

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Челябинский государственный университет»  
(ФГБОУ ВО «ЧелГУ»)

На правах рукописи



Шергин Александр Владимирович

Физико-химические закономерности ионообменного синтеза и люминесценции  
порошков состава  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$  со структурой граната

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
доцент  
Белая Елена Александровна

Челябинск – 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 4  |
| ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....   | 11 |
| 1.1 Алюмоиттриевый гранат: структура, свойства .....  | 11 |
| 1.2 Особенности люминесценции ионов редкоземельных элементов .....  | 14 |
| 1.2.1 Теория Джадда-Оффельта применительно к $\text{Eu}^{3+}$ .....   | 17 |
| 1.3 Основные методы синтеза порошков YAG .....  | 21 |
| 1.3.1 Твердофазное спекание.....  | 21 |
| 1.3.2 Совместное осаждение.....   | 26 |
| 1.3.3 Золь-гель методы.....   | 29 |
| 1.3.4 Гидротермальный метод.....  | 36 |
| 1.4 Теория процессов ионного обмена. Ионообменный синтез. ....  | 43 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....   | 52 |
| 2.1 Синтез катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола.....                                 | 52 |
| 2.2 Методы исследования катионообменной матрицы .....   | 52 |
| 2.2.1 Термический анализ с синхронной масс-спектроскопией газообразных продуктов.....                         | 52 |
| 2.2.2 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье .....  | 53 |
| 2.2.3 Определение общей серы, полной статической ионообменной емкости и коэффициента водопоглощения.....      | 54 |
| 2.3 Синтез порошков YAG и YAG:Eu на катионообменной матрице .....   | 57 |
| 2.4 Оптимизация процесса синтеза YAG .....  | 59 |
| 2.5 Методы исследования полученных образцов.....  | 59 |
| 2.5.1 Рентгенофазовый анализ и профильный анализ по методу Ритвельда.....                                     | 59 |
| 2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия .....   | 61 |
| 2.6 Метод исследования процессов сорбции ионов на катионообменной матрице .....                               | 61 |
| 2.6.1 Гравиметрическое определение ионов иттрия и алюминия в водном растворе при совместном присутствии ..... | 63 |

|  |  |     |
|--|--|-----|
| 2.7  | Методы исследования люминесцентных свойств.....  | 64  |
| 2.7.1  | Расчет параметров Джадда-Оффельта.....   | 65  |
| 2.7.2  | Определение цветовых характеристик люминесценции YAG:Eu.....                                   | 66  |
| ГЛАВА 3. СОСТАВ И СТРУКТУРА КАТИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЫ И<br>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА ..... |  | 69  |
| 3.1  | Состав и структура катионообменной матрицы.....  | 69  |
| 3.2  | Исследование механизма сорбции ионов $Y^{3+}$ и $Al^{3+}$ на катионообменной<br>матрице .....  | 75  |
| 3.3  | Исследование влияние условий синтеза на фазовый состав и морфологию<br>конечного продукта..... | 78  |
| ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА<br>ПОРОШКОВ YAG:Eu .....                           |  | 86  |
| 4.1  | Влияние добавки европия на фазовый состав и структуру конечного<br>продукта.....               | 86  |
| 4.2  | Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов<br>YAG:Eu .....                    | 91  |
| 4.2.1  | Анализ спектров возбуждения и эмиссии.....   | 91  |
| 4.2.2  | Параметры Джадда-Оффельта .....  | 97  |
| 4.2.3  | Оценка изменения локальной симметрии $Eu^{3+}$ по спектральным<br>данным.....                  | 99  |
| 4.2.4  | Кинетика затухания и квантовый выход люминесценции .....                                       | 100 |
| 4.2.5  | Цветовые характеристики эмиссии порошков YAG:Eu .....  | 105 |
| ВЫВОДЫ .....   |  | 109 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....   |  | 111 |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Одной из фундаментальных задач физической химии является установление взаимосвязи между составом, структурой вещества и его функциональными свойствами. Решение этой задачи приобретает особую значимость при переходе к наноразмерному состоянию, где размерные эффекты и особенности локального атомного окружения начинают играть определяющую роль в формировании физико-химических характеристик материала. В связи с этим разработка методов синтеза, позволяющих не только получать наноразмерные частицы сложных оксидов, но и контролировать их структуру на ближнем и дальнем порядке, а также распределение легирующих примесей, является актуальным направлением современной химии и материаловедения.

