кислоты в исходном растворе.

4.3 Адсорбционные и фотокаталитические и свойства порошков ZnO-MgO, синтезированных модифицированным методом Печини

Одним из наиболее широко используемых способов исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств нанокристаллических материалов является исследование кинетики разложения модельного красителя. Данный метод предполагает регистрацию изменения концентрации красителя спектрофотометрическим методом во время длительного воздействия УФ излучения на кювету, содержащую раствор красителя и исследуемый материал.

Обесцвечивание красителя определяется следующими процессами: фотолиз красителя под действием УФ излучения; адсорбция красителя на поверхности исследуемого материала; фотокаталитическое разложение адсорбированного красителя под действием активных форм кислорода, генерируемых фотокаталитическими частицами под действием УФ излучения.

На Рисунке 4.5 представлены изменения в спектрах поглощения водного раствора модельного красителя Chicago Sky Blue в процессе его адсорбции порошком ZnO-MgO (образец 1), фоторазложения под действием УФ излучения и фотокаталитического разложения в присутствии порошка ZnO-MgO (образец 1) и УФ излучения.

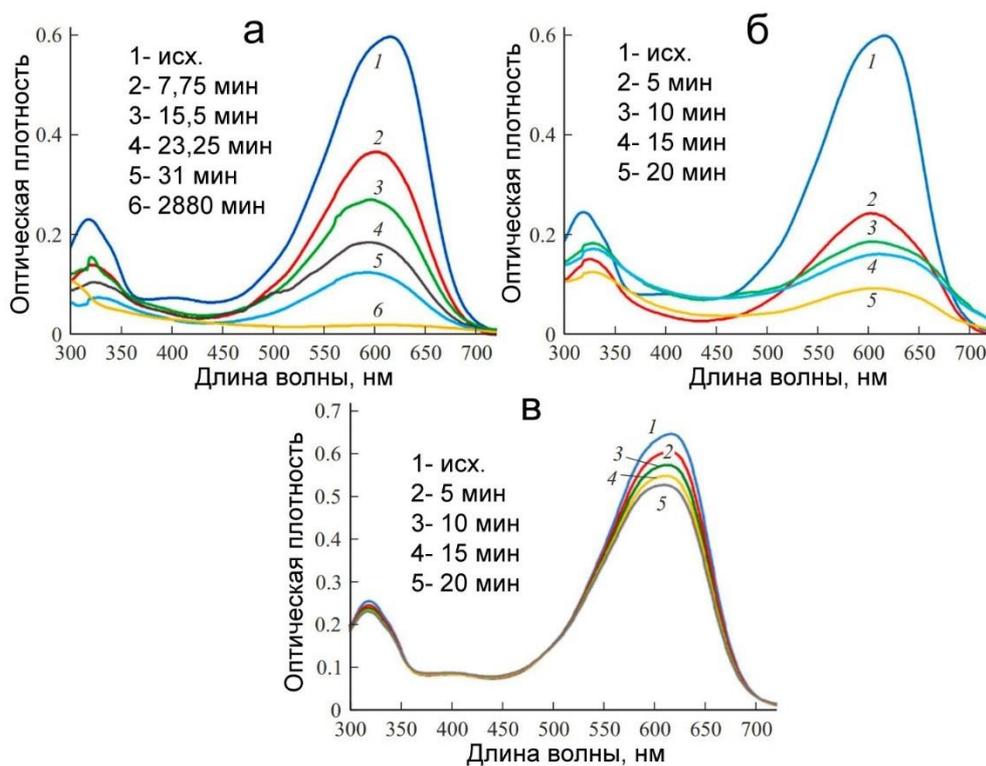


Рисунок 4.5 – Спектры поглощения, показывающие кинетику: а) адсорбции красителя порошком ZnO-MgO, б) фотокаталитического разложения красителя в присутствии порошка ZnO-MgO и УФ излучения, в) фотолиза красителя

Полученные из спектров зависимости относительной концентрации красителя от времени представлены на Рисунке 4.6.

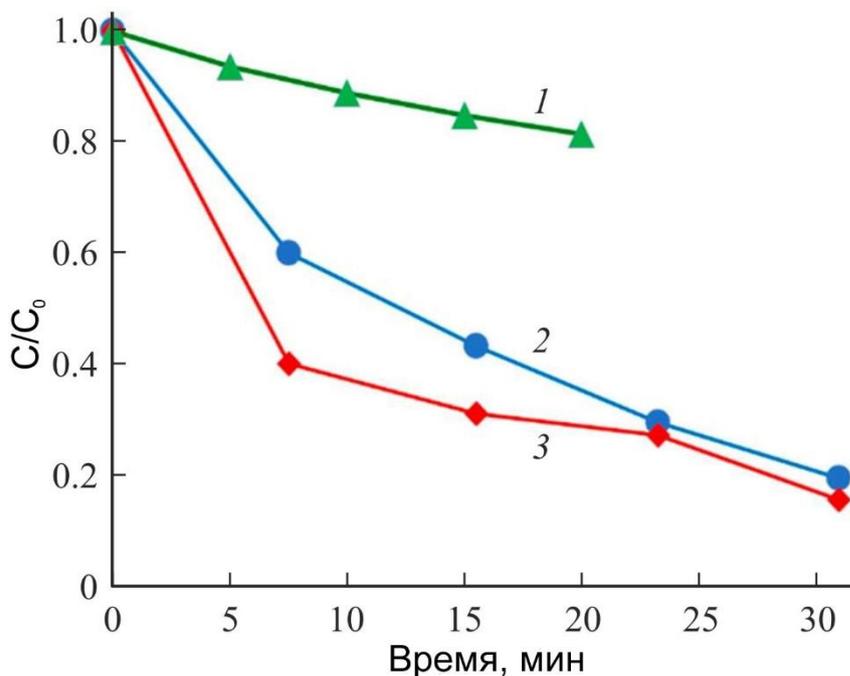


Рисунок 4.6 – Зависимости относительной концентрации красителя Chicago Sky Blue от времени в процессе фотолиза (1), адсорбции (2) и фотокаталитического разложения (3)

Из полученных зависимостей видно, что скорость процесса адсорбции значительно превышает скорость фотолиза, а скорость фотокаталитического разложения превышает скорость адсорбции. В следующих подразделах подробно будет рассмотрен каждый из этих процессов.

4.3.1 Кинетика фотолиза красителя Chicago Sky Blue

Фотолиз органических веществ чаще всего описывается кинетическим уравнением первого порядка [196-197]:

$$-\frac{dc}{dt} = kc, \quad (4.1)$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt}, \quad (4.2)$$

где t – время облучения (мин), C и C_0 – текущая и начальная концентрации красителя (ммоль/л), k – константа скорости реакции (1/мин). График зависимости C/C_0 от времени в логарифмической шкале представлен на Рисунке 4.7.

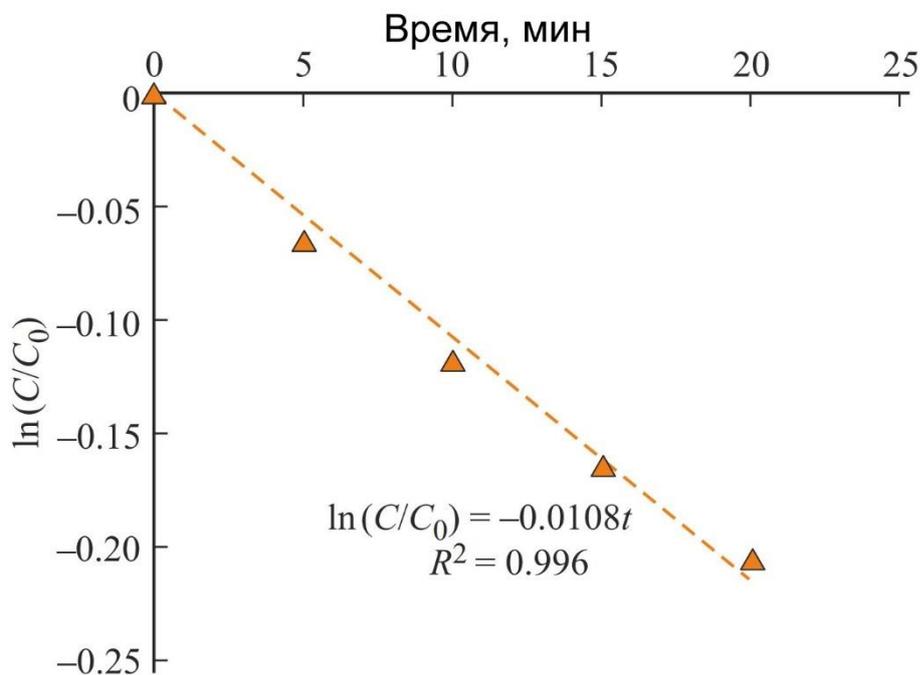


Рисунок 4.7. – Зависимость изменения концентрации красителя от времени в процессе фотолиза (в логарифмическом масштабе) [187]

Полученная зависимость аппроксимируется линейной функцией с коэффициентом детерминации, превышающим 0,99. Таким образом, полученный результат свидетельствует об адекватности выбранной кинетической модели.

4.3.2 Кинетика адсорбции красителя Chicago Sky Blue порошком ZnO-MgO

Наиболее заметное изменение концентрации в процессе адсорбции наблюдается в течение первых 15 мин, затем скорость процесса заметно уменьшается (Рисунок 4.6). Для более подробного описания процесса адсорбции на поверхности целесообразно использовать уравнение Лагергрена (уравнение псевдо-первого порядка) [198]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t), \quad (4.3)$$

где q_t – адсорбированное количество красителя в пересчете на 1 г адсорбента (ммоль/г), t – время (мин), q_e – равновесная адсорбционная емкость сорбента, k_f – константа скорости процесса адсорбции (1/мин).

На Рисунке 4.8 представлена зависимость $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, полученная на основе экспериментальных данных.

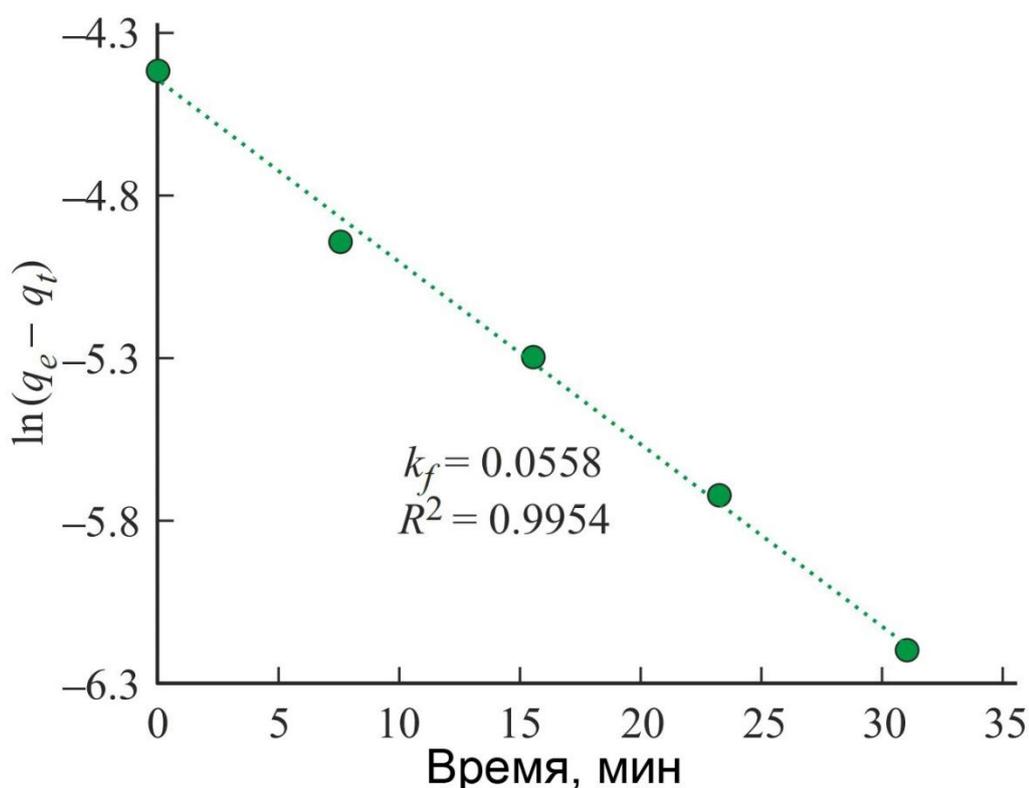


Рисунок 4.8 – Зависимость величины $\ln(q_e - q_t)$ от длительности процесса адсорбции [187]

Значение коэффициента детерминации, превышающее 0,99, свидетельствует об адекватности используемой теоретической модели. Полученное значение константы скорости процесса свидетельствует о высоких адсорбционных характеристиках синтезированного материала.

4.3.3 Кинетика фотокаталитического разложения красителя Chicago Sky Blue

Для описания кинетики фотокаталитического разложения красителей используется кинетическое уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда [199]:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 K_a + K_a C, \quad (4.4)$$

где C – концентрация красителя в момент времени t , k_1 – константа скорости фотокаталитического процесса, K_a – константа адсорбционного равновесия.

При концентрации красителя, не превышающей 1 ммоль/л, уравнение принимает вид кинетического уравнения псевдо-первого порядка:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 k_a t, \quad (4.5)$$

График зависимости (4.5) представлен на Рисунке 4.9.

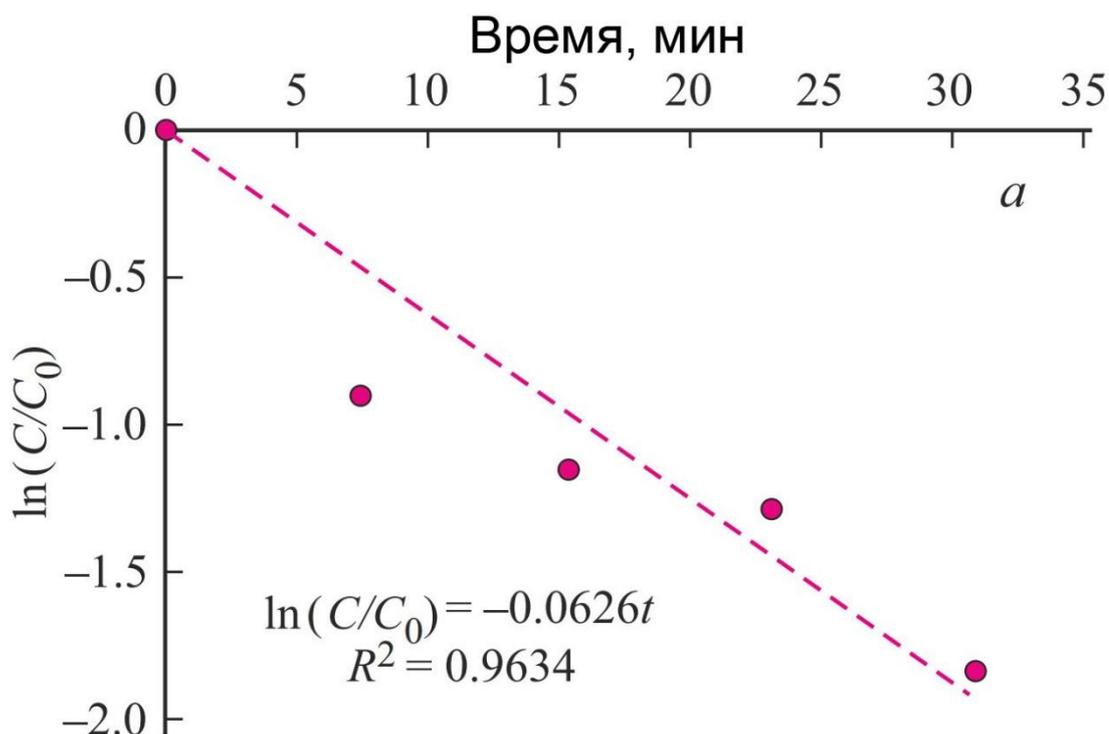


Рисунок 4.9 – Зависимость логарифма относительной концентрации от времени в процессе фотокаталитического разложения красителя в присутствии порошка ZnO-MgO [187]

Коэффициент детерминации при аппроксимации зависимости линейной функцией составляет 0,9634. Отклонение зависимости от линейной может быть связано с тем, что процессы адсорбции и десорбции происходят одновременно с фотолизом и фотокаталитическим разложением красителя. Полученное значение константы скорости $k = 0,062 \text{ мин}^{-1}$ превосходит константу разложения красителя на поверхности наностержней ZnO:Cr ($0,043 \text{ мин}^{-1}$) [200].

4.4 Выводы по Главе 4

В Главе 4 было продемонстрировано использование жидкостного метода с использованием поливинилпирролидона (модифицированного метода Печини) в задаче синтеза фотокаталитических материалов. Нанокристаллический ZnO-MgO, материал, синтез и исследование которого были представлены в данной главе,

может рассматриваться одновременно как фотокаталитический и люминесцентный материал.

Изменение дефектной структуры оксида цинка осуществляется путем введения в структуру магния, химического элемента с ионным радиусом, отличным от ионного радиуса цинка. Такой подход позволяет наводить постоянные дефекты в структуре, концентрация которых не уменьшается в ходе термообработки.

Для синтеза нанокристаллических порошков ZnO-MgO был использован модифицированный метод Печини, который можно рассматривать одновременно как разновидность полимерно-солевого метода и как разновидность классического золь-гель метода Печини. Этот метод открывает новые возможности для модификации структуры и свойств фотоактивных материалов: в Главе 4 было показано, что введение лимонной кислоты в исходный раствор способствует внедрению ионов магния в структуру оксида цинка, а также оказывает существенное влияние на морфологию частиц синтезируемых материалов.

ГЛАВА 5. Практические приложения фотоактивных материалов, синтезированных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона

В данной главе рассматривается использование жидкостных методов с использованием поливинилпирролидона в задаче синтеза фотоактивных материалов, не являющихся люминесцентными или фотокаталитическими. Также будут рассмотрены практические применения материалов, описанных в предыдущих главах.

5.1 Оптические композиты с повышенным коэффициентом отражения в ИК области спектра

Актуальной задачей является создание оптических композитов, обладающий низкой отражательной способностью в видимой части спектра и высокой – в инфракрасном диапазоне [201]. Существуют различные светопоглощающие материалы, имеющие такие свойства [202-203], однако зачастую они имеют сложную структуру, и поэтому их практическое применение нецелесообразно.

В данной главе описывается синтез и исследование светопоглощающих композитов, в которых в качестве полимерных матриц используются эпоксидная смола и полиуретан, а в качестве светопоглощающих добавок – PbS, Fe₃O₄ и CuS [204].