Среди многочисленных объектов исследования особое место занимает алюмоиттриевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), легированный ионами редкоземельных элементов. Этот материал обладает сочетанием физико-химических свойств: высокой термической и химической стабильностью и способностью к изовалентному замещению катионов иттрия на ионы редкоземельных элементов. Указанные особенности делают YAG перспективной матрицей для создания люминофоров, лазеров и сцинтилляционных материалов. В частности, активированные европием порошки YAG:Eu демонстрируют интенсивную узкополосную люминесценцию в красной области спектра, что открывает возможности их использования в качестве компонентов белых светодиодов с высоким индексом цветопередачи, а также в дисплейных технологиях и радиационной дозиметрии. Однако практическая реализация потенциала YAG:Eu сдерживается ограничениями традиционных методов синтеза. Твердофазный синтез является длительным и требует высоких температур термообработки, что приводит к неконтролируемому росту зерен и образованию прочных агломератов. Методы «мягкой химии» позволяют снизить температуру кристаллизации, но сталкиваются с проблемами нарушения стехиометрии из-за различий в поведении ионов при осаждении, неконтролируемой агломерацией частиц, а также риском

загрязнения продукта остаточным углеродом. Гидротермальный синтез, обеспечивающий хорошую кристалличность продуктов, требует сложного аппаратного оформления и длительного времени проведения процесса. В этой связи поиск альтернативных подходов, сочетающих высокую гомогенизацию компонентов с простотой аппаратного оформления и возможностью точного контроля стехиометрии, является важной научной задачей. Перспективным направлением представляется использование катионообменных матриц в качестве трехмерных полимерных каркасов для удержания и гомогенизации катионов металлов. Ионнообменный синтез, основанный на сорбции катионов из раствора на функциональных группах полимера с последующим пиролизом органической катионообменной матрицы, позволяет фиксировать заданное соотношение элементов непосредственно в объеме матрицы. Это обеспечивает атомарный уровень смешения компонентов и способствует формированию целевой оксидной фазы при относительно низких температурах. Использовать промышленные сульфокатиониты для ионнообменного синтеза проблематично, поскольку они обладают структурными ограничениями, затрудняющими диффузию крупных многозарядных ионов в глубь полимерной матрицы, что приводит к нарушению стехиометрии конечного продукта. Решением является синтез катионообменной матрицы, представляющей собой трехмерный каркас, обеспечивающей равномерное распределение катионов с точно заданной стехиометрией.

Ион  $\text{Eu}^{3+}$ , выбранный в качестве легирующей добавки для YAG, представляет собой эффективный спектроскопический зонд, чувствительный к локальному окружению в кристаллической решетке. Комплексный анализ его люминесцентных характеристик позволяет количественно оценить изменения локальной структуры при варьировании условий синтеза и выявить механизмы концентрационного тушения, что необходимо для оптимизации состава функциональных материалов.

**Цель работы:** установить физико-химические закономерности ионнообменного синтеза люминофоров на основе алюмоиттриевого граната, легированного ионами европия.

В рамках данного исследования были поставлены следующие **задачи**:

1. Синтезировать катионообменную матрицу для проведения ионообменного синтеза. Исследовать ее состав, структуру и основные физико-химические характеристики.

2. Изучить закономерности сорбции ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на синтезированной катионообменной матрице при их совместном присутствии в водном растворе, определить оптимальные условия ионообменного синтеза, обеспечивающие получение монофазных нанопорошков YAG с максимальным выходом, и исследовать морфологию частиц при различных условиях синтеза методом сканирующей электронной микроскопии.

3. Синтезировать серию твердых растворов состава  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$  ( $x = 0,05-0,50$  а. е.) и исследовать влияние концентрации иона  $Eu^{3+}$  на фазовый состав и параметры кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции.

4. Провести комплексное исследование люминесцентных свойств полученных образцов по спектральным данным и параметрам Джадда-Оффельта для количественной оценки изменения локального окружения ионов  $Eu^{3+}$ .

5. Определить колориметрические характеристики эмиссии: координаты цветности, коррелированную цветовую температуру, чистоту цвета для оценки перспектив практического применения синтезированных люминофоров.

### **Научная новизна**

1. Впервые предложен и реализован подход к ионообменному синтезу нанопорошков алюмоиттриевого граната, с использованием катионообменной матрицы.

2. Впервые определены оптимальные условия получения монофазных нанопорошков YAG с высоким выходом, при температуре пиролиза 850–1000 °С. Установлены закономерности влияния параметров ионообменного синтеза: времени сорбции, режимов термообработки на фазовый состав и морфологию продукта.

3. С использованием комплекса люминесцентных методов анализа впервые выявлен немонотонный характер изменения локального окружения ионов

$\text{Eu}^{3+}$  с ростом их концентрации. Установлено, что концентрационное тушение люминесценции при  $x \geq 0,30$  а.е. обусловлено не статистическим распределением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , а его кластеризацией, инициированной пространственной неоднородностью распределения катионов на стадии ионообменной сорбции.

4. Показано, что критическая концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  равная 0,20 а.е., обеспечивает оптимальное сочетание интенсивности люминесценции и цветовых характеристик излучения с максимальной чистотой красного цвета 74,1%.

#### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы состоит в разработке метода синтеза нанопорошков  $\text{YAG:Eu}$  на катионообменной матрице, обеспечивающий получение монофазных продуктов при относительно низких температурах термообработки, позволяющий получать твердые растворы  $\text{Y}_{3-x}\text{Eu}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  с максимальной интенсивностью люминесценции и высокой чистотой красного цвета, достигающей значения 74,1%.

#### **Методология и методы исследования**

В исследованиях, посвященных синтезу катионообменной матрицы, состав и структуру исследовали методами ИК-спектроскопии с помощью спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S, а также методом термогравиметрии с синхронным масс-спектроскопическим детектированием газообразных продуктов на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH QMS 403C Aëlos.

Фазовый состав, морфологию и размер частиц, люминесцентные характеристики порошков  $\text{YAG}$ , и  $\text{YAG:Eu}$ , полученных на катионообменной матрице, исследовали с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, комплекса сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F и спектрофлуориметра Horiba FluoroLog-3 соответственно.

Обработку экспериментальных данных проводили с использованием специализированных программных пакетов Powder Cell, Origin, MS Excel.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Катионообменная матрица на основе сульфированного полистирола, обеспечивает стехиометрическую сорбцию ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , что позволяет использовать ее в качестве прекурсора для ионообменного синтеза монофазных нанопорошков алюмоиттриевого граната. Оптимальными условиями ионообменного синтеза монофазного YAG с выходом  $\sim 99\%$  являются: масса ионита 10 г на 1 г целевого продукта, время сорбции 30 минут, термообработка при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов или при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов.

2. Твердые растворы  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ , синтезированные на катионообменной матрице, сохраняют кубическую структуру граната вплоть до концентрации  $x = 0,35$  а.е.; превышение этого предела приводит к образованию примесной фазы  $EuAlO_3$ .

3. Концентрационное тушение люминесценции в нанопорошках YAG:Eu при  $x \geq 0,30$  а.е. обусловлено не статистическим распределением ионов  $Eu^{3+}$ , а образованием кластеров ионов  $Eu^{3+}$ , что подтверждается двухэкспоненциальным характером кинетики затухания, немонотонным поведением параметра асимметрии R и параметров Джадда-Оффельта.

4. Оптимальной концентрацией ионов  $Eu^{3+}$ , обеспечивающей высокую интенсивность люминесценции и наилучшие цветовые характеристики (координаты цветности  $x = 0,605$ ,  $y = 0,367$ ; чистота цвета  $74,1\%$ ), достигаются при  $x = 0,20$  а.е.  $Eu^{3+}$ .

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность полученных в работе результатов базируется на применении серии сертифицированных высокоточных приборов и комплекса взаимодополняющих физико-химических методик для анализа состава, кристаллической структуры, морфологии и оптических свойств синтезированных материалов. Подтверждением надежности выводов служит воспроизводимость экспериментальных данных, корректная статистическая обработка результатов, а также непротиворечивость данных, полученных с использованием независимых методов.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационного исследования докладывались на следующих конференциях:

Международная научная студенческая конференция «МНСК» (Новосибирск, 2023, 2024, 2025); Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2023, 2024, 2025); Всероссийская конференция «Современные материалы и методы решения экологических проблем постиндустриальной агломерации» (Челябинск, 2023); III Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение РЕДМЕТ-2024» (Москва, 2024); XVI Симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение ТиМ-2025» (Санкт-Петербург, 2025); I региональная конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах» (Челябинск, 2025).

Исследования по теме работы были поддержаны грантом Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» «Синтез люминофоров на основе алюмоиттриевого граната с использованием катионообменной матрицы» в 2025 г. (руководитель).