В Таблице 5.1 представлены химические составы исходных растворов, использованных для введения неорганических компонентов в полимерные матрицы. В Таблице 5.2 представлены химические составы полученных органо-неорганических композитов.

Таблица 5.1 – Химические составы исходных растворов

Компонент для введения в полимер	Исходные компоненты, масс. %					
	Pb(NO ₃) ₂	Fe ₃ O ₄	Cu(SO ₄) ₂ *5H ₂ O	Na ₂ S*9H ₂ O	H ₂ O	ПВП
PbS	4,6	-	-	1,8	92,2	1,4
CuS	-	-	4,5	2,1	92,1	1,3
Fe ₂ O ₃	-	4,7	-	-	93,9	1,4

Таблица 5.2 – Химические составы органо-неорганических композитов

Номер образца	Химический состав, масс. %						
	PbS	Fe ₃ O ₄	CuS	Эпоксидная смола 128	Джеффамин Д-230	Отвердитель аминного типа ЭТАЛ- 45М	Полиуретан
1	-	-	-	75	25	-	-
2	-	-	-	72	21	-	7
3	16	-	-	63	21	-	-
4	-	16	-	63	21	-	-
5	11	-	-	62	21	-	6
6	-	13	-	61	20	-	6
7	40	-	-	40	-	20	-
8	-	-	20	54	-	26	-
9	7,5	7,5	-	57	-	28	-
10	30	-	-	47	-	23	-

На Рисунке 5.1 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков PbS, Fe₃O₄ и CuS, использованных для создания органо-неорганических композитов.

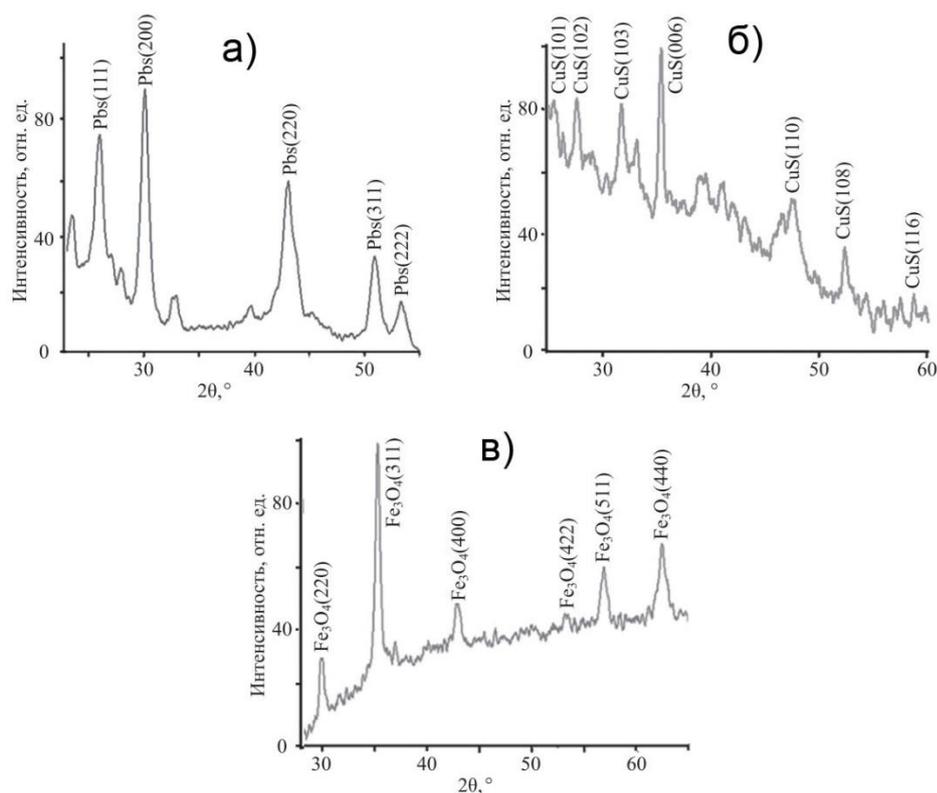


Рисунок 5.1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков PbS (а), CuS (б) и Fe₃O₄ (в)

Полученные порошки представляют собой смесь аморфной и кристаллической фазы. В дифрактограммах наблюдаются пики, соответствующие фазам PbS, CuS и Fe₃O₄, пики иных фаз в дифрактограммах обнаружены не были.

В Таблице 5.3 представлены значения средних размеров кристаллов синтезированных неорганических пигментов.

Таблица 5.3 – Средние размеры кристаллов синтезированных порошков

Образец	Средний размер кристаллов, нм
PbS	11
CuS	27
Fe ₃ O ₄	20

Все синтезированные порошки имеют средний размер частиц, не превышающий 30 нм. Малый размер частиц необходим для создания однородных композитов. Стоит отметить, что эффективность использования поливинилпирролидона в качестве стабилизатора подтверждается малым размером

частиц (11-27 нм), что существенно меньше, чем при использовании ЭДТА (64 нм) [205].

Результаты исследования микротвердости по Виккерсу полученных композитов представлены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Микротвердость по Виккерсу синтезированных органо-неорганических композитов

Образец	Микротвердость по Виккерсу, HV 0,05/15
1	110
2	116
3	125
4	132
5	125
6	190
7	100
8	187
9	194

С увеличением содержания неорганических пигментов увеличивается микротвёрдость композитов. Введение полиуретана также приводит к возрастанию микротвердости материалов. Наибольшее влияние на микротвердость оказывает введение Fe_3O_4 (14 %), одновременное введение сульфида свинца приводит к увеличению микротвердости на 70 %. Введение сульфида меди не оказывает влияния на микротвердость композитов.

Спектры отражения полученных композитов (образцы 7, 8 и 9) представлены на Рисунке 5.2.

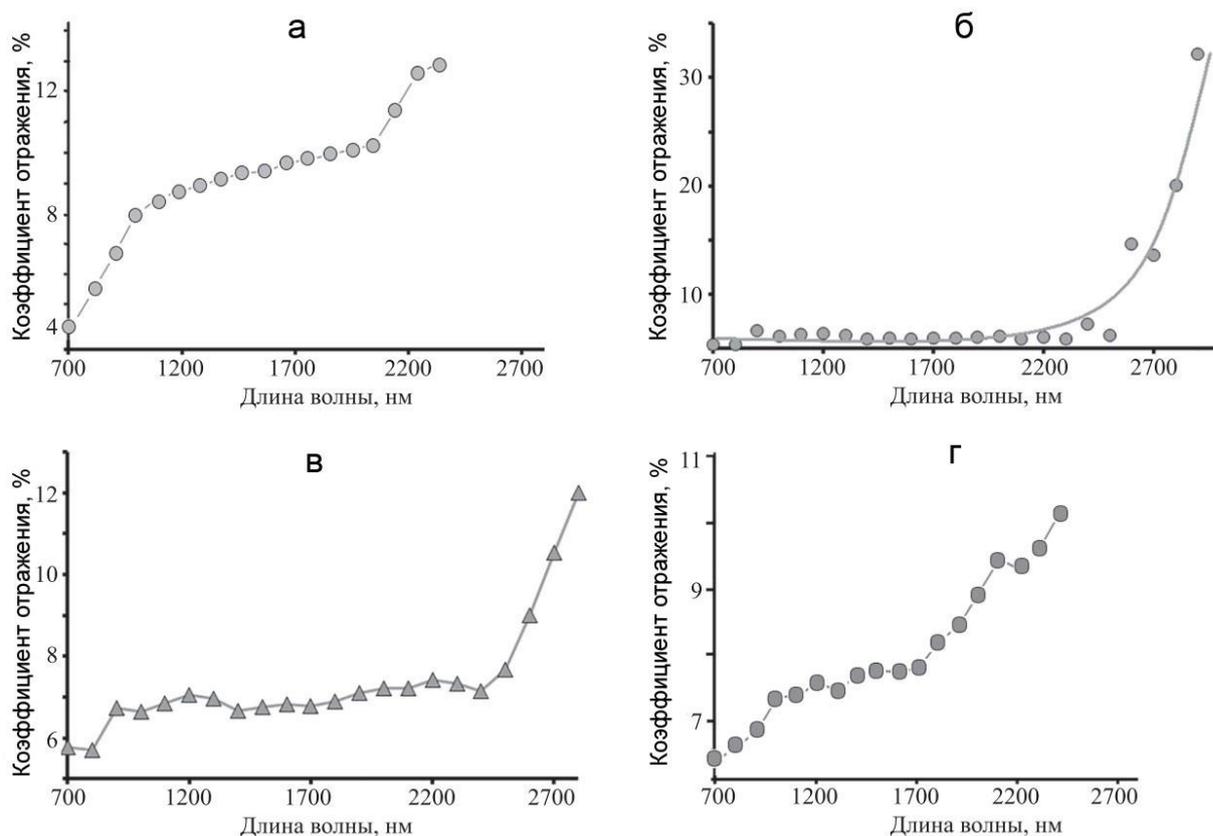


Рисунок 5.2 – Спектры отражения органо-неорганических композитов: а) образец 8 (CuS + эпокс. смола), б) образец 9 ($\text{PbS} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ + эпокс. смола), в) образец 10 (PbS + эпокс. смола), г) образец 10 после дополнительной термообработки (120°C , 2 ч)

Во всех образцах с увеличением длины волны наблюдается увеличение коэффициента отражения в ближней ИК области спектра. Этот эффект наиболее заметен для образца 8, содержащего CuS и эпоксидную смолу. Дополнительная термообработка приводит к небольшому увеличению коэффициента отражения образца, содержащего CuS , в ИК области спектра.

В данном разделе продемонстрировано практическое применение контроля размера частиц с помощью поливинилпирролидона, используемого в качестве стабилизатора. Синтезированные органо-неорганические композиты обладают высоким поглощением в видимой части спектра, а также повышенным коэффициентом отражения в ближней ИК области спектра. Была продемонстрирована возможность модификации микротвердости материалов путём изменения состава вводимого неорганического пигмента.

5.2 Люминесцентный волоконный датчик температуры на основе люминесцентных порошков $YAG:R^{3+}$

Волоконно-оптические датчики температуры имеют ряд преимуществ по сравнению с электрическими датчиками, а именно высокую устойчивость к электромагнитным помехам, вибрациям, а также высокую коррозионную стойкость [206]. Существуют различные типы волоконно-оптических датчиков, принцип работы которых основан на использовании прецизионных оптических элементов, таких как волоконные брэгговские решетки [207] или интерферометр Маха-Цендера [208]. Ввиду сложности конструкции такие датчики имеют высокий риск повреждения.

Таким образом, целесообразно использовать люминесцентные датчики температуры. Помимо простоты конструкции преимуществами таких датчиков являются быстрый отклик и высокая чувствительность [209]. Принцип действия люминесцентных датчиков температуры основан на температурном тушении люминесценции редкоземельных металлов, введенных в кристаллическую матрицу [210].

В данном разделе описывается синтез и исследование структурных и люминесцентных свойств нанокристаллических люминофоров на основе YAG , а также конструкция волоконно-оптического датчика с использованием таких люминофоров в качестве чувствительного элемента [211-212].

5.2.1 Синтез и исследование свойств нанокристаллических люминофоров $YAG:R^{3+}$ ($R = Ce, Dy, Yb$)

Нанокристаллические порошки $YAG:R^{3+}$ были синтезированы полимерно-солевым методом. Концентрация ПВП во всех исходных растворах составляла 50 г/л (5 г конечного продукта). Массы солей были взяты в стехиометрических соотношениях из расчета 5 г конечного продукта на 400 мл исходного раствора.

Концентрация легирующего элемента в образцах составляет 2 масс. %. После высушивания раствором полученная композиция была подвергнута термообработке при температуре 1000 °С в течение 2 ч.

На Рисунке 5.3 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных нанокристаллических порошков.

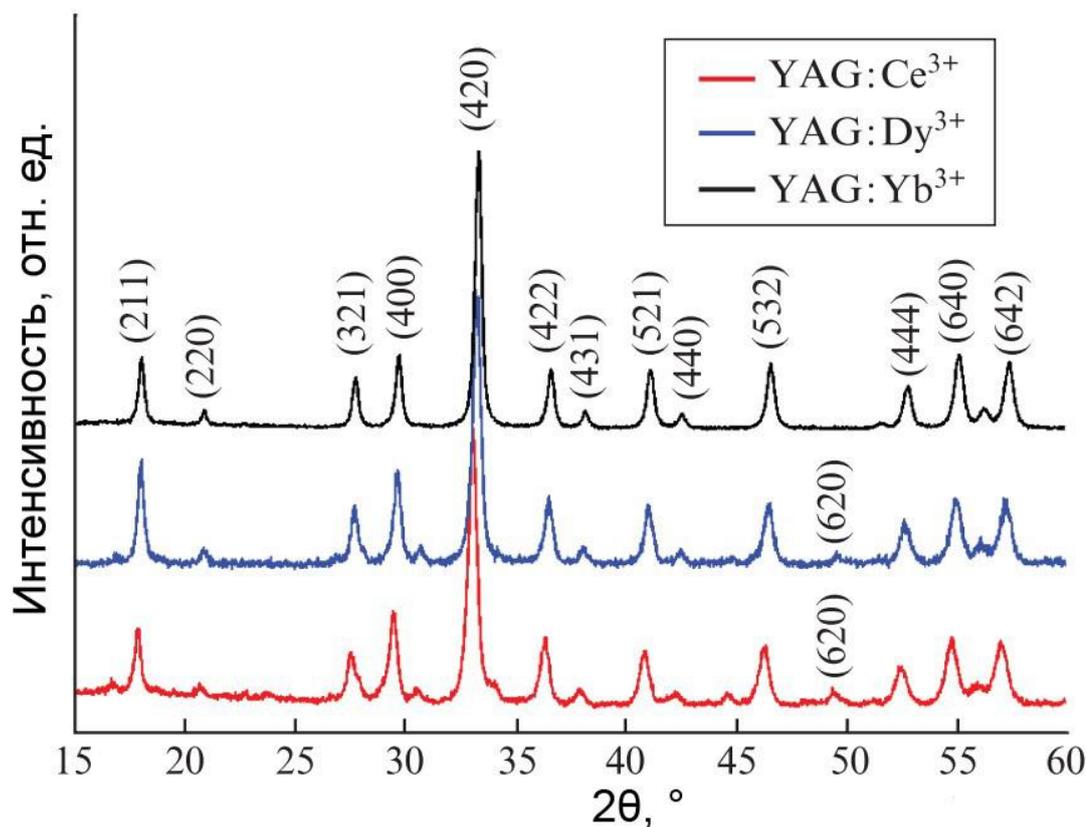


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы порошков YAG:Ce^{3+} , YAG:Dy^{3+} и YAG:Yb^{3+}

Все полученные образцы состоят из фазы алюмоиттриевого граната. Пики других фаз обнаружены не были. В ряду образцов YAG:Yb^{3+} , YAG:Dy^{3+} , YAG:Ce^{3+} наблюдается сдвиг максимумов пиков на дифрактограммах в сторону меньших углов. Этот эффект наиболее наглядно проявляется для кристаллографической плоскости (420). Сдвиг пиков связан с расширением кристаллической решетки при введении ионов лантаноидов с различными ионными радиусами.

Параметры структуры синтезированных порошков, полученные из рентгеновских дифрактограмм, а также кристаллические ионные радиусы примесей, взятые из литературы, представлены в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Параметры структуры нанокристаллических порошков YAG:R³⁺

Образец	Кристаллический ионный радиус примеси, Å [213]	Параметр кристаллической решетки a , Å	Объем кристаллической ячейки, Å ³	Средний размер нанокристаллов, нм
YAG:Ce ³⁺	1,28	12,0547(10)	1751,73(40)	19
YAG:Dy ³⁺	1,17	12,0495(16)	1749,47(68)	23
YAG:Yb ³⁺	1,12	12,0247(7)	1738,71(31)	27
Монокристалл YAG [140]	1,16 (Y)	12,002(2)	1728,86(9)	-

Параметры кристаллической решетки и объема элементарной ячейки, полученные для синтезированных люминофоров, превышают значения, соответствующие нелегированному монокристаллу алюмоиттриевого граната. С увеличением ионного радиуса легирующего элемента увеличивается постоянная кристаллической решетки, что подтверждает тот факт, что причиной увеличения постоянной a является введение в структуру легирующих элементов.

На Рисунке 5.4 представлены СЭМ-изображения частиц порошков YAG:Yb³⁺ и YAG:Ce³⁺.

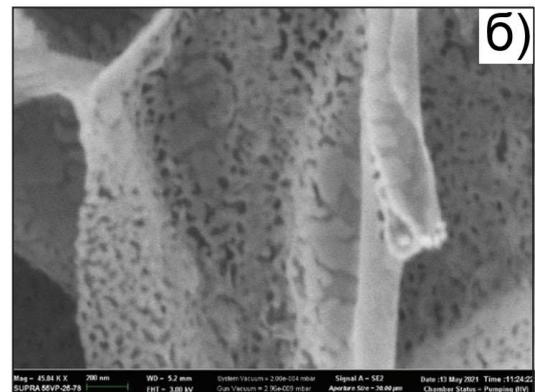
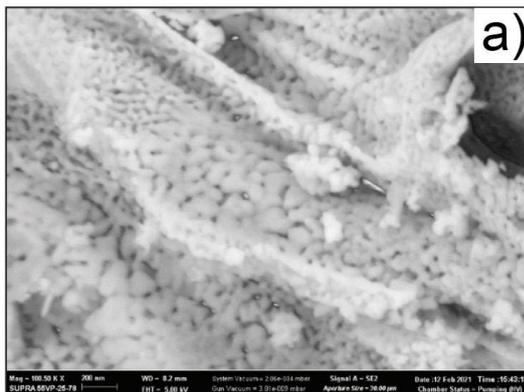


Рисунок 5.4 – СЭМ-изображения частиц порошков YAG:Yb³⁺ (а) и YAG:Ce³⁺ (б)

Синтезированные порошки представляют собой пористые агрегаты наноразмерных частиц. Средний размер нанокристаллов, рассчитанный из рентгеновских дифрактограмм, лежит в пределах 19-27 нм, что согласуется с визуальной оценкой снимков, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа.

На Рисунках 5.5, 5.6 и 5.7 соответственно представлены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{YAG}:\text{Dy}^{3+}$ и $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$. Для наглядности спектры нормированы на максимальное значение.

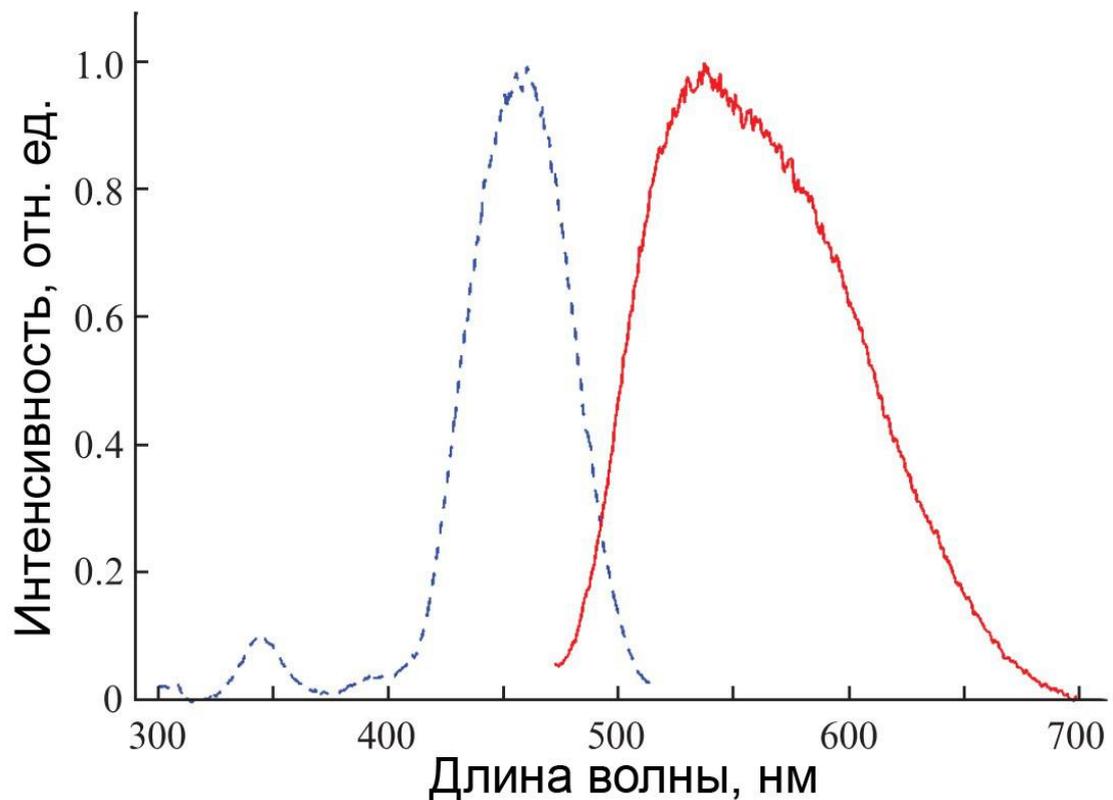


Рисунок 5.5 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образца $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$

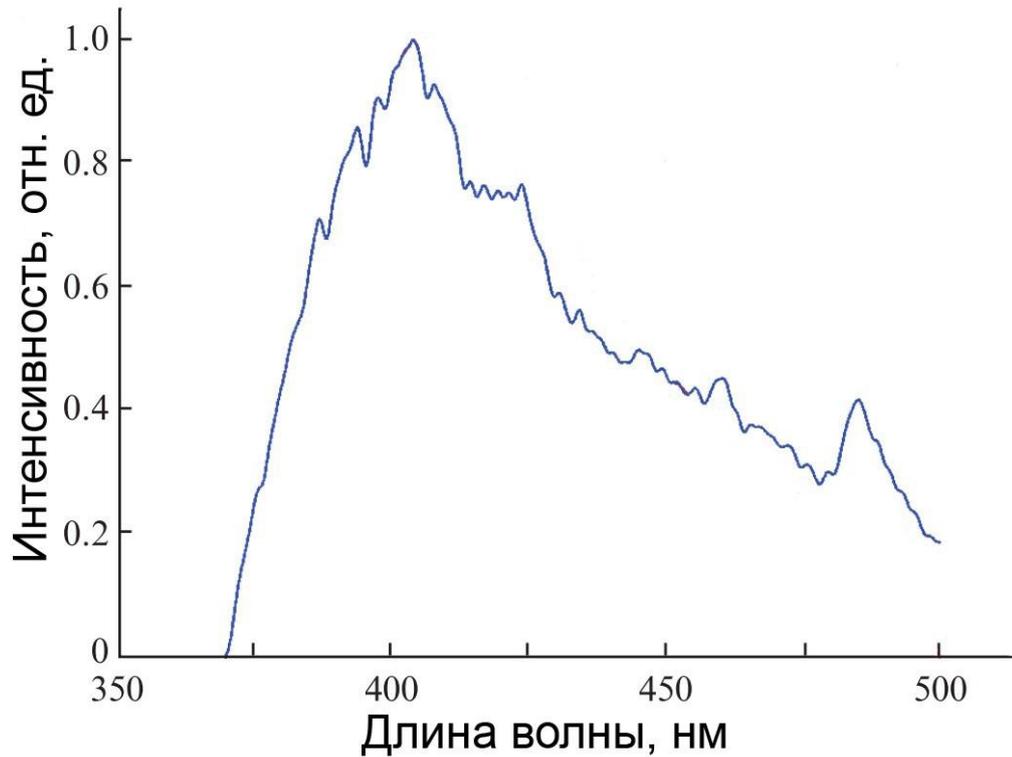


Рисунок 5.6 – Спектр люминесценции образца YAG:Dy³⁺

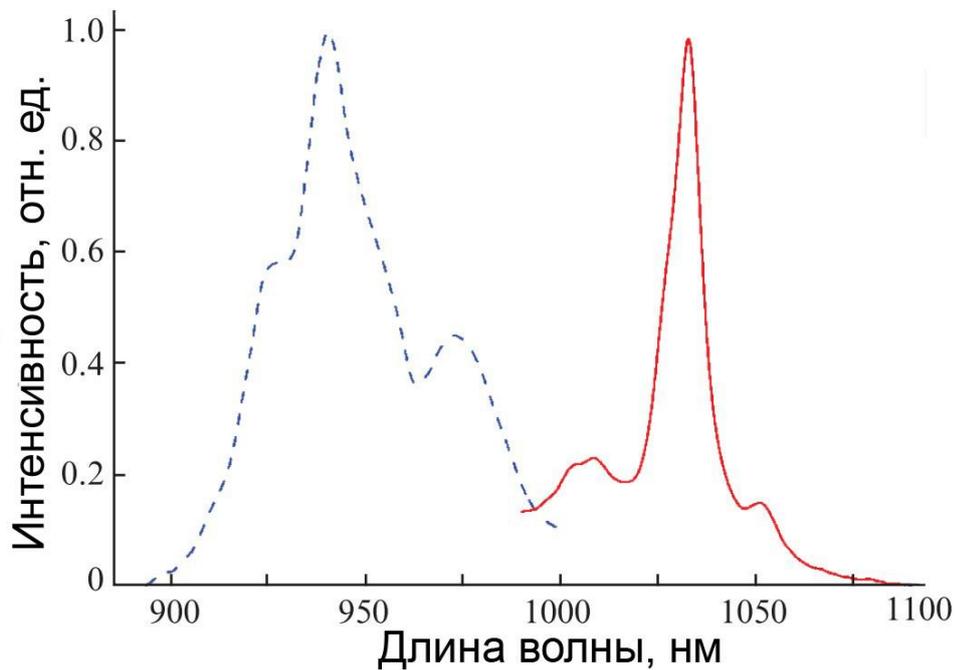


Рисунок 5.7 – Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образца YAG:Yb³⁺

Полосы люминесценции с максимумами около 400 и 480 нм, наблюдаемые в спектре образца YAG:Dy³⁺, связаны с электронными переходами ионов диспрозия ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^5H_{15/2}$ [214]. Широкая полоса люминесценции, наблюдаемая в

спектре образца YAG:Ce^{3+} соответствует электронному переходу $5d^1-4f^1$ [131], в спектре образца YAG:Yb^{3+} наблюдаются полосы электронного перехода $^2F_{5/2}-^2F_{7/2}$ ионов иттербия. Спектры люминесценции двух последних порошков полностью соответствуют спектрам, полученных в Главе 3 для образцов с аналогичным составом.

5.2.2 Конструкция и исследование характеристик датчика температуры на основе люминофоров YAG:R^{3+} ($R = \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Yb}$)

Разработанная конструкция, а также фотография люминесцентного датчика температуры представлены на Рисунке 5.8.

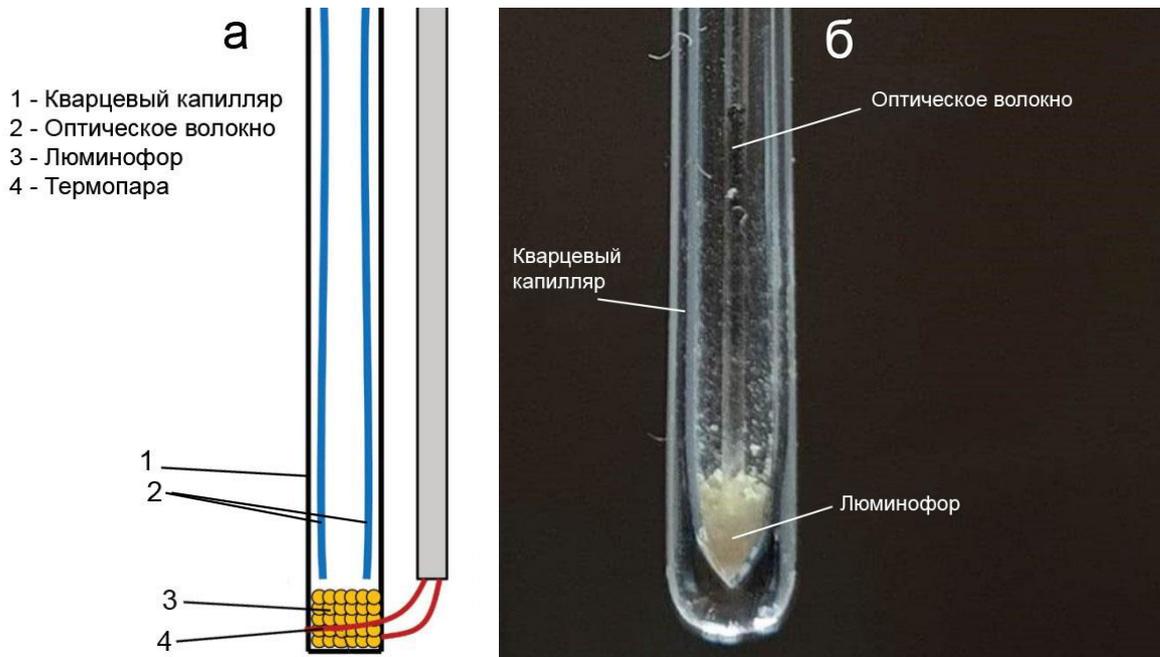


Рисунок 5.8 – Конструкция (а) и фотография (б) люминесцентного волоконного датчика на основе люминофоров YAG:R^{3+}

Разработанный волоконно-оптический люминесцентный датчик состоит из кварцевого капилляра длиной 45 мм и диаметром полости 0,8 мм, запаянного с одной из сторон, многомодового волоконного световода с сердцевиной на основе кварцевого стекла марки КУВИ (диаметр 400 мкм) и нанокристаллического порошка YAG:R ($R=\text{Ce}^{3+}$, Dy^{3+} и Yb^{3+}) в качестве чувствительного элемента (люминофора). Для измерения температуры в ходе исследования характеристик

датчика была использована термопара. Нагрев чувствительного элемента осуществлялся при помощи нихромовой проволоки Х20Н80, намотанной вокруг капилляра.

Принцип действия датчика основан на температурном тушении люминесценции (уменьшении интенсивности люминесценции при нагревании чувствительного элемента). При увеличении температуры происходит уширение спектров поглощения, что приводит к уменьшению коэффициента поглощения на заданной длине волны и, соответственно, к уменьшению интенсивности люминесценции.

На Рисунке 5.9 представлены температурные зависимости интенсивности люминесценции полученные для датчиков, сконструированных с использованием люминофоров YAG:Ce^{3+} , YAG:Dy^{3+} и YAG:Yb^{3+} .

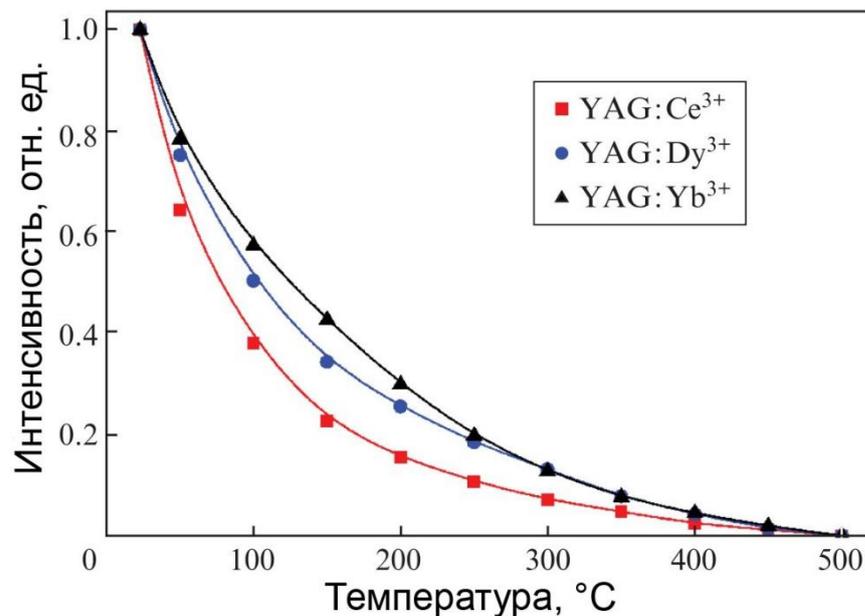


Рисунок 5.9 – Температурные зависимости интенсивности люминесценции люминофоров

Полученные зависимости аппроксимируются экспоненциальной функцией с параметром достоверности $R^2 > 0,99$. Наибольшее изменение интенсивности люминесценции при температурах до 150 °C наблюдается для люминофора YAG:Ce^{3+} , что позволяет обеспечить максимальную чувствительность датчика в

этом диапазоне. Датчики температуры на основе YAG:Dy^{3+} и YAG:Yb^{3+} обладают более высокой чувствительностью при более высоких температурах.

5.3 Золь-гель материалы системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$

5.3.1 Люминесцентный золь-гель материал $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$

Введение ионов марганца в кристаллические матрицы широко используется при создании новых люминесцентных материалов [215-217]. В зависимости от типа координации ионы Mn^{2+} люминесцируют в зелёной (тетраэдрическая координация) [21] и в красной области спектра (октаэдрическая координация) [22]. Помимо этого, в материалах, содержащих ионы марганца, играть роль люминесцентных центров могут и собственные дефекты, возникающие вследствие деформации кристаллической решетки при введении ионов Mn^{2+} [218-220].

Кристаллические фазы, образующиеся в ходе кристаллизации стекла системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, представляют интерес для создания люминофоров, содержащих ионы марганца [221]. Ионные радиусы Mg^{2+} и Mn^{2+} близки, поэтому во многих кристаллических фазах ионы марганца способны замещать ионы магния [21]. Ионы Mn^{2+} также способны окисляться до Mn^{4+} , в таком случае они замещают ионы Al^{3+} и люминесцируют в диапазоне длин волн 600-800 нм [21].

Было показано, что применение осветительного оборудования с использованием марганецсодержащего люминофора позволяет повысить урожайность овощной культуры на 50% по сравнению с использованием коммерческих осветительных систем [220]. Однако люминофор $\text{Ba}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{MgSi}_2\text{O}_8$, исследованный в работе [220], помимо ионов марганца, содержал ионы европия, что существенно увеличивает стоимость материала. Предлагаемый люминесцентный материал системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ представляет собой альтернативу данному материалу, не содержащую дорогостоящих редкоземельных металлов. Использование низкотемпературных жидкостных методов также позволяет удешевить производство марганецсодержащих

люминофоров. В данном разделе описывается синтез низкотемпературным золь-гель методом с использованием ПВП и исследование свойств люминофора системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$. Поливинилпирролидон был использован с целью добиться высокой однородности синтезируемого материала.

В Таблице 5.6 представлен химический состав синтезированных люминофоров системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$.

Таблица 5.6 – Химический состав синтезированных гелей

Образец	Химический состав композитов, мол. %				
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	MnO
1	11.2	16.5	72.3	-	-
2	8.0	17.1	68.6	5.4	0.9
3	9.9	16.9	68.8	-	4.4
4	68.6	16.4	2.4	12.0	0.6

Гели были высушены при температуре 70 °С, затем подвергнуты термической обработке при температурах 600, 900 и 1150 °С в течение 2 ч. Результаты исследования эволюции геля в ходе термообработки методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) представлены на Рисунке 5.10. В качестве примера представлены данные для геля 3.

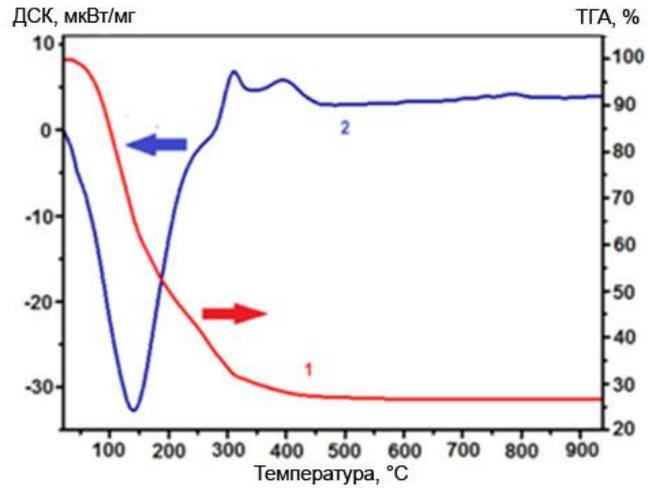


Рисунок 5.10 – Результаты исследования эволюции геля 3 в ходе термообработки методами ДСК и ТГА

Разложение исходных компонентов полностью завершается до достижения температуры 500 °С. Эндотермический процесс, происходящий при температурах 50-150 °С, связан с удалением летучих компонентов, а экзотермические процессы при температурах 300-450 °С соответствуют разложению солей и органических соединений. Согласно данным ТГА, все эти процессы сопровождаются уменьшением массы образца.

Рентгеновские дифрактограммы гелей 1, 2 и 3, подвергнутых термообработке при различных температурах представлены на Рисунке 5.11.