### **Личный вклад автора**

Проведение анализа литературных данных по теме диссертационного исследования, синтез катионообменной матрицы и получение порошков беспримесного YAG и YAG:Eu. Реализация экспериментальных исследований с использованием комплекса физико-химических методов, обработка и интерпретация полученных данных. Обсуждение результатов и формулировка выводов проведены совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

### **Публикации**

Результаты диссертационного исследования были изложены в 20 публикациях, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus, 13 публикаций в

сборниках материалов конференций и тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. По результатам диссертационного исследования также получен патент на изобретение, а также глава в учебно-методическом пособии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков и 10 таблиц. Библиографический список содержит 137 наименований.

### **Благодарности**

Автор диссертации выражает признательность научному руководителю к.х.н. Белой Е. А. за постановку задач, помощь в обсуждении результатов и всестороннюю поддержку; сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ) за помощь в проведении отдельных экспериментов.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Алюмоиттриевый гранат: структура, свойства

Алюмоиттриевый гранат (Yttrium Aluminium Garnet, YAG) состава  $Y_3Al_5O_{12}$  был впервые синтезирован и структурно охарактеризован в 1960-х годах в ходе активных поисков новых синтетических кристаллов для квантовой электроники и лазерной техники. Его открытие стало логическим продолжением исследований природных силикатных гранатов с общей формулой  $A_3B_2C_3O_{12}$ . Пионерские работы Геллера [1] и других ученых были направлены на поиск и создание кристаллов с приемлемыми оптическими и механическими свойствами для зарождающейся лазерной техники. Именно в этот период YAG был впервые синтезирован в виде монокристалла методом Чохральского [2, 3], и его кристаллическая структура была детально расшифрована.

Фундаментом всех оптических, химических и механических свойств YAG служит его кристаллическая структура, относящаяся к пространственной группе  $Ia\bar{3}d$  кубической сингонии. Эта структура представляет собой сложный, но упорядоченный трехмерный каркас, образованный тремя типами катионных позиций, окруженных ионами кислорода (рис. 1).

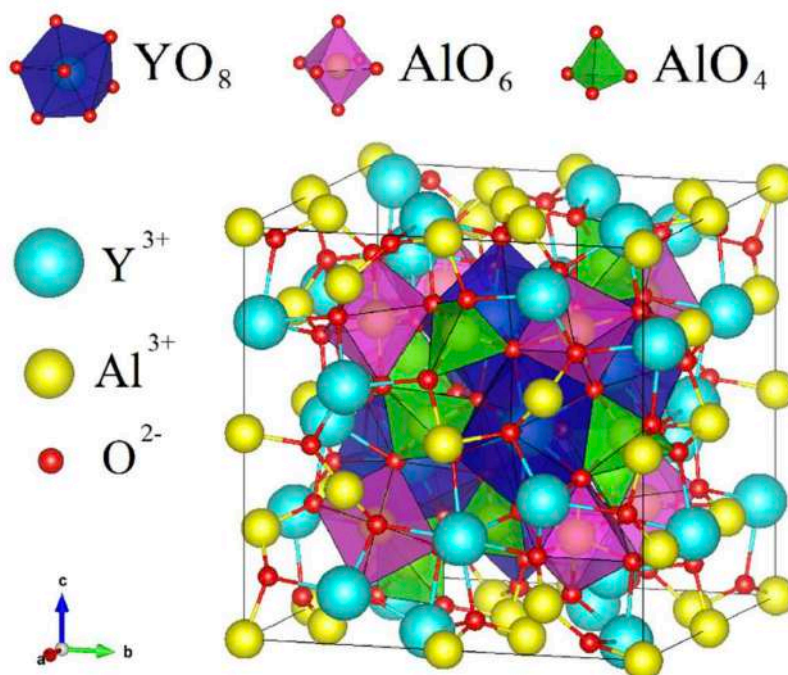


Рис. 1 – Элементарная ячейка YAG в частичном полиэдрическом представлении [4]

Каркас построен из тетраэдров  $AlO_4$  и октаэдров  $AlO_6$ , которые, соединяясь вершинами, формируют жесткую и химически устойчивую основу. Ключевой для функциональных свойств является третья, додекаэдрическая позиция, которую занимают ионы иттрия  $Y^{3+}$  (КЧ = 8). Эта позиция обладает локальной симметрией  $D_2$  (222), что означает отсутствие центра инверсии и наличие только трех взаимно перпендикулярных осей вращения второго порядка. Такое низкосимметричное и сильно искаженное окружение создает для иона  $Y^{3+}$  мощное и анизотропное кристаллическое поле. Именно эта особенность предопределила судьбу YAG как универсальной структуры, подходящей для внедрения ионов редкоземельных элементов.