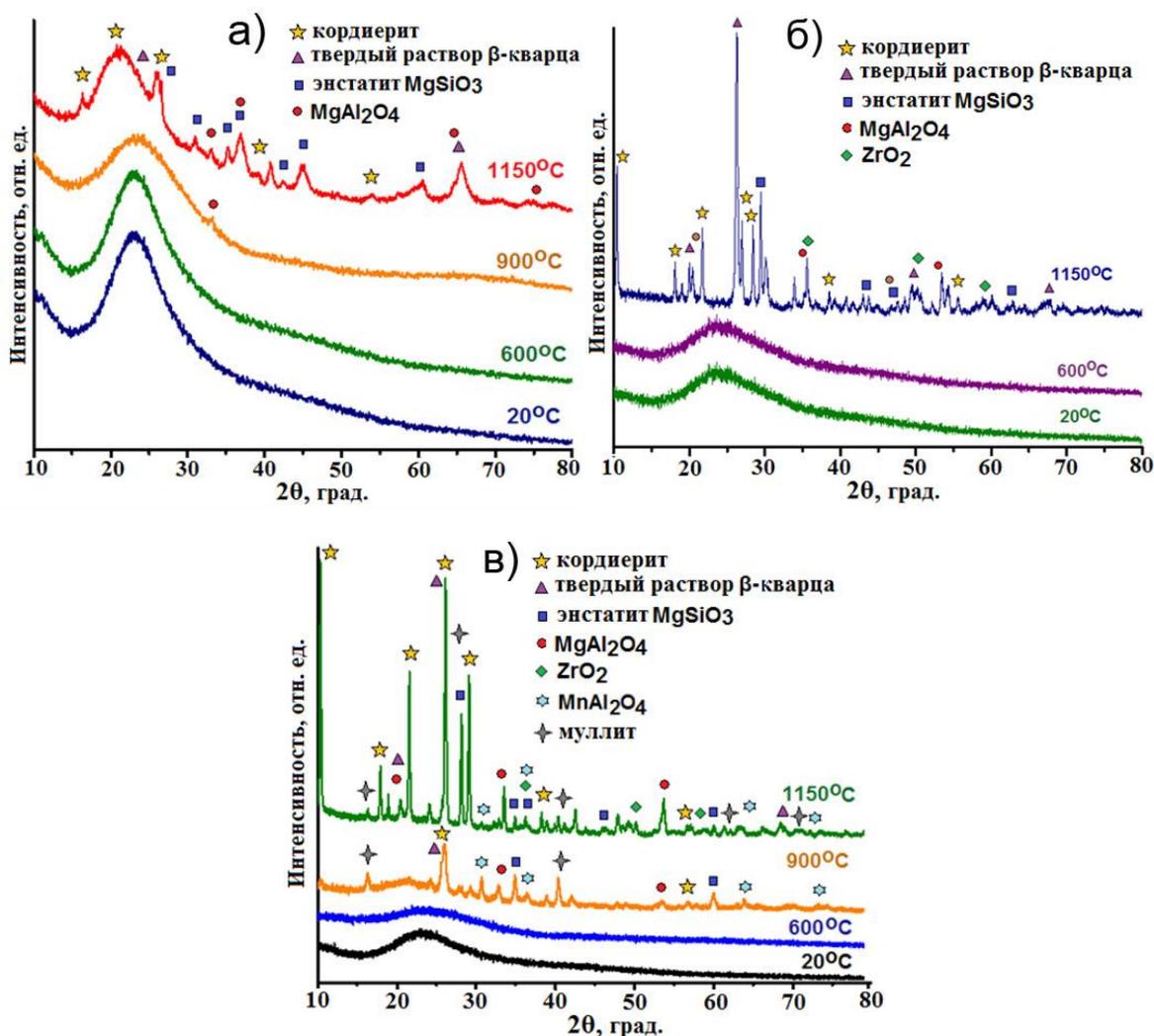


Рисунок 5.11 – Рентгеновские дифрактограммы образцов гелей 1 (а), 2 (б) и 3 (в), термообработанных при температурах 600, 900 и 1150 °С

Все исходные гели, а также гели, термообработанные при температуре 600 °С, полностью состоят из аморфной фазы. Образец 1, не содержащий MnO , в отличие от марганецсодержащего геля, после термообработки при 900 °С остается аморфным и содержит значительное количество аморфной фазы после термообработки при 1150 °С. Отсюда можно сделать вывод, что введение марганца в состав геля приводит к его кристаллизации при более низких температурах. Схожий эффект наблюдался ранее в других силикатных материалах [217,221]. В отожженных гелях наблюдаются кристаллические фазы кордиерита, энстатита, диоксида циркония, твёрдых растворов β -кварца и другие. Стоит отметить, что схожие процессы кристаллизации наблюдаются в стеклах системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ [219].

На Рисунках 5.12 и 5.13 представлены спектры люминесценции геля 2, подвергнутого термообработке при температурах 900 и 1150 °С соответственно.

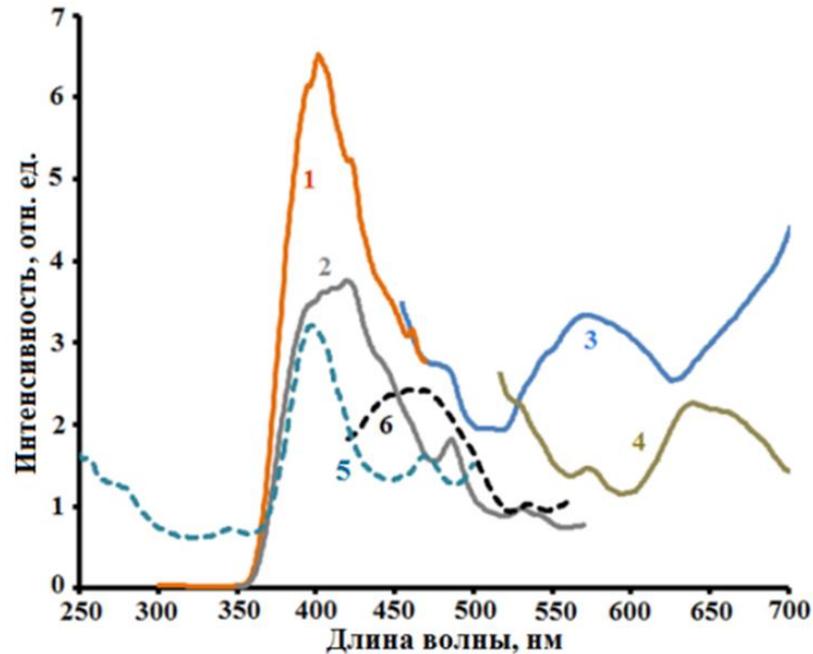


Рисунок 5.12 – Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции геля 2, термообработанного при температуре 900 °С при длине волны возбуждения: 1 – 250 нм, 2 – 350 нм, 3 – 400 нм, 4 – 480 нм, 5-6 – спектры возбуждения люминесценции

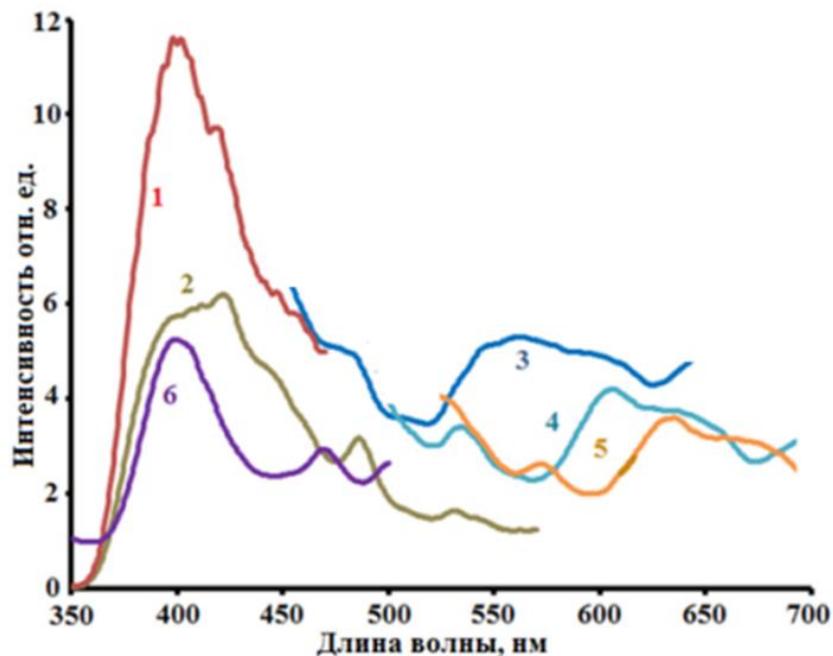


Рисунок 5.13 – Спектры люминесценции геля 2, термообработанного при температуре 1150 °С при длине волны возбуждения: 1 – 250 нм, 2 – 300 нм, 3 – 400 нм, 4 – 450 нм, 5 – 480 нм, 6 – спектр возбуждения люминесценции

В спектрах наблюдаются полосы люминесценции в областях спектра 350-450 и 550-650 нм. Предположительно эти полосы являются результатом наложения полос люминесценции, что связано с наличием нескольких кристаллических фаз в синтезированном материале, а также с сильной зависимостью спектра люминесценции марганца от его валентности и координации.

Полоса в синей области спектра может быть приписана люминесценции структурных дефектов алюмомагниевого шпинели [222]. Также в данном спектральном диапазоне проявляют себя дефекты, характерные для SiO_2 , полученного золь-гель методом [223].

В спектральном диапазоне 500-650 нм наблюдаются полосы малой интенсивности, которые могут быть отнесены к люминесценции ионов Mn^{2+} в тетраэдрическом окружении в кристаллах MgAl_2O_4 [21,224]. Слабая интенсивность этих полос может быть объяснена малым содержанием алюмомагниевого шпинели в синтезированном материале. Люминесценция в красной области спектра также может быть связана с наличием в структуре материала ионов Mn^{4+} [21,225], что обусловлено частичным окислением марганца в процессе синтеза. Также наличие полос в данной области спектра может быть связано с дефектами в структуре SiO_2 [223].

Полосы в спектрах люминесценции и в спектрах возбуждения люминесценции перекрываются в диапазоне 400-450 нм. Отсюда можно сделать вывод о возможности протекания процессов реабсорбции и переноса энергии между различными типами люминесцентных центров.

Помимо эффекта влияния марганца на кристаллизацию в золь-гель люминофорах $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$, было показано, что добавление гидрофторида аммония в исходный раствор также приводит к ускорению процессов кристаллизации. На Рисунке 5.14 представлены рентгеновские дифрактограммы геля 4, синтезированного с использованием гидрофторида аммония (5 масс. % в исходном растворе) и без него.

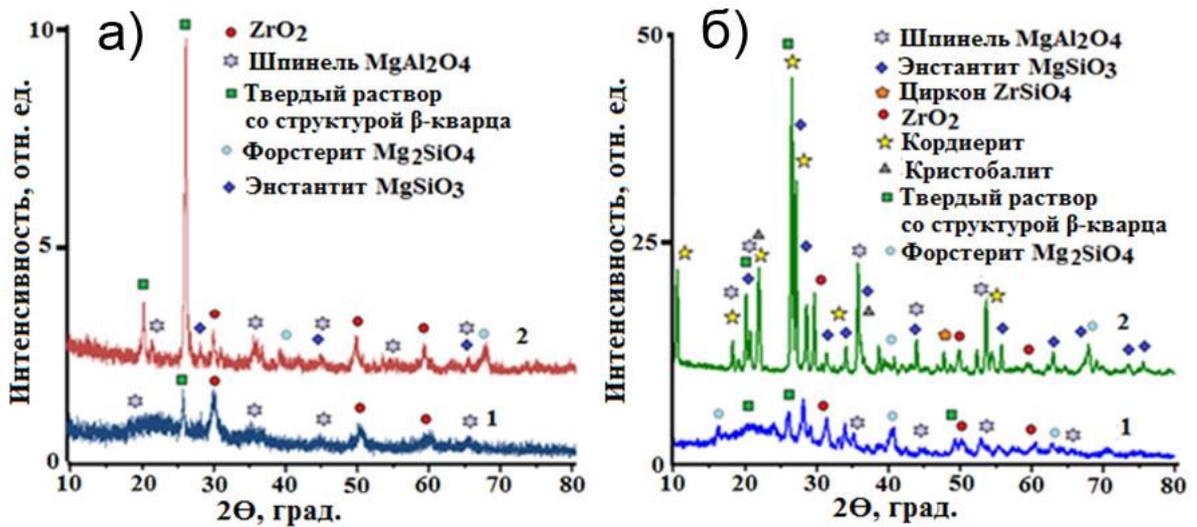


Рисунок 5.14 – Рентгеновские дифрактограммы образца 4, синтезированного с использованием NH_4HF (б) и без (а), термообработанного при температуре 900 (кривые 1) и 1150 °С

Из Рисунка 5.14 видно, что в дифрактограмме образца, синтезированного с использованием гидрофторида аммония при температуре 900 °С, наблюдается больше пиков, и интенсивность этих пиков выше, чем в дифрактограмме образца, синтезированного без NH_4HF . В дифрактограммах не наблюдается пиков фторсодержащих фаз. Это свидетельствует о переходе фтора в газовую фазу в процессе синтеза. Таким образом, можно сделать вывод, что введение гидрофторида аммония в исходный раствор способствует протеканию процессов кристаллизации в гелях $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$.

В полученных люминофорах $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ наблюдаются полосы люминесценции в синем и красном спектральном диапазоне, что делает возможным их использование в системах освещения для агротехнических применений.

5.3.2 Золь-гель композиция для упрочнения кварцевой керамики

Кварцевая керамика широко используется в качестве огнеупорного материала [226]. Одним из основных недостатков данного материала являются

фазовые превращения при нагревании: образование фазы кристобалита приводит к изменению структуры материала и уменьшению его механической прочности [227]. Таким образом, актуальной задачей является повышение механической прочности кварцевой керамики и препятствование образованию фазы кристобалита. Одним из известных способов упрочнения керамических изделий является использование стеклокристаллических глазурей [228], в том числе полученных с использованием низкотемпературного золь-гель метода [229]. В данном разделе описано применение золь-гель композиции системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, не содержащей марганец, для упрочнения кварцевой керамики [230].

Химические составы исходных растворов для пропитки кварцевой керамики представлены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7. – Химический состав исходных растворов

№	Химический состав, масс. %						
	Вода	Пропанол-2	$Al(NO_3)_3$	$Mg(NO_3)_2$	$Si(OC_2H_5)_4$	$ZrOCl_2$	ДМФА
1	38.35	10.61	8.61	11.39	23.49	1.49	6.06
2	37.10	11.63	7.78	7.44	26.16	3.94	6.64
3	38.20	11.96	5.35	10.18	25.63	3.33	6.84

Образцы керамики были изготовлены из порошка кварцевого стекла методом отлива в гипсовые формы [226] и выдерживались в растворах, состав которых представлен в Таблице 5.7, в течение 5 мин, затем высушивались на воздухе. Часть керамических образцов была предварительно подвергнута термообработке при температуре 1200 °С. Ксерогели и обработанные образцы керамики подвергались термообработке при различных температурах в течение 2 ч.

На Рисунке 5.15 представлены рентгеновские дифрактограммы ксерогеля состава 1, термообработанного при температурах 20, 600, 900 и 1150 °С.

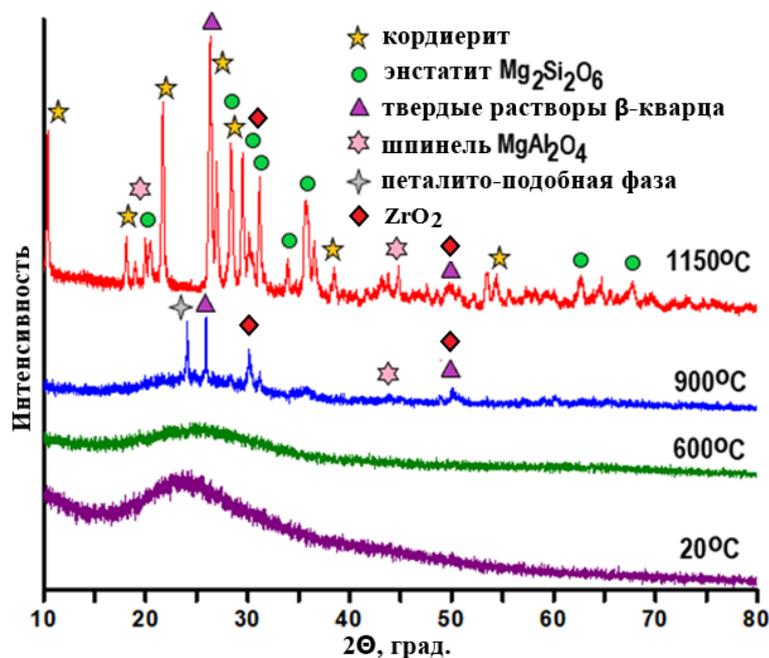


Рисунок 5.15 – Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей, подвергнутых термообработке при различных температурах

Формирование кристаллических фаз начинается при температуре от 900 °С. Сначала формируются петалито-подобная фаза, диоксид циркония, и твёрдые растворы β-кварца. В образце, синтезированном при температуре 1150 °С наблюдаются также фазы кордиерита, энстатита и алюмомагниево-шпинели. Наблюдаемые особенности характерны также для процессов кристаллизации стёкол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [219].

Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей, полученных из растворов состава 1, 2 и 3 и термообработанных при температуре 900 °С, представлены на Рисунке 5.16.

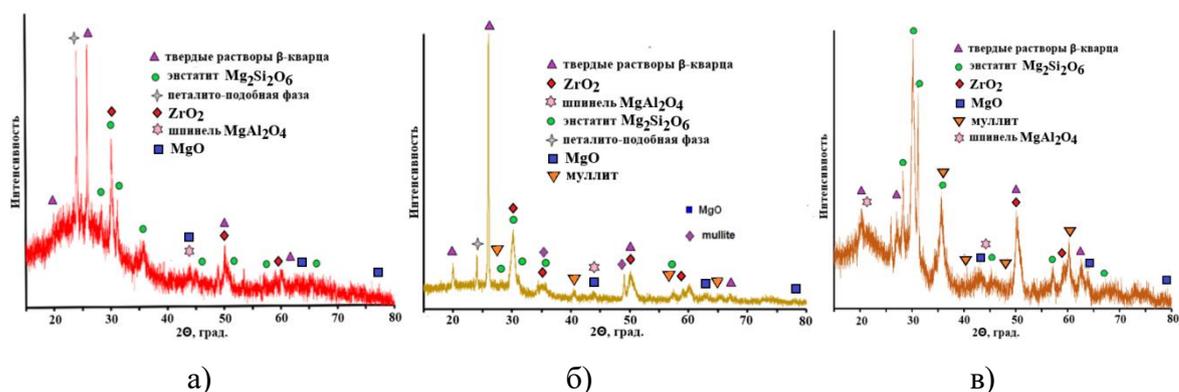


Рисунок 5.16 – Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей 1 (а), 2 (б) и 3 (в), термообработанных при 900 °С

Соотношение между кристаллическими фазами определяется составом исходных растворов. Согласно данным, полученным из рентгеновских дифрактограмм, в образцах 1 и 3 содержание фазы энстатита выше, чем в образце 2. Это связано с более высоким содержанием магния в исходных растворах 1 и 3.

На Рисунке 5.17 представлены рентгеновские дифрактограммы керамических образцов, обработанных растворами 1 и 3 и подвергнутых термообработке при температуре 600 °С.

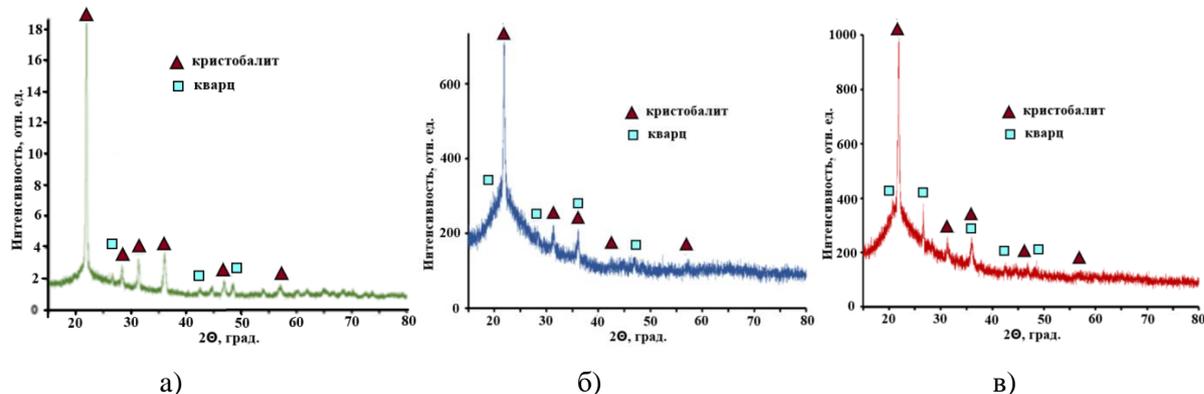


Рисунок 5.17 – Рентгеновские дифрактограммы необработанного образца керамики (а), образцов, пропитанных растворами 1 (б) и 3 (в). Все образцы были подвергнуты термообработке при 600 °С

Интенсивность пиков кристобалита по отношению к интенсивности пиков кварца в образцах, подвергнутых обработке золь-гель композицией, значительно меньше, чем в необработанном керамическом образце. Это означает, что введение

в образец керамики золь-гель композиции препятствует образованию фазы кристобалита. Это означает, что такая обработка должна приводить к упрочнению кварцевой керамики [227].

На Рисунке 5.18 представлено СЭМ-изображение керамического образца, обработанного раствором 2, а также результаты исследования его элементного состава методом энергодисперсионного анализа.

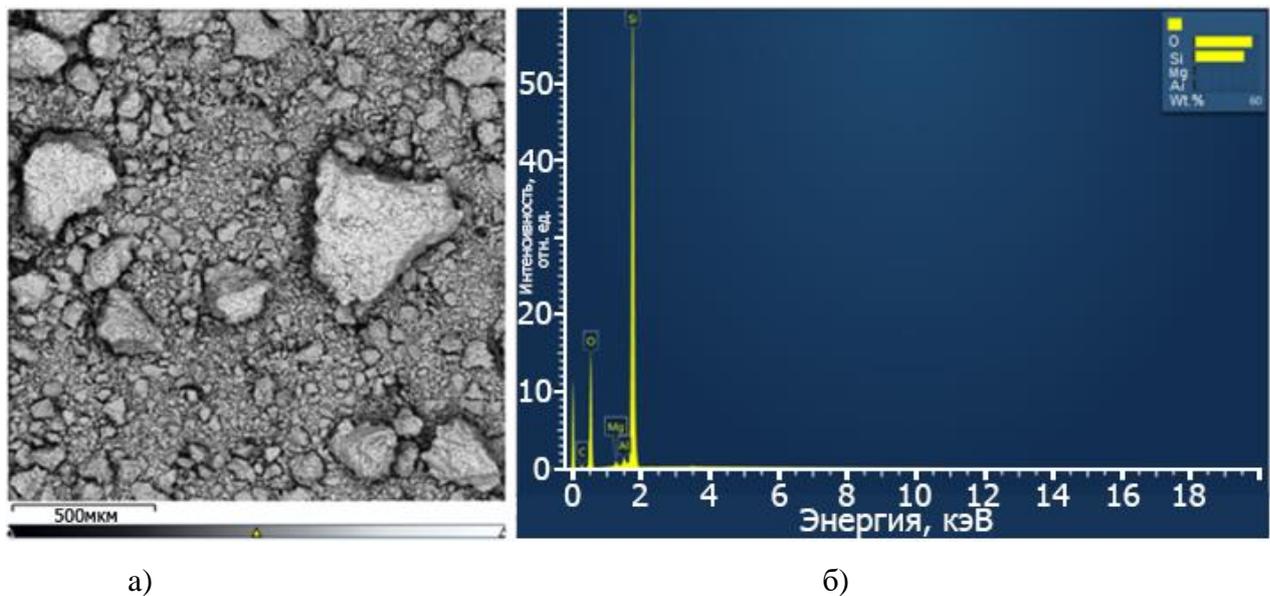


Рисунок 5.18 – Морфология поверхности образца кварцевой керамики, пропитанного раствором 2 (а), результаты анализа элементного состава того же образца (б)

Большая часть поверхности образца кварцевой керамики состоит из мелких частиц, однако присутствуют также частицы, размеры которых достигают 500 мкм. Данные химического состава, полученные экспериментально, существенно отличаются от расчетных. Это связано с тем, что поверхность керамики лишь частично покрыта гелем. Отсюда можно сделать вывод, что гель заполняет значительную часть пор кварцевой керамики.

В Таблице 5.8 представлены результаты испытаний прочности на изгиб керамических образцов, подвернутым различным типам обработки. Испытания проводились по стандартной методике (ГОСТ Р 50500-93, ИСО 6860-84).

Таблица 5.8 – Результаты исследования прочности на изгиб образцов кварцевой керамики

Условия первичной термообработки	Состав золя для обработки керамики	Условия завершающей термообработки	Прочность на изгиб, МПа
-	-	-	1.2
1200 °С, 1 ч	-	-	13.7
1200 °С, 1 ч	-	600 °С, 2 ч	17
1200 °С, 1 ч	№1 (51.93% SiO ₂ , 9.2% Al ₂ O ₃ , 35.05% MgO, 3.82% ZrO ₂)	600 °С, 2 ч	19.7
1200 °С, 1 ч	№2 (59.39% SiO ₂ , 8.54% Al ₂ O ₃ , 23.51% MgO, 8.56% ZrO ₂)	600 °С, 2 ч	19.3
1200 °С, 1 ч	№3 (57.57% SiO ₂ , 5.81% Al ₂ O ₃ , 31.81% MgO, 4.8% ZrO ₂)	600 °С, 2 ч	22.1

Наименьшей прочностью на изгиб обладает образец, не подвергавшийся ни термообработке, ни обработке золь-гель композицией. В ходе термической обработки происходит уплотнение керамики и образование новых связей между частицами SiO₂, что значительно увеличивает прочность на изгиб кварцевой керамики. Этот эффект широко известен [226-227].

Наиболее выраженный эффект упрочнения кварцевой керамики был достигнут для образца, подвергнутого предварительной термообработке при 1200 °С в течение 1 ч, обработанного золь-гель композицией с повышенным содержанием магния (раствор 3), затем термообработанного при 600 °С в течение 2 ч.

Исследованная в данном разделе золь-гель композиция позволяет существенно увеличить прочность на изгиб кварцевой керамики. Наблюдаемый эффект объясняется тем, что введение золь-гель композиции приводит к связыванию частиц SiO₂, а также препятствует образованию фазы кристобалита в ходе термообработки.

5.4 Выводы по Главе 5

В Главе 5 были рассмотрены оптические композиты с повышенным коэффициентом отражения в ИК области спектра, люминесцентный волоконный датчик температуры на основе нанокристаллических порошков YAG, легированных ионами редкоземельных металлов, а также материалы системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, синтезированные низкотемпературным золь-гель методом с использованием поливинилпирролидона.

Потенциал применения в технике синтезированных и исследованных в диссертационной работе материалов был продемонстрирован на примере нанокристаллических порошков YAG:Re³⁺, использованных для создания люминесцентного волоконного датчика температуры; поглощающих оптических композитов, содержащих неорганические пигменты, полученных жидкостным низкотемпературным методом; а также на примере люминофоров системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂:Mn²⁺, имеющих потенциал применения в агротехнических системах освещения.

Было показано, что введение марганца, а также гидрофторида аммония в исходный раствор, приводит к ускорению кристаллизации в материалах системы MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂. Также была продемонстрирована возможность существенного повышения прочности кварцевой керамики путём нанесения золь-гель композиции состава MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂, не содержащей марганец.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы были разработаны методики модификации структуры фотоактивных оксидных нанокристаллических материалов при синтезе низкотемпературными жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона.

Нанокристаллические порошки $YAG:Yb^{3+}$, $YAG:Ce^{3+}$, $YAG:Dy^{3+}$ и $Gd_2O_3:Yb^{3+}$ были синтезированы полимерно-солевым методом. Кристаллическая фаза алюмоиттриевого граната была получена при температурах синтеза от 900 °С. Оптимальной температурой синтеза с точки зрения люминесцентных свойств материала и энергоэффективности является температура 1000 °С. Было показано, что изменение содержания ПВП в исходном растворе и температуры синтеза, а также нанесение золь-гель покрытия SiO_2 позволяют варьировать средний размер нанокристаллов. Были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции порошков YAG , активированных иттербием, церием и диспрозием. Форма спектров совпадает с формой спектров соответствующих монокристаллических сред. Впервые были получены спектры стоксовой и антистоксовой люминесценции нанокристаллов $Gd_2O_3:Yb^{3+}$. Средний размер кристаллов синтезированных порошков лежит в диапазоне 18-40 нм.

Один из подходов к модификации структуры и свойств при синтезе наноматериалов жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона – изоморфное замещение ионов кристаллической решетки – был продемонстрирован на примере изоморфного замещения ионов иттрия ионами гадолиния в нанокристаллических порошках $YAG:Ce^{3+}$ и $YAG:Yb^{3+}$, синтезированных полимерно-солевым методом. Было проведено исследование фазового состава таких материалов при замещении Y^{3+} на Gd^{3+} от 0 до 100%. Была продемонстрирована возможность изоморфного замещения до 40% ионов иттрия с сохранением фазового состава, а также возможность получения метастабильной

фазы $Gd_3Al_5O_{12}$ с помощью полимерно-солевого метода. Также было исследовано влияние изоморфного замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} на люминесцентные свойства ионов иттербия и церия в матрице YAG. Изоморфное замещение 40% ионов иттрия позволяет достичь уширения полосы люминесценции иттербия на 13%, что представляет интерес для задачи синтеза керамической активной среды для лазеров с синхронизацией мод. Синтезированные порошки $YGdAG:Ce^{3+}$ обладают высоким квантовым выходом (60-70 %) и имеют перспективы применения в качестве люминофоров для создания белых светодиодов. Введение ионов гадолиния позволяет смещать спектр эмиссии люминофоров в длинноволновую область спектра.

Для синтеза фотокаталитических материалов – порошков ZnO-MgO – был использован модифицированный метод Печини, который можно рассматривать как развитие полимерно-солевого метода, включающее в себя черты золь-гель метода Печини. Было показано, что введение лимонной кислоты в исходный раствор способствует внедрению ионов магния в структуру ZnO. Было показано, что полученный материал обладает высокой фотокаталитической активностью, средний размер нанокристаллов лежит в диапазоне 20-30 нм.

Низкотемпературный золь-гель метод с использованием поливинилпирролидона был использован для синтеза люминофоров системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$, активированных ионами марганца. Была зарегистрирована люминесценция синтезированных материалов в синем и желто-красном диапазонах спектра. Было показано, что введение ионов Mn^{2+} приводит к уменьшению температуры кристаллизации материала. Схожий эффект был достигнут при введении в исходный раствор гидрофторида аммония.

Также в качестве примеров практического применения материалов, синтезированных жидкостными методами с использованием поливинилпирролидона, были представлены светопоглощающие органо-неорганические композиты с использованием пигментов, полученных методом осаждения из раствора; люминесцентный волоконно-оптический датчик температуры и золь-гель композиция системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ для пропитки

кварцевой керамики. Было показано, что обработка керамики такой композицией и последующая термообработка препятствуют образованию фазы кристобалита и приводят к повышению прочности керамики на 23 %.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

YAG, АИГ – алюмоиттриевый гранат;

YGdAG – алюмоиттриевый гранат с изоморфным замещением ионов иттрия ионами гадолиния;

ИК – инфракрасная (область спектра);

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

GAG – гадолиний-алюминиевый гранат;

ПВП – поливинилпирролидон;

ТЭОС – тетраэтилортосиликат (тетраэтоксисилан);

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ATR-FTIR – ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения с Фурье-преобразованием;

ПВО – полное внутреннее отражение;

НПВО – нарушенное полное внутреннее отражение;

YAM – моноклинная фаза алюмината иттрия ($Y_4Al_2O_9$);

GAP – алюминат гадолиния со структурой перовскита ($GdAlO_3$);

УФ – ультрафиолетовая (часть спектра);

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ДМФА – диметилформамид;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang, Y. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance / Y. Liang, N. Guo, L. Li, R. Li, G. Ji, S. Gan // *Applied Surface Science*. – 2015. – Т. 332. – С. 32-39.
2. Choi, H. Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation / H. Choi, M. G. Antoniou, M. Pelaez, A. A. De la Cruz, J. A. Shoemaker, D. D. Dionysiou // *Environmental science & technology*. – 2007. – Т. 41. – №. 21. – С. 7530-7535.
3. Комолов, В. Л. Пороги оптического пробоя в электронно-тепловой модели генерации дефектов / В. Л. Комолов // *Журнал технической физики*. – 1997. – Т. 67. – №. 5. – С. 48-53.
4. Владимирцев, Ю. В. Влияние дефектов на оптическую прочность кристаллов йодата лития / Ю. В. Владимирцев, Н. Н. Глебова, В. А. Голенищев-Кутузов, А. А. Жашков, Г. А. Ермаков, С. А. Мигачев, И. С. Рез // *Квантовая электроника*. – 1985. – Т. 12. – №. 1. – С. 226-227.
5. Сергеев, П. Б. Радиационная стойкость оптических материалов для окон эксимерных лазеров УФ и ВУФ диапазонов / П. Б. Сергеев, А. П. Сергеев, В. Д. Зворыкин // *Квантовая электроника*. – 2007. – Т. 37. – №. 8. – С. 706-710.
6. Бельский, А. Б. Перспективы развития оптических систем для оптической нанолитографии / А. Б. Бельский, М. А. Ган, И. А. Миронов, Р. П. Сейсян // *Оптический журнал*. – 2009. – Т. 76. – №. 8. – С. 59-69.
7. Щеулин, А. С. Зависимость профиля голограммы на центрах окраски в кристалле СаF₂ от типа формирующих голограмму центров / А. С. Щеулин, А. Е. Ангервакс, А. В. Вениаминов, В. В. Захаров, А. И. Рыскин // *Оптика и спектроскопия*. – 2012. – Т. 113. – №. 6. – С. 712-712.
8. Ангервакс, А. Е. Голографическая призма на фото-термо-рефрактивном стекле: требования и возможности / А. Е. Ангервакс, К. С. Гороховский, В. А.

Грановский, С. А. Иванов, Р. А. Окунь, Н. В. Никоноров, А. И. Рыскин // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – №. 6. – С. 963-969.

9. Takebuchi, Y. Dosimetric properties of Tb-doped MgAl_2O_4 single crystals / Y. Takebuchi, H. Fukushima, T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida // Japanese Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 59. – №. 5. – С. 052007.

10. Sekine, D. Photoluminescence and scintillation properties of Yb^{2+} -doped SrCl_2 crystals / D. Sekine, Y. Fujimoto, M. Koshimizu, D. Nakauchi, T. Yanagida, K. Asai // Japanese Journal of Applied Physics. – 2020. – Т. 59. – №. 1. – С. 012005.

11. Brik, M. G. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ laser crystals / M. G. Brik // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – Т. 532. – С. 178-183.

12. Mun, J. H. Growth of Yb^{3+} -doped Y_2O_3 single crystal rods by the micro-pulling-down method / J. H. Mun, A. Novoselov, A. Yoshikawa, G. Boulon, T. Fukuda // Materials research bulletin. – 2005. – Т. 40. – №. 8. – С. 1235-1243.

13. Zong, M. 2.7 μm laser properties research of $\text{Er}:\text{Y}_2\text{O}_3$ crystal / M. Zong, W. Hou, Y. Zhao, J. Liu, L. Zhao, J. Liu, J. Xu // Infrared Physics & Technology. – 2022. – Т. 127. – С. 104460.

14. Zhang, H. Characterization of the laser crystal $\text{Nd}:\text{GdVO}_4$ / H. Zhang, J. Liu, J. Wang, C. Wang, L. Zhu, Z. Shao, Y. T. Chow // JOSA B. – 2002. – Т. 19. – №. 1. – С. 18-27.

15. Peng, F. Spectroscopic properties and laser performance at 1,066 nm of a new laser crystal $\text{Nd}:\text{GdTaO}_4$ / F. Peng, H. Yang, Q. Zhang, J. Luo, W. Liu, D. Sun, G. Sun // Applied Physics B. – 2015. – Т. 118. – С. 549-554.

16. Li, D. Characterization of laser crystal $\text{Yb}:\text{CaYAlO}_4$ / D. Li, X. Xu, H. Zhu, X. Chen, W. De Tan, J. Zhang, J. Xu // JOSA B. – 2011. – Т. 28. – №. 7. – С. 1650-1654.

17. Qiu, H. The influence of Yb concentration on laser crystal $\text{Yb}:\text{YAG}$ / H. Qiu, P. Yang, J. Dong, P. Deng, J. Xu, W. Chen // Materials Letters. – 2002. – Т. 55. – №. 1-2. – С. 1-7.