Ионный радиус  $Y^{3+}$  в восьмикоординационном окружении составляет 1,019 Å, что практически совпадает с радиусами ионов трехвалентных редкоземельных элементов (рис. 2) [5].

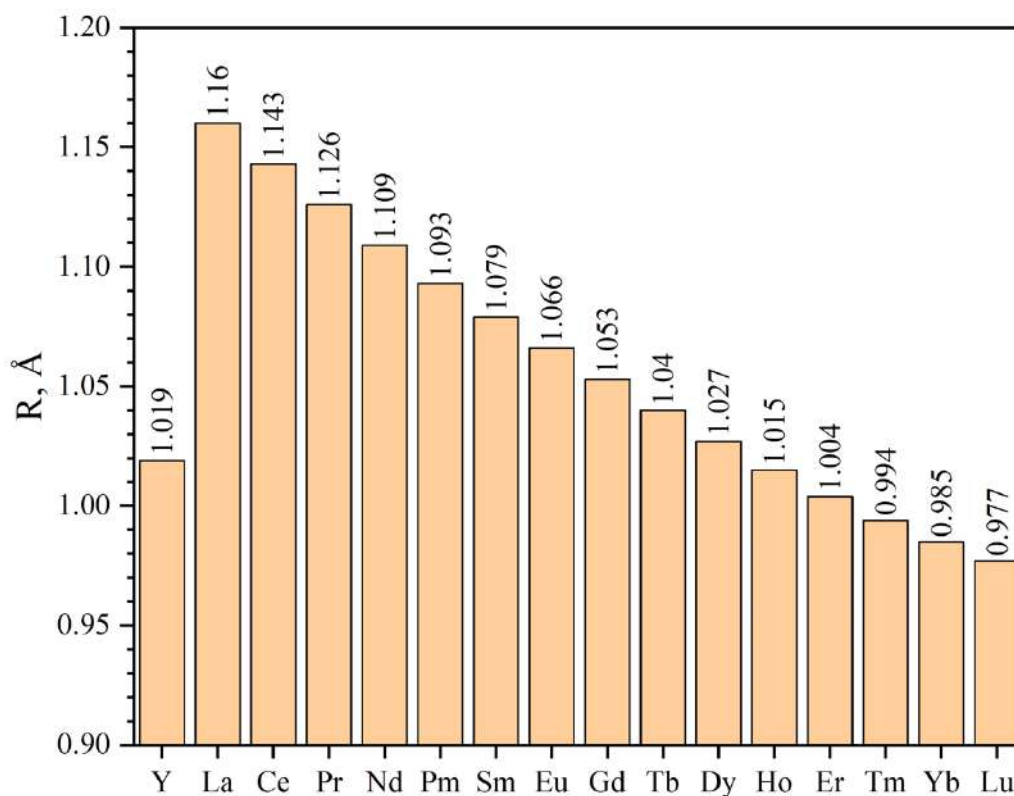


Рис. 2 – Гистограмма распределения ионного радиуса трехвалентных ионов РЗЭ при КЧ=8

Это соответствие по размеру и заряду позволяет осуществлять широкое изоморфное замещение  $Y^{3+}$  на ионы РЗЭ в широких концентрационных пределах без разрушения кристаллического каркаса. Ион РЗЭ, занимая додекаэдрическую позицию, оказывается в нецентросимметричном поле, что критически важно для получения интенсивных люминесцентных переходов, которые в центре инверсии были бы строго запрещены.

Исторически первым и до сих пор значимым направлением применения YAG было и остается выращивание монокристаллов, легированных ионами редкоземельных элементов [6–13]. Классическим примером является YAG: Nd<sup>3+</sup>, который является основным активным элементом твердотельных лазеров с оптической накачкой, используемых в материаловедении (резка, сварка, гравировка) [14–17], медицине (хирургия, косметология) [18–21] и измерительной технике [22–24]. Другой важный монокристаллический материал YAG:Ce<sup>3+</sup> – служит желтым люминофором в белых светодиодах на основе синего InGaN-чипа, преобразуя часть синего излучения в желто-зеленую область спектра [25–28]. Однако технологии выращивания крупных монокристаллов высокого оптического качества сложны, энергоемки и накладывают ограничения на форму и размер изделий, а также на концентрацию и гомогенность введения добавок. Эти ограничения стимулировали развитие альтернативных направлений.