18. Peng, F. Growth, structure, and spectroscopic characteristics of a promising yellow laser crystal Dy:GdScO₃ / F. Peng, W. Liu, Q. Zhang, J. Luo, D. Sun, G. Sun, X. Wang // *Journal of Luminescence*. – 2018. – T. 201. – C. 176-181.
19. Liu, Y. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: Controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications / Y. Liu, D. Tu, H. Zhu, X. Chen // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42. – № 16. – P. 6924-6958.
20. Liu, W. Mn²⁺-doped lead halide perovskite nanocrystals with dual-color emission controlled by halide content / W. Liu, Q. Lin, H. Li, K. Wu, I. Robel, J. M. Pietryga, V. I. Klimov // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138. – №. 45. – C. 14954-14961.
21. Khaidukov, N. M. Luminescence properties of spinels doped with manganese ions / N. M. Khaidukov, M. N. Brekhovskikh, N. Y. Kirikova, V. A. Kondratyuk, V. N. Makhov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – T. 65. – C. 1135-1141.
22. Zhuang, Y. Multi-color persistent luminescence in transparent glass ceramics containing spinel nano-crystals with Mn²⁺ ions / Y. Zhuang, J. Ueda, S. Tanabe // *Applied Physics Letters*. – 2014. – T. 105. – №. 19.
23. Lin, S. High-security-level multi-dimensional optical storage medium: nanostructured glass embedded with LiGa₅O₈:Mn²⁺ with photostimulated luminescence / S. Lin, H. Lin, C. Ma, Y. Cheng, S. Ye, F. Lin, Y. Wang // *Light: Science & Applications*. – 2020. – T. 9. – №. 1. – C. 22.
24. Yu, C. F. Manganese-activated luminescence in ZnGa₂O₄ / C. F. Yu, P. Lin // *Journal of applied physics*. – 1996. – T. 79. – №. 9. – C. 7191-7197.
25. Dhanalakshmi, A. Structural, morphological, optical and antibacterial activity of rod-shaped zinc oxide and manganese-doped zinc oxide nanoparticles / A. Dhanalakshmi, B. Natarajan, V. Ramadas, A. Palanimurugan, S. Thanikaikarasan // *Pramana*. – 2016. – T. 87. – C. 1-9.
26. Batay, L. E. Efficient tunable laser operation of diode-pumped Yb, Tm:KY(WO₄)₂ around 1.9 μm / L. E. Batay, A. A. Demidovich, A. N. Kuzmin, A. N. Titov, M. Mond, S. Kück // *Applied Physics B*. – 2002. – T. 75. – C. 457-461.

27. Druon, F. New laser crystals for the generation of ultrashort pulses / F. Druon, F. Balembois, P. Georges // *Comptes Rendus Physique*. – 2007. – T. 8. – №. 2. – C. 153-164.
28. Simonov, A. Designing disorder into crystalline materials / A. Simonov, A. L. Goodwin // *Nature Reviews Chemistry*. – 2020. – T. 4. – №. 12. – C. 657-673.
29. Wang, Y. 78 fs SWCNT-SA mode-locked Tm:CLNGG disordered garnet crystal laser at 2017 nm / Y. Wang, Y. Zhao, Z. Pan, J. E. Bae, S. Y. Choi, F. Rotermund, V. Petrov // *Optics Letters*. – 2018. – T. 43. – №. 17. – C. 4268-4271.
30. Fan, M. Preparation and Optical Properties of Nd: Bi₂Ti₂O₇ Laser Crystal with Disordered Structure and Attractive Multiwavelength Emission Characteristics / M. Fan, G. Wu, X. Duan, Y. Li, C. Wang, F. Yu, X. Zhao // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2023. – T. 15. – №. 39. – C. 46074-46084.
31. Ma, J. Diode-pumped mode-locked femtosecond Tm:CLNGG disordered crystal laser / J. Ma, G. Q. Xie, W. L. Gao, P. Yuan, L. J. Qian, H. H. Yu, J. Y. Wang // *Optics letters*. – 2012. – T. 37. – №. 8. – C. 1376-1378.
32. Liu, Y. Nd³⁺ doped CaLaGa₃O₇: Growth, structure, and optical properties of a disordered laser crystal / Y. Liu, F. Pan, J. Gao, C. Tu // *Journal of Luminescence*. – 2022. – T. 244. – C. 118748.
33. Zhang, Y. Temperature tunable lasers with disordered Nd:ABC₃O₇ crystals / Y. Zhang, J. Li, Y. Hu, H. Zhang, C. Qiu, C. Zhang, X. Lv // *Optics & Laser Technology*. – 2020. – T. 125. – C. 106018.
34. Wei, L. Efficient femtosecond mode-locked Nd,Y:SrF₂ laser / L. Wei, H. Han, W. Tian, J. Liu, Z. Wang, Z. Zhu, Z. Wei // *Applied Physics Express*. – 2014. – T. 7. – №. 9. – C. 092704.
35. Qin Z. P. et al. Generation of 103 fs mode-locked pulses by a gain linewidth-variable Nd, Y: CaF₂ disordered crystal / Z. P. Qin, G. Q. Xie, J. Ma, W. Y. Ge, P. Yuan, L. J. Qian, J. Xu // *Optics Letters*. – 2014. – T. 39. – №. 7. – C. 1737-1739.
36. Kostić, S. Spectroscopic characterization of YAG and Nd:YAG single crystals / S. Kostić, Z. Lazarević, M. Romčević, V. Radojević, A. Milutinović, G. Stanišić, M. Gilić // *Physica Scripta*. – 2014. – T. 2014. – №. T 162. – C. 014026.

37. Lojpur, V. $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$ (Re=Ce, Eu, and Sm) Nanocrystalline Powders Prepared by Modified Glycine Combustion Method / V. Lojpur, A. Egelja, J. Pantic, V. Dordevic, B. Matovic // *Science of Sintering*. – 2014. – V. 46. – P. 75-82.
38. Li, J. Diode laser in-band pumped, efficient 1645 nm continuous-wave and Q-switched Er:YLuAG lasers with near-diffraction-limited beam quality / J. Li, S. H. Yang, T. He // *Laser Physics Letters*. – 2013. – T. 11. – №. 1. – C. 015005.
39. Asatryan, G. R. Effect of composition disorder on the electron paramagnetic resonance spectrum of the thermally populated excited state of Er^{3+} ions in YLuAG mixed garnets / G. R. Asatryan, V. A. Khramtsov // *Technical Physics*. – 2010. – T. 55. – C. 74-78.
40. Zhang, B. Y. Diode-pumped passively mode-locked Nd:GYSGG laser / B. Y. Zhang, J. L. Xu, G. J. Wang, J. L. He, W. J. Wang, Q. L. Zhang, S. T. Yin // *Laser Physics Letters*. – 2011. – T. 8. – №. 11. – C. 787.
41. Cockayne, B. The growth and laser characteristics of yttrium-gadolinium-aluminium garnet single crystals / B. Cockayne, D. B. Gasson, D. Findlay, D. W. Goodwin, R. A. Clay // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1968. – T. 29. – №. 6. – C. 905-910.
42. Lutts, G. B. GSAG and YSAG: a study on isomorphism and crystal growth / G. B. Lutts, A. L. Denisov, E. V. Zharikov, A. I. Zagumennyi, S. N. Kozlikin, S. V. Lavrishchev, S. A. Samoylova // *Optical and quantum electronics*. – 1990. – T. 22. – C. S269-S281.
43. Tian, L. Evaluation of growth, thermal and spectroscopic properties of Yb^{3+} -doped GSGG crystals for use in ultrashort pulsed and tunable lasers / L. Tian, H. Yuan, S. Wang, K. Wu, Z. Pan, H. Cai, H. Zhang // *Optical Materials Express*. – 2014. – T. 4. – №. 9. – C. 1953-1965.
44. Арутюнян, С. Р. Теплопроводность иттрий-иттербий-алюминиевых гранатов / С. Р. Арутюнян, Х. С. Багдасаров, А. П. Додокин, А. М. Кеворков // *Физика твердого тела*. – 1986. – Т. 28. – №. 4. – С. 957-961.
45. Багдасаров, Х. С. Гигантские импульсы лазерного излучения кристаллов иттрий-эрбий-алюминиевого граната / Х. С. Багдасаров, В. И. Жеков, Л. А.

- Кулевский, В. А. Лобачев, Т. М. Мурина, А. М. Прохоров // Квантовая электроника. – 1980. – Т. 7. – №. 9. – С. 1959-1965.
46. Xiao, Z. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Z. Xiao, S. Yu, Y. Li, S. Ruan, L. B. Kong, Q. Huang, D. Tang // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – Т. 139. – С. 100518.
47. Yang, P. Growth of high-quality single crystal of 30 at% Yb:YAG and its laser performance / P. Yang, P. Deng, J. Xu, Z. Yin // Journal of crystal growth. – 2000. – Т. 216. – №. 1-4. – С. 348-351.
48. Kostić, S. Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals / S. Kostić, Z. Ž. Lazarević, V. Radojević, A. Milutinović, M. Romčević, N. Ž. Romčević, A. Valčić // Materials Research Bulletin. – 2015. – Т. 63. – С. 80-87.
49. Golubović, A. V. The growth of Nd:YAG single crystals / A. V. Golubović, S. N. Nikolić, R. Gajić, S. Đurić, A. Valčić // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2002. – Т. 67. – №. 4. – С. 291-300.
50. Ikesue, A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y. L. Aung // Nature photonics. – 2008. – Т. 2. – №. 12. – С. 721-727.
51. Mazdhyasni, K. S. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures / K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch, J. S. S. II // Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Т. 50. – №. 10. – С. 532-537.
52. Anselmi-Tamburini, U. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Munir // Advanced Functional Materials. – 2007. – Т. 17. – №. 16. – С. 3267-3273.
53. Chaim, R. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review / R. Chaim, M. Levin, A. Shlayer, C. Estournès // Advances in Applied Ceramics. – 2008. – Т. 107. – №. 3. – С. 159-169.
54. Li, Q. Fabrication of high-efficiency Yb:Y₂O₃ laser ceramics without photodarkening / Q. Li, J. Wang, J. Ma, M. Ni, F. Yang, P. Liu, D. Tang // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – Т. 105. – №. 5. – С. 3375-3381.

55. Singh, S. Synthesis and photoluminescence behavior of of $\text{SrMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ nanocrystalline phosphor / S. Singh, V. Tanwar, A. P. Simantilleke, H. Kumar, D. Singh // *Optik*. – 2021. – T. 225. – C. 165873.
56. Hooda, A. Reddish-orange light emission via combustion synthesized $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9:\text{Sm}^{3+}$ nanocrystalline phosphor upon near ultraviolet excitation / A. Hooda, S. P. Khatkar, A. Khatkar, R. K. Malik, M. Kumar, S. Devi, V. B. Taxak // *Journal of Luminescence*. – 2020. – T. 217. – C. 116806.
57. Shmurak, S. Z. Studies of nanocrystalline rare earth gallate and aluminate scintillators prepared by a new method / S. Z. Shmurak, G. K. Strukova, I. M. Smyt'ko, N. V. Klassen, N. P. Kobelev, S. E. Derenzo, M. J. Weber // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2005. – T. 537. – №. 1-2. – C. 149-153.
58. Klassen, N. V. Laser and electric arc synthesis of nanocrystalline scintillators / N. V. Klassen, O. A. Krivko, V. V. Kedrov, S. Z. Shmurak, A. P. Kiselev, I. M. Shmyt'ko, E. V. Kisterev // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2010. – T. 57. – №. 3. – C. 1377-1381.
59. Matrosova, A. S. Formation of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ nanocrystals in silica microcapillary preforms and hollow-core anti-resonant optical fibers / A. S. Matrosova, N. K. Kuzmenko, N. V. Nikonorov, V. A. Aseev, V. A. Ananyev, V. V. Demidov, S. K. Evstropiev // *Optical Fiber Technology*. – 2021. – T. 65. – C. 102547.
60. Akimov, I. A. Classical (nonquantum) semiconductor nanocrystals in organic matrices / I. A. Akimov, I. Y. Denisyuk, A. M. Meshkov // *Journal of Optical Technology*. – 2001. – T. 68. – №. 1. – C. 12-17.
61. Armetta, F. Influence of the Ce:YAG amount on structure and optical properties of Ce:YAG-PMMA composites for white LED / F. Armetta, M. A. Sibeko, A. S. Luyt, D. F. Chillura Martino, A. Spinella, M. L. Saladino // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2016. – T. 230. – №. 9. – C. 1219-1231.
62. Saladino, M. L. Preparation and characterisation of Ce:YAG-polycarbonate composites for white LED / M. L. Saladino, F. Armetta, M. A. Sibeko, A. S. Luyt, D. F.

- C. Martino, E. Caponetti // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – T. 664. – C. 726-731.
63. Alamdari, S. Novel scintillation properties by entrapping ZnO:Ga nanocrystals in epoxy polymer / S. Alamdari, M. S. Ghamsari, M. J. Tafreshi // *Progress in Nuclear Energy*. – 2020. – T. 130. – C. 103495.
64. Cantarano, A. Autofluorescence-free in vivo imaging using polymer-stabilized Nd³⁺-doped YAG nanocrystals / A. Cantarano, J. Yao, M. Matulionyte, J. Lifante, A. Benayas, D. H. Ortgies, G. Dantelle // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – T. 12. – №. 46. – C. 51273-51284.
65. Singh, S. Sm³⁺-activated YAG nanocrystals: Synthesis, structural and spectroscopic analysis for orange-red emitting LEDs / S. Singh, I. Gupta, D. Singh // *Optik*. – 2021. – T. 238. – C. 166482.
66. Kniec, K. A ratiometric luminescence pH sensor based on YAG:V³⁺, V⁵⁺ nanoparticles / K. Kniec, L. Marciniak // *New Journal of Chemistry*. – 2022. – T. 46. – №. 24. – C. 11562-11569.
67. Singh, S. Crystal structure and photoluminescence investigations of Y₃Al₅O₁₂:Dy³⁺ nanocrystalline phosphors for WLEDs / S. Singh, A. P. Simantilleke, D. Singh // *Chemical Physics Letters*. – 2021. – T. 765. – C. 138300.
68. Asatryan, H. R. ESR Study of Mo³⁺ Containing Mixed Yttrium–Scandium–Aluminium Garnet Single Crystals / H. R. Asatryan // *physica status solidi (b)*. – 1988. – T. 150. – №. 1. – C. 253-259.
69. Kokta, M. Solubility enhancement of Nd⁷⁺ in scandium-substituted rare earth-aluminum garnets / M. Kokta // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1973. – T. 8. – №. 1. – C. 39-42.
70. Feng, Y. Fabrication and properties of 10 at. % Yb:Y₃Sc_{1.5}Al_{3.5}O₁₂ transparent ceramics / Y. Feng, Z. Hu, X. Chen, C. Chen, Y. Ou, Y. Liu, J. Li // *Optical Materials*. – 2019. – T. 88. – C. 339-344.
71. Kozlov, V. V. Obtaining single-cycle pulses from a mode-locked laser / V. V. Kozlov, N. N. Rosanov, S. Wabnitz // *Physical Review A*. – 2011. – T. 84. – №. 5. – C. 053810.

72. Luo, D. W. Diode pumped and mode-locked Yb:GdYAG ceramic lasers / D. W. Luo, C. W. Xu, J. Zhang, X. P. Qin, H. Yang, W. D. Tan, D. Y. Tang // *Laser Physics Letters*. – 2011. – T. 8. – №. 10. – C. 719-722.
73. Kottaisamy, M. Color tuning of Y₃Al₅O₁₂:Ce phosphor and their blend for white LEDs / M. Kottaisamy, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M. R. Rao // *Materials Research Bulletin*. – 2008. – T. 43. – №. 7. – C. 1657-1663.
74. Li, K. White LED based on nano-YAG:Ce³⁺/YAG:Ce³⁺,Gd³⁺ hybrid phosphors / K. Li, C. Shen // *Optik*. – 2012. – T. 123. – №. 7. – C. 621-623.
75. Chaudhury, S. High-temperature X-ray diffraction and specific heat studies on GdAlO₃, Gd₃Al₅O₁₂ and Gd₄Al₂O₉ / S. Chaudhury, S. C. Parida, K. T. Pillai, K. S. Mudher // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – T. 180. – №. 8. – C. 2393-2399.
76. Shishido, T. Gd₃Al₅O₁₂ phase obtained by crystallization of amorphous Gd₂O₃·5/3Al₂O₃ / T. Shishido, K. Okamura, S. Yajima // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1978. – T. 61. – №. 7-8. – C. 373-375.
77. Khaleel, A. Nanocrystalline metal oxides as new adsorbents for air purification / A. Khaleel, P. N. Kapoor, K. J. Klabunde // *Nanostructured Materials*. – 1999. – T. 11. – №. 4. – C. 459-468.
78. Djokić, V. R. Highly active rutile TiO₂ nanocrystalline photocatalysts / V. R. Djokić, A. D. Marinković, R. D. Petrović, O. Ersen, S. Zafeiratos, M. Mitrić, D. T. Janacković // *ACS applied materials & interfaces*. – 2020. – T. 12. – №. 29. – C. 33058-33068.
79. Byrne, C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications / C. Byrne, G. Subramanian, S. C. Pillai // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2018. – T. 6. – №. 3. – C. 3531-3555.
80. Tsang, C. H. A. Titanium oxide based photocatalytic materials development and their role of in the air pollutants degradation: Overview and forecast / C. H. A. Tsang, K. Li, Y. Zeng, W. Zhao, T. Zhang, Y. Zhan, H. Huang // *Environment International*. – 2019. – T. 125. – C. 200-228.

81. Yang, X. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications / X. Yang, D. Wang // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – T. 1. – №. 12. – C. 6657-6693.
82. Rajamanickam, D. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide–solar process / D. Rajamanickam, M. Shanthi // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 9. – C. S1858-S1868.
83. Ong, C. B. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications / C. B. Ong, L. Y. Ng, A. W. Mohammad // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – T. 81. – C. 536-551.
84. Bayr, H. Reactive oxygen species / H. Bayr // *Critical care medicine*. – 2005. – T. 33. – №. 12. – C. S498-S501.
85. Ani, I. J. Photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater by TiO₂-and ZnO-based photocatalysts: recent development / I. J. Ani, U. G. Akpan, M. A. Olutoye, B. H. Hameed // *Journal of cleaner production*. – 2018. – T. 205. – C. 930-954.
86. Jayanthi, K. Dopant induced morphology changes in ZnO nanocrystals / K. Jayanthi, S. Chawla, K. N. Sood, M. Chhibara, S. Singh // *Applied Surface Science*. – 2009. – T. 255. – №. 11. – C. 5869-5875.
87. Samadi, M. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis / M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, A. Z. Moshfegh // *Thin Solid Films*. – 2016. – T. 605. – C. 2-19.
88. Ghorbani, H. R. A review of methods for synthesis of Al nanoparticles / H. R. Ghorbani // *Orient. J. chem*. – 2014. – T. 30. – №. 4. – C. 1941-1949.
89. Bhattacharjee, C. R. Chemical vapour deposition (CVD) technique and the synthesis of carbon nanomaterials (CNMs) / C. R. Bhattacharjee, A. Nath // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. – 2012. – T. 4. – №. 1. – C. 706-713.
90. Fox-Rabinovich, G. S. Thin-film PVD coating metamaterials exhibiting similarities to natural processes under extreme tribological conditions / G. S. Fox-Rabinovich, I. S. Gershman, S. Veldhuis // *Nanomaterials*. – 2020. – T. 10. – №. 9. – C. 1720.

91. Song, Z. Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction / Z. Song, J. Liao, X. Ding, X. Liu, Q. Liu // *Journal of crystal growth*. – 2013. – Т. 365. – С. 24-28.
92. Kupp, E. R. Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction / E. R. Kupp, S. Kochawattana, S. H. Lee, S. Misture, G. L. Messing // *Journal of Materials Research*. – 2014. – Т. 29. – №. 19. – С. 2303-2311.
93. Tsai, M. Effect of the aluminium source on the formation of yttrium-aluminium garnet (YAG) powder via solid state reaction / M. Tsai, W. Fu, W. Wu, C. Chen, C. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 455. – P. 461-464.
94. Hwang, C. C. Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates—investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism / C. C. Hwang, J. S. Tsai, T. H. Huang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Т. 93. – №. 2-3. – С. 330-336.
95. Gan, Y. X. Hydrothermal synthesis of nanomaterials / Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li // *Journal of Nanomaterials*. – 2020. – Т. 2020. – С. 1-3.
96. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
97. Huang, B. Luminescent properties of low-temperature-hydrothermally synthesized and post-treated YAG:Ce (5%) phosphors / B. Huang, Y. Ma, S. Qian, D. Zou, G. Zheng, Z. Dai // *Optical Materials*. – 2014. – V. 36. – P. 1561-1565.
98. Li, J. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminium garnet (YAG) powders: the effect of precipitant / J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, Y. Yajima // *Journal of European Ceramic Society*. – 2000. – V. 20. – P.2395-2405.
99. Veith, M. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol–gel methods / M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Т. 9. – №. 12. – С. 3069-3079.
100. Ristić, M. Sol–gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders / M. Ristić, S. Musić, M. Ivanda, S. Popović // *Journal of alloys and compounds*. – 2005. – Т. 397. – №. 1-2. – С. L1-L4.

101. Lima, S. A. M. Europium (III)-containing zinc oxide from Pechini method / S. A. M. Lima, F. A. Sigoli, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – T. 344. – №. 1-2. – C. 280-284.
102. Marin, R. Photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺,Pr³⁺ phosphors synthesized via the Pechini method for white LEDs / R. Marin, G. Sponchia, P. Riello, R. Sulcis, F. Enrichi // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – T. 14. – №. 6. – C. 886.
103. Novitskaya, E. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics / E. Novitskaya, J. P. Kelly, S. Bhaduri, O. A. Graeve // *International Materials Reviews*. – 2021. – T. 66. – №. 3. – C. 188-214.
104. Deganello, F. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials / F. Deganello, A. K. Tyagi // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2018. – T. 64. – №. 2. – C. 23-61.
105. Zhuravlev, V. D. Solution combustion synthesis of α -Al₂O₃ using urea / V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, A. R. Beketov, L. A. Perelyaeva, I. V. Baklanova, O. V. Sivtsova, I. G. Grigorov // *Ceramics International*. – 2013. – T. 39. – №. 2. – C. 1379-1384.
106. Li, F. Combustion synthesis of γ -lithium aluminate by using various fuels / F. Li, K. Hu, J. Li, D. Zhang, G. Chen // *Journal of nuclear materials*. – 2002. – T. 300. – №. 1. – C. 82-88.
107. Shri, K. M. Oxalic acid-derived combustion synthesis of multifunctional nanostructured copper oxide materials / K. M. Shri, S. Balamurugan, S. A. Ashika, T. K. Sana Fathima, N. Palanisami // *Emergent Materials*. – 2021. – T. 4. – C. 1387-1398.
108. Pathan, A. A. Synthesis of La₂O₃ nanoparticles using glutaric acid and propylene glycol for future CMOS applications / A. A. Pathan, K. R. Desai, C. P. Bhasin // *International journal of Nanomaterials and Chemistry*. – 2017. – T. 3. – C. 21-25.
109. Azizi, S. Green microwave-assisted combustion synthesis of zinc oxide nanoparticles with *Citrullus colocynthis* (L.) Schrad: characterization and biomedical applications / S. Azizi, R. Mohamad, M. Mahdavi Shahri // *Molecules*. – 2017. – T. 22. – №. 2. – C. 301.

110. Krishna, P. G. Antitubercular activity of ZnO nanoparticles prepared by solution combustion synthesis using lemon juice as bio-fuel / P. G. Krishna, P. P. Ananthaswamy, P. Trivedi, V. Chaturvedi, N. B. Mutta, A. Sannaiah, T. Yadavalli // *Materials science and Engineering: C*. – 2017. – Т. 75. – С. 1026-1033.
111. Shukla, R. Sequential Evolution of Different Phases in Metastable $Gd_{2-x}Ce_xZr_{2-x}Al_xO_7$ ($0.0 \leq x \leq 2.0$) System: Crucial Role of Reaction Conditions / R. Shukla, F. N. Sayed, S. Phapale, R. Mishra, A. K. Tyagi // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – Т. 52. – №. 14. – С. 7873-7880.
112. Tarragó, D. P. Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis / D. P. Tarragó, C. de Fraga Malfatti, V. C. de Sousa // *Powder Technology*. – 2015. – Т. 269. – С. 481-487.
113. Esmaeili, E. Microwave-induced combustion process variables for MgO nanoparticle synthesis using polyethylene glycol and sorbitol / E. Esmaeili, A. Khodadadi, Y. Mortazavi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Т. 29. – №. 6. – С. 1061-1068.
114. Park, H. B. Synthesis of $LiMn_2O_4$ powder by auto-ignited combustion of poly (acrylic acid)-metal nitrate precursor / H. B. Park, J. Kim, C. W. Lee // *Journal of power sources*. – 2001. – Т. 92. – №. 1-2. – С. 124-130.
115. Ma, J. Polyvinyl alcohol-induced low temperature synthesis of CeO_2 -based powders / J. Ma, C. Jiang, X. Zhou, G. Meng, X. Liu // *Journal of power sources*. – 2006. – Т. 162. – №. 2. – С. 1082-1087.
116. Vasei, H. V. Different morphologies of ZnO via solution combustion synthesis: The role of fuel / H. V. Vasei, S. M. Masoudpanah, M. Habibollahzadeh // *Materials Research Bulletin*. – 2020. – Т. 125. – С. 110784.
117. Матросова, А. С. Синтез наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ полимерно-солевым методом и исследование их основных характеристик / А. С. Матросова, Н. К. Кузьменко, С. К. Евстропьев, В. А. Асеев, Д. П. Данилович, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский // *Оптика и спектроскопия*. – 2021. – Т. 129. – №. 5. – С. 650-657.

118. Nair, B. Final report on the safety assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP) / B. Nair // *International journal of toxicology*. – 1998. – Т. 17. – №. 4_suppl. – С. 95-130.
119. Mukherjee, S. Polyvinylpyrrolidone-curcumin nanoconjugate as a biocompatible, non-toxic material for biological applications / S. Mukherjee, P. Rananaware, V. Brahmkhatri, M. Mishra // *Journal of Cluster Science*. – 2023. – Т. 34. – №. 1. – С. 395-414.
120. Yang, T. Tuning crystallization and morphology of zinc oxide with polyvinylpyrrolidone: Formation mechanisms and antimicrobial activity / T. Yang, S. Oliver, Y. Chen, C. Boyer, R. Chandrawati // *Journal of colloid and interface science*. – 2019. – Т. 546. – С. 43-52.
121. Liu, M. An investigation of the interaction between polyvinylpyrrolidone and metal cations / M. Liu, X. Yan, H. Liu, W. Yu // *Reactive and Functional Polymers*. – 2000. – Т. 44. – №. 1. – С. 55-64.
122. Chang, L. J. Synthesis and performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials using the PVP-assisted combustion method / L. J. Chang, S. H. Luo, H. L. Zhang, X. W. Qi, Z. Y. Wang, Y. G. Liu, Y. C. Zhai // *Chinese Chemical Letters*. – 2014. – Т. 25. – №. 12. – С. 1569-1572.
123. Шелеманов, А. А. Влияние поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO-MgO наноконкомпозитов, полученных полимерно-солевым методом / А. А. Шелеманов, Р. К. Нурыев, С. К. Евстропьев, В. М. Киселев, Н. В. Никоноров // *Оптика и спектроскопия*. – 2021. – Т. 129. – №. 9. – С. 1176-1181.
124. Deganello, F. Strontium and iron-doped barium cobaltite prepared by solution combustion synthesis: exploring a mixed-fuel approach for tailored intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode materials / F. Deganello, L. F. Liotta, G. Marci, E. Fabbri, E. Traversa // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. – 2013. – Т. 2. – С. 1-14.
125. Nabyouni, G. Room temperature synthesis of lead sulfide nanoparticles / G. Nabyouni, E. Moghimi, K. Hedayati, R. Jalajardi // *Main Group Metal Chemistry*. – 2012. – Т. 35. – №. 5-6. – С. 173-178.

126. Patterson, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination / A. L. Patterson // *Physical review*. – 1939. – Т. 56. – №. 10. – С. 978.
127. Low, I. M. Vickers indentation responses of epoxy polymers / I. M. Low, C. Shi // *Journal of materials science letters*. – 1998. – Т. 17. – №. 14. – С. 1181-1183.
128. Arefina, I. A. Carbon Dot Emission Enhancement in Covalent Complexes with Plasmonic Metal Nanoparticles / I. A. Arefina, D. A. Kurshanov, A. A. Vedernikova, D. V. Danilov, A. V. Koroleva, E. V. Zhizhin, A. L. Rogach // *Nanomaterials*. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 223.
129. Park, J. Y. Sintering temperature effect on structural and luminescence properties of 10 mol% Y substituted $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$ phosphors / J. Y. Park, H. C. Jung, G. S. R. Raju, B. K. Moon, J. H. Jeong, S. M. Son, J. H. Kim // *Optical Materials*. – 2009. – Т. 32. – №. 2. – С. 293-296.
130. Feng, T. Effect of Sc substitution for Al on the optical properties of transparent Ce: YSAG ceramics / T. Feng, J. Shi, X. Jin, D. Jiang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Т. 91. – №. 7. – С. 2394-2397.
131. Sokolov, I. S. YAG:Ce³⁺ phosphor nanopowders and thin textured coatings prepared by polymer-salt method / I. S. Sokolov, S. Y. Maslennikov, S. K. Evstropiev, L. Y. Mironov, N. V. Nikonorov, K. V. Oreshkina // *Optical Engineering*. – 2019. – Т. 58. – №. 2. – С. 027103-027103.
132. Bulyga, D.V. Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev // *Research on Chemical Intermediates*. – 2021. – V. 47. – №. 8. – P. 3501-3514.
133. Бульга, Д.В. Полимерно-солевой синтез нанопорошков Yb:YAG и исследование их структуры и люминесцентных свойств / Д. В. Бульга, С. К. Евстропьев, Н. К. Кузьменко, Р. В. Садовничий, Н. В. Никоноров // *Оптика и спектроскопия*. – 2021. – Т. 129. – №. 8. – С. 1068-1073.
134. Slack, G. A. Optical absorption of $Y_3Al_5O_{12}$ from 10-to 55 000-cm⁻¹ wave numbers / G. A. Slack, D. W. Oliver, R. M. Chrenko, S. Roberts // *Physical review*. – 1969. – Т. 177. – №. 3. – С. 1308.

135. Hämmer, M. Recyclable phosphor sheet based on polyvinyl alcohol for LED lighting using remote phosphor technology / M. Hämmer, A. Gassmann, A. Reller, H. von Seggern, O. Gutfleisch, R. Stauber, J. Zimmermann // *Materials Technology*. – 2019. – Т. 34. – №. 3. – С. 178-183.
136. McCarty, R. J. Investigating lanthanide dopant distributions in yttrium aluminum garnet (YAG) using solid state paramagnetic NMR / R. J. McCarty, J. F. Stebbins // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. – 2016. – Т. 79. – С. 11-22.
137. Evstropiev, S. K. Polymer-salt synthesis and characterization of MgO-ZnO ceramic coatings with the high transparency in UV spectral range / S. K. Evstropiev, I. P. Soshnikov, E. V. Kolobkova, K. S. Evstropyev, N. V. Nikonov, A. I. Khrebtov, A. V. Nashekin // *Optical Materials*. – 2018. – Т. 82. – С. 81-87.
138. Pokhrel, M. Comparative studies of the spectroscopic properties of Nd³⁺:YAG nanocrystals, transparent ceramic and single crystal / M. Pokhrel, N. Ray, G. A. Kumar, D. K. Sardar // *Optical Materials Express*. – 2012. – Т. 2. – №. 3. – С. 235-249.
139. Tachiwaki, T. Novel synthesis of Y₃Al₅O₁₂ (YAG) leading to transparent ceramics / T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi // *Solid state communications*. – 2001. – Т. 119. – №. 10-11. – С. 603-606.
140. Багдасаров, Х.С. Фотоиндуцированные эффекты и реальная структура кристаллов иттрий-алюминиевого граната / Х.С. Багдасаров, Н.Б. Болотина, В.Н. Калинин, Е.М. Карягин, Т.С. Черная, Е.А. Федоров, В.С. Чудаков, В.И. Симонов, В.Ф. Кузьмин, Б.В. Мурадян, Л.А. Ряднов, С.Н. Юкинс // *Кристаллография*. – 1991. – Т.36. – № 3. – С.715-728.
141. Vorona, I. O. Structural-phase state and lasing of 5–15 at% Yb³⁺:Y₃Al₅O₁₂ optical ceramics / I. O. Vorona, R. P. Yavetskiy, A. G. Doroshenko, S. V. Parkhomenko, V. N. Baumer, A. V. Tolmachev, G. Croitoru // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Т. 37. – №. 13. – С. 4115-4122.
142. Tang, F. Fabrication and laser behavior of composite Yb:YAG ceramic / F. Tang, Y. Cao, J. Huang, H. Liu, W. Guo, W. Wang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Т. 95. – №. 1. – С. 56-69.

143. Petrov, V. A. YAG:Yb crystal with non-linear doping ions distribution as promising active element for high average power laser systems / V. A. Petrov, V. V. Petrov, G. V. Kuptsov, A. V. Laptev, V. V. Galutskiy, E. V. Stroganova // *Laser Physics*. – 2021. – T. 31. – №. 3. – C. 035003.
144. de Lima Filho, E. S. Laser-induced cooling of a Yb:YAG crystal in air at atmospheric pressure / E. S. de Lima Filho, G. Nemova, S. Loranger, R. Kashyap // *Optics Express*. – 2013. – T. 21. – №. 21. – C. 24711-24720.
145. Tang, F. Dependence of optical and thermal properties on concentration and temperature for Yb:YAG laser ceramics / F. Tang, W. Wang, X. Yuan, C. Zhu, J. Huang, C. Ma, Y. Cao // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – T. 593. – C. 123-127.
146. Sumida, D. S. Emission spectra and fluorescence lifetime measurements of Yb:YAG as a function of temperature / D. S. Sumida, Fan T. Y. // *Advanced solid state lasers*. – Optica Publishing Group, 1994. – C. YL4.
147. Wu, M. Influence of ambient temperature on an Yb:YAG disk laser with anti-Stokes fluorescence cooling / M. Wu, Y. Zeng, G. Zhu, Z. He, X. Ma, X. Zhu // *Optics Letters*. – 2023. – T. 48. – №. 17. – C. 4488-4491.
148. Peysokhan, M. Implementation of laser-induced anti-stokes fluorescence power cooling of ytterbium-doped silica glass / M. Peysokhan, S. Rostami, E. Mobini, A. R. Albrecht, S. Kuhn, S. Hein, A. Mafi // *ACS omega*. – 2021. – T. 6. – №. 12. – C. 8376-8381.
149. Zhu, S. High-efficiency broadband anti-Stokes emission from Yb³⁺-doped bulk crystals / S. Zhu, C. Wang, Z. Li, W. Jiang, Y. Wang, H. Yin, G. Zhang // *Optics Letters*. – 2016. – T. 41. – №. 10. – C. 2141-2144.
150. Stevenson, A. J. Effect of SiO₂ on densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics / A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, J. M. Anderson, D. L. Suchy, E. R. Kupp, G. L. Messing // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2011. – T. 94. – №. 5. – C. 1380-1387.
151. Kochawattana, S. Sintering and grain growth in SiO₂ doped Nd:YAG / S. Kochawattana, A. Stevenson, S. H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, G. L.

- Messing // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – T. 28. – №. 7. – C. 1527-1534.
152. Pandey, S. J. Quantification of SiO₂ sintering additive in YAG transparent ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) / S. J. Pandey, M. Martinez, J. Hostaša, L. Esposito, M. Baudelet, R. Gaume // *Optical Materials Express*. – 2017. – T. 7. – №. 5. – C. 1666-1671.
153. Luo, D. Biocompatibility of magnetic resonance imaging nanoprobe improved by transformable gadolinium oxide nanocoils / D. Luo, S. Cui, Y. Liu, C. Shi, Q. Song, X. Qin, T. Wang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2018. – T. 140. – №. 43. – C. 14211-14216.
154. Pandey, S. K. Biocompatible gadolinium oxide nanoparticles as efficient agent against pathogenic bacteria / S. K. Pandey, S. Singh, S. K. Mehta // *Journal of colloid and interface science*. – 2018. – T. 529. – C. 496-504.
155. Bridot, J. L. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles: multimodal contrast agents for in vivo imaging / J. L. Bridot, A. C. Faure, S. Laurent, C. Riviere, C. Billotey, B. Hiba, O. Tillement // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – T. 129. – №. 16. – C. 5076-5084.
156. Majeed, S. Rapid, microwave-assisted synthesis of Gd₂O₃ and Eu:Gd₂O₃ nanocrystals: characterization, magnetic, optical and biological studies / S. Majeed, S. A. Shivashankar // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2014. – T. 2. – №. 34. – C. 5585-5593.
157. Saikawa, J. Absorption, emission spectrum properties, and efficient laser performances of Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ ceramics / J. Saikawa, Y. Sato, T. Taira, A. Ikesue // *Applied physics letters*. – 2004. – T. 85. – №. 11. – C. 1898-1900.
158. Li, J. G. Recent progress in advanced optical materials based on gadolinium aluminate garnet (Gd₃Al₅O₁₂) / J. G. Li, Y. Sakka // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015.
159. Nakamura, S. Efficient tunable Yb:YAG ceramic laser / S. Nakamura, H. Yoshioka, Y. Matsubara, T. Ogawa, S. Wada // *Optics Communications*. – 2008. – T. 281. – №. 17. – C. 4411-4414.

160. Zhou, B. High-efficiency diode-pumped femtosecond Yb:YAG ceramic laser / B. Zhou, Z. Wei, Y. Zou, Y. Zhang, X. Zhong, G. L. Bourdet, J. Wang // Optics letters. – 2010. – Т. 35. – №. 3. – С. 288-290.
161. Keller, U. Recent developments in compact ultrafast lasers / U. Keller // Nature. – 2003. – Т. 424. – №. 6950. – С. 831-838.
162. Xie, G. Q. Subpicosecond pulse generation from a Nd:CLNGG disordered crystal laser / G. Q. Xie, D. Y. Tang, W. D. Tan, H. Luo, H. J. Zhang, H. H. Yu, J. Y. Wang // Optics letters. – 2009. – Т. 34. – №. 1. – С. 103-105.
163. Yu, H. High-power dual-wavelength laser with disordered Nd:CNGG crystals / H. Yu, H. Zhang, Z. Wang, J. Wang, Y. Yu, Z. Shi, M. Jiang // Optics letters. – 2009. – Т. 34. – №. 2. – С. 151-153.
164. Bulyga, D. V. Influence of isomorphic substitution of Y³⁺ ions by Gd³⁺ ions on structural and luminescent properties of Yb:YAG nanopowders / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, R. V. Sadovnichii, M. A. Khodasevich // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – V. 285. – P. 115980.
165. Бульга, Д. В. Фазовый состав и люминесцентные свойства нанопорошков Yb³⁺:(Gd_xY_{1-x})₃Al₅O₁₂ при изоморфном замещении ионов Y³⁺ ионами Gd³⁺ / Д. В. Бульга, Р. В. Садовничий, К. В. Дукельский, С. К. Евстропьев // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 2. – С. 236-240.
166. Kim, V. K. Luminophores based on aluminum yttrium garnet / V. K. Kim, A. I. Zakharov, V. A. Chashchin // Glass and Ceramics. – 2014. – Т. 71. – №. 1-2. – С. 64-67.
167. Tucureanu, V. Synthesis and characterization of YAG:Ce phosphors for white LEDs / V. Tucureanu, A. Matei, A. M. Avram // Opto-electronics review. – 2015. – Т. 23. – №. 4. – С. 239-251.
168. Shi, H. Luminescence properties of YAG:Ce,Gd phosphors synthesized under vacuum condition and their white LED performances / H. Shi, C. Zhu, J. Huang, J. Chen, D. Chen, W. Wang, X. Yuan // Optical materials express. – 2014. – Т. 4. – №. 4. – С. 649-655.
169. Allix, M. Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa₂O₄ / M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol,

- E. A. Kouadri-Boudjelthia, S. Alahrache, F. Fayon // *Chemistry of Materials*. – 2013. – T. 25. – №. 9. – C. 1600-1606.
170. Miao, S. Effect of Al/Si substitution on the structure and luminescence properties of $\text{CaSrSiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ phosphors: analysis based on the polyhedra distortion / S. Miao, Z. Xia, M. S. Molokeev, M. Chen, J. Zhang, Q. Liu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – T. 3. – №. 18. – C. 4616-4622.
171. Bulyga, D. V. YAG:Ce Nanophosphors Synthesized by the Polymer–Salt Method for White LEDs with Isomorphic Substitution of Yttrium by Gadolinium / D. V. Bulyga, D. A. Gavrilova, S. K. Evstropiev, I. A. Arefina, M. K. Myagkih, A. A. Shelemanov // *Crystals*. – 2023. – V. 13. – № 8. – P. 1156.
172. Tucureanu, V. Synthesis and characterization of YAG: Ce,Gd and YAG:Ce, Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications / V. Tucureanu, A. Matei, I. Mihalache, M. Danila, M. Popescu, B. Bitu // *Journal of Materials Science*. – 2015. – T. 50. – C. 1883-1890.
173. Teng, X. Development of Tb^{3+} activated gadolinium aluminate garnet ($\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) as highly efficient green-emitting phosphors / X. Teng, J. Li, G. Duan, Z. Liu // *Journal of Luminescence*. – 2016. – T. 179. – C. 165-170.
174. Chen, L. Charge deformation and orbital hybridization: intrinsic mechanisms on tunable chromaticity of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ luminescence by doping Gd^{3+} for warm white LEDs / L. Chen, X. Chen, F. Liu, H. Chen, H. Wang, E. Zhao, S. Chen // *Scientific reports*. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 11514.
175. Katelnikovas, A. Photoluminescence in sol–gel-derived YAG:Ce phosphors / A. Katelnikovas, P. Vitta, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Žukauskas, J. E. Jørgensen, A. Kareiva // *Journal of crystal growth*. – 2007. – T. 304. – №. 2. – C. 361-368.
176. Hu, C. Preparation and characterization of $\text{Gd}_3(\text{ScAl})_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ garnet phosphors towards high-color-rendering white-light illumination / C. Hu, G. Liu, M. Wang, S. Ma, J. Zhang, J. Wu, Z. Ye // *Journal of Luminescence*. – 2021. – T. 235. – C. 118062.

177. Pankratov, V. Luminescence of cerium doped YAG nanopowders / V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, T. Chudoba // *Radiation Measurements*. – 2007. – T. 42. – №. 4-5. – C. 679-682.
178. Sakthivel, S. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂ / S. Sakthivel, B. Neppolian, V. M. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan // *Solar energy materials and solar cells*. – 2003. – T. 77. – №. 1. – C. 65-82.
179. Morkoç, H. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / H. Morkoç, Ü. Özgür – John Wiley & Sons, 2008.
180. Rafiq, A. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution / A. Rafiq, M. Ikram, S. Ali, F. Niaz, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021. – T. 97. – C. 111-128.
181. Esterkin, C. R. Air pollution remediation in a fixed bed photocatalytic reactor coated with TiO₂ / C. R. Esterkin, A. C. Negro, O. M. Alfano, A. E. Cassano // *AIChE Journal*. – 2005. – T. 51. – №. 8. – C. 2298-2310.
182. Zhang, M. Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide / M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – T. 260. – №. 2. – C. 215-222.
183. Ravishankar, T. N. Comparison of the photocatalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles / T. N. Ravishankar, K. Manjunatha, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, D. Kumar, S. Sarakar, J. Dupont // *Materials science in semiconductor processing*. – 2014. – T. 26. – C. 7-17.
184. Ghorbani, S. Synthesis of MgO-Y₂O₃ composite nanopowder with a high specific surface area by the Pechini method / S. Ghorbani, R. S. Razavi, M. R. Loghman-Estarki, A. Alhaji // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43. – №. 1. – C. 345-354.
185. Ciriminna, R. Citric acid: emerging applications of key biotechnology industrial product / R. Ciriminna, F. Meneguzzo, R. Delisi, M. Pagliaro // *Chemistry Central Journal*. – 2017. – T. 11. – №. 1. – C. 1-9.

186. Bulyga, D. V. Structural engineering of ZnO–MgO intermediates for functional ceramics / D. V. Bulyga, S. K. Evstropiev, A. V. Nashchekin // *Research on Chemical Intermediates*. – 2022. – V. 48. – №. 11. – P. 4785-4796.
187. Бульга, Д. В. Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя наноккомпозитом ZnO-MgO / Д. В. Бульга, С. К. Евстропьев // *Оптика и спектроскопия*. – 2022. – Т. 130. – № 9. – С. 1455-1462.
188. Pachiyappan, J. Preparation and characterization of ZnO, MgO and ZnO–MgO hybrid nanomaterials using green chemistry approach / J. Pachiyappan, N. Gnanasundaram, G. L. Rao // *Results in Materials*. – 2020. – Т. 7. – С. 100104.
189. Zhang, D. Study of the microstructure and antibacterial properties of MgO with doped defects / D. Zhang, Y. Lin, S. Song, P. Zhang, H. Mi // *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*. – 2018. – Т. 17. – №. 02. – С. 1850018.
190. Lekota, M. W. MgO-ZnO/carbon nanofiber nanocomposite as an adsorbent for ultrasound-assisted dispersive solid-phase microextraction of carbamazepine from wastewater prior to high-performance liquid chromatographic detection / M. W. Lekota, K. M. Dimpe, P. N. Nomngongo // *Journal of Analytical Science and Technology*. – 2019. – Т. 10. – №. 1. – С. 1-12.
191. Xiong, G. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective / G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, R. T. Williams // *physica status solidi c*. – 2006. – Т. 3. – №. 10. – С. 3577-3581.
192. Rodnyi, P. A. Mechanisms of ZnO luminescence in the visible spectral region / P. A. Rodnyi, K. A. Chernenko, I. D. Venevtsev // *Optics and Spectroscopy*. – 2018. – Т. 125. – С. 372-378.
193. Das, D. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering / D. Das, P. Mondal // *Rsc Advances*. – 2014. – Т. 4. – №. 67. – С. 35735-35743.
194. Vempati, S. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore / S. Vempati, J. Mitra, P. Dawson // *Nanoscale research letters*. – 2012. – Т. 7. – С. 1-10.

195. Zeng, H. Blue Luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls / H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, W. Cai // *Advanced functional materials*. – 2010. – Т. 20. – №. 4. – С. 561-572.
196. Lu, X. Efficient photocatalytic hydrogen evolution over hydrogenated ZnO nanorod arrays / X. Lu, G. Wang, S. Xie, J. Shi, W. Li, Y. Tong, Y. Li // *Chemical Communications*. – 2012. – Т. 48. – №. 62. – С. 7717-7719.
197. Ayoub, I. Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials / I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, Y. K. Mishra // *Nanotechnology Reviews*. – 2022. – Т. 11. – №. 1. – С. 575-619.
198. Simonin, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics / J. P. Simonin // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Т. 300. – С. 254-263.
199. Khezrianjoo, S. Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of metanil yellow aqueous solutions by ZnO catalyst / S. Khezrianjoo, H. D. Revanasiddappa // *Chemical Sciences Journal*. – 2012.
200. Alkallas, F. Promising Cr-doped ZnO nanorods for photocatalytic degradation facing pollution / F. Alkallas, A. Ben Gouider Trabelsi, R. Nasser, S. Fernandez, J. M. Song, H. Elhouichet // *Applied Sciences*. – 2021. – Т. 12. – №. 1. – С. 34.
201. Takeda H., Yabuki K. Visible light absorbing film, structural member having this visible light absorbing film and visible light absorbing ink which forms visible light absorbing film // Patent US 7927696 B2. 2011.
202. Fang, V. A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures / V. Fang, J. Kenedy, J. Futter, J. Manning // *GNS Science Report*. – 2013. – V. 39. – P. 23.
203. Киселев, В.М. Светопоглощающие композиционные покрытия на основе оксидных полых микросфер и сульфида свинца / В. М. Киселев, А. А. Бурчинов, В. М. Волынкин, С. К. Евстропьев, А. В. Матвеев // *Оптический журнал*. 2015. Т. 82. № 12. С. 60–64.
204. Волынкин, В. М. Оптические композиты на основе органических полимеров и полупроводниковых пигментов [Optical composites based on organic polymers and

semiconductor pigments] / В. М. Волынкин, С. К. Евстропьев, Д. В. Булыга, А. Д. Морковский, С. С. Пашин, К. В. Дукельский, А. В. Бурдин, И. Б. Бондаренко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики [Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics]. – 2022. – Т. 22. – № 1(137). – С. 10-17.

205. Shyju, T. S. Studies on lead sulfide (PbS) semiconducting thin films deposited from nanoparticles and its NLO application / T. S. Shyju, S. Anandhi, R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan // International Journal of Nanoscience. – 2014. – Т. 13. – №. 01. – С. 1450001.

206. Lin, Q. Ordinary optical fiber sensor for ultra-high temperature measurement based on infrared radiation / Q. Lin, N. Zhao, K. Yao, Z. Jiang, B. Tian, P. Shi, F. Chen // Sensors. – 2018. – Т. 18. – №. 11. – С. 4071.

207. Qiao, X. Fiber Bragg grating sensors for the oil industry / X. Qiao, Z. Shao, W. Bao, Q. Rong // Sensors. – 2017. – Т. 17. – №. 3. – С. 429.

208. Zhao, N. High temperature high sensitivity multipoint sensing system based on three cascade Mach–Zehnder interferometers / N. Zhao, Q. Lin, Z. Jiang, K. Yao, B. Tian, X. Fang, Z. Zhang // Sensors. – 2018. – Т. 18. – №. 8. – С. 2688.

209. Jackson, R. G. Novel sensors and sensing / R. G. Jackson. – CRC Press. – 2019.

210. Матросова, А. С. Исследование волоконно-оптических элементов на основе фотоактивной полимерной композиции для сенсорных применений / А. С. Матросова, С. К. Евстропьев, Л. Ю. Миронов, Н. В. Никоноров, А. В. Комаров, В. В. Демидов // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127. – №. 4.

211. Евстропьев, С. К. Люминесцентные волоконно-оптические датчики на основе нанолюминофоров $YAG:R^{3+}$ ($R = Ce, Dy, Yb$) для измерения температуры в диапазоне 20-500 °С / С. К. Евстропьев, В. В. Демидов, Д. В. Булыга, Р. В. Садовничий, Г. А. Пчелкин, Д. Н. Шурупов, Ю. Ф. Подрухин, А. С. Матросова, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский // Квантовая электроника. – 2022. – Т. 52. – № 1. – С. 94-99.

212. Матросова, А. С. Люминесцентный волоконно-оптический датчик температуры на основе нанокристаллов $Ce:YAG$ и многомодового волоконного

световода / А. С. Матросова, Д. В. Булыга, Р. В. Садовничий, Г. А. Пчелкин, Д. Н. Шурупов, В. В. Демидов, С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров, К. В. Дукельский, Ю. Ф. Подрухин, А. А. Слобожанинов // Фотон-Экспресс. – 2021. – № 6(174). – С. 282-283.

213. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography. – 1976. – Т. 32. – №. 5. – С. 751-767.

214. Chemingui, S. Synthesis and luminescence characteristics of Dy³⁺ doped KLa(PO₃)₄ / S. Chemingui, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid // Journal of Luminescence. – 2015. – Т. 166. – С. 82-87.

215. Omri, K. Microstructure and luminescence thermometry of transparent Mn–SZO glass ceramics with highly efficient Mn²⁺ / K. Omri, F. Alharbi // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – Т. 32. – №. 9. – С. 12466-12474.

216. Geng, R. Self-reduction and enhanced luminescence in transparent Mn²⁺-doped mullite glass-ceramics derived from EMT-type zeolite / R. Geng, B. Zhou, J. Wang, Q. Yuan, Z. Pan, Y. Zhao, W. Jiang // Journal of the American Ceramic Society. – 2022. – Т. 105. – №. 7. – С. 4709-4718.

217. Li, B. Effect of MnO on the crystallization, microstructure, and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics / B. Li, Q. Xia, Z. Wang // Journal of the Australian Ceramic Society. – 2021. – Т. 57. – С. 927-932.

218. Luchechko, A. Afterglow, TL and OSL properties of Mn²⁺-doped ZnGa₂O₄ phosphor / A. Luchechko, Y. Zhydachevskyy, S. Ubizskii, O. Kravets, A. I. Popov, U. Rogulis, A. Suchocki // Scientific Reports. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 9544.

219. Bortkevich, A. V. Study of phase transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors / A. V. Bortkevich, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, A. Y. Polushkin, M. Y. Tsenter, A. V. Shashkin, K. H. Pak // Journal of Optical Technology. – 2002. – Т. 69. – №. 8. – С. 588.

220. Chen, W. Glass-ceramics with thermally stable blue-red emission for high-power horticultural LED applications / W. Chen, X. Zhang, J. Zhou, H. Zhang, J. Zhuang, Z. Xia, B. Lei // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – T. 8. – №. 12. – C. 3996-4002.
221. Catalano, M. Effect of Mn doping on the growth and properties of enstatite single crystals / M. Catalano, A. Bloise, V. Pingitore, D. Miriello, E. Cazzanelli, M. Giarola, E. Barrese // *Crystal Research and Technology*. – 2014. – T. 49. – №. 9. – C. 736-742.
222. Wang, Y. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Using Mg–Al Alloy / Y. Wang, X. Xie, C. Zhu // *ACS omega*. – 2022. – T. 7. – №. 15. – C. 12617-12623.
223. Salh, R. Silicon Nanocluster in Silicon Dioxide: Cathodoluminescence, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Infrared Spectroscopy Studies, Crystalline Silicon / R. Salh. – Ed. Basu S. – *Properties and Uses*. – 2011. ISBN: 978-953-307-587-7
224. Song, E. H. A thermally stable narrow-band green-emitting phosphor $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ for wide color gamut backlight display application / E. H. Song, Y. Y. Zhou, Y. Wei, X. X. Han, Z. R. Tao, R. L. Qiu, Q. Y. Zhang // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2019. – T. 7. – №. 27. – C. 8192-8198.
225. Khaidukov, N. M. Luminescence of MgAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinel ceramics containing some 3d ions / N. M. Khaidukov, M. N. Brekhovskikh, N. Y. Kirikova, V. A. Kondratyuk, V. N. Makhov // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 13. – C. 21351-21359.
226. Pivinskii, Y. E. The slip casting rate for quartz ceramics / Y. E. Pivinskii, V. F. Tsarev, Z. E. Tereshchenko, L. S. Koneva // *Refractories*. – 1973. – T. 14. – №. 7. – C. 509-512.
227. Dehghani, P. Effect of cristobalite content on physical, dielectric constant, and bending strength of fused silica ceramics formed by slip casting method / P. Dehghani, F. Soleimani // *Advanced Ceramics Progress*. – 2021. – T. 7. – №. 2. – C. 16-22.
228. Ferrari, A. M. Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes / A. M. Ferrari, L. Barbieri, C. Leonelli, T. Manfredini, C. Siligardi, A. B. Corradi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – T. 80. – №. 7. – C. 1757-1766.

229. Bondioli, F. Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique / F. Bondioli, R. Taurino, A. M. Ferrari // *Journal of colloid and interface science*. – 2009. – Т. 334. – №. 2. – С. 195-201.
230. Евстропьев, С. К. Модификация кварцевой керамики нанесением золь-гель композиции системы $MgO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ / С. К. Евстропьев, В. М. Волынкин, А. С. Саратовский, Д. П. Данилович, В. В. Демидов, К. В. Дукельский, Д. В. Булыга, С. О. Сысолятин // *Журнал прикладной химии*. – 2023. – Т. 96. – № 2. – С. 200-208.