Поликристаллическая керамика на основе YAG стала прорывной технологией. Высокоплотная, прозрачная керамика, получаемая методом спекания ультрадисперсных порошков, не уступает по основным оптическим и механическим характеристикам монокристаллам, но обладает рядом преимуществ: возможность создания изделий крупных размеров и сложной формы, более высокая гомогенность распределения РЗЭ, возможность со-легирования несколькими ионами для управления свойствами [29–32], а также более высокая масштабируемость производства. Керамика YAG:Yb<sup>3+</sup> рассматривается как перспективная среда для высокоэффективных лазеров с диодной накачкой [33], а YAG:Nd<sup>3+</sup> керамика успешно конкурирует с монокристаллами [34].

Особое место занимают материалы на основе YAG, активированного ионами европия  $\text{Eu}^{3+}$ . Благодаря интенсивным узкополосным переходам в красной области спектра  $\text{YAG:Eu}^{3+}$  является перспективным красным компонентом для люминофоров в светодиодах повышенной цветопередачи [35], а также в дисплейных технологиях [36]. Его высокое радиационное сопротивление и стабильность спектральных характеристик открывают возможности применения в качестве сцинтилляционного материала для детектирования ионизирующего излучения [37].

## 1.2 Особенности люминесценции ионов редкоземельных элементов

По своей сути люминесценция – это процесс нетеплового свечения вещества, возникающий в результате поглощения им энергии и последующего испускания электромагнитного излучения в видимой или ближней УФ/ИК областях спектра. В основе этого явления лежит способность определенных центров (активаторов) внедренных в кристаллическую структуру переходить в возбужденное электронное состояние и возвращаться в основное состояние с излучением кванта света. Процесс люминесценции условно разделяют на стадии: возбуждение, безызлучательная релаксация и эмиссия. По способам возбуждения люминесценция подразделяется на несколько основных типов: электролюминесценция, фотолюминесценция, хемилюминесценция и т. д. [38] Для кристаллических матриц, в структуру которых внедрены ионы активаторов чаще всего используется механизм фотолюминесценции, в котором возбуждение происходит за счет оптического излучения УФ– или видимого диапазона.

Ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ), являются одними из наиболее широко изучаемых активаторов. Их люминесцентные свойства обусловлены электронной конфигурацией  $4f^n$ . Электроны на 4f-орбиталях эффективно экранированы от внешнего воздействия заполненными оболочками  $5s^2$  и  $5p^6$ . Это приводит к тому, что энергетические уровни 4f-электронов мало зависят от типа и симметрии окружающей кристаллической решетки [39]. Как результат, спектры испускания и поглощения

ионов РЗЭ представляют собой набор узких, почти атомарных линий, положение которых характерно для каждого конкретного иона.

Однако, электронные f-f переходы являются запрещенными по правилам отбора Лапорта, так как орбитали с одинаковым орбитальным моментом имеют одну и ту же четность. Это приводит к низким вероятностям таких переходов и, соответственно, к большим радиационным временам жизни возбужденных состояний от микросекунд до миллисекунд. В свою очередь, запрет частично снимается за счет статического нецентросимметричного кристаллического поля, которое смешивает состояния  $4f^n$  с состояниями противоположной четности, например, с конфигурациями  $5d$  или с зарядово-перенесенными состояниями.

Для эффективного возбуждения люминесценции ионов РЗЭ используются либо прямое возбуждение, в котором поглощение фотона происходит непосредственно f-оболочкой самого иона-активатора, инициируя f-f переходы при условии частичного снятия запрета. Сечение поглощения при этом мало, что ограничивает эффективность. Либо используется не прямое возбуждение через широкие полосы, связанные с самой матрицей с последующей миграцией энергии экситона к иону-активатору или же зарядовый перенос, включающий переход электрона от лиганда к иону металла, например,  $O^{2-} - Eu^{3+}$  [39]. Полосы зарядового переноса обычно очень интенсивны и расположены в УФ-области.

Для систематизации обширных спектроскопических данных по уровням энергии ионов РЗЭ в различных матрицах широко используется диаграмма Дике (рис. 3) [40]. На этой диаграмме схематически представлены все известные  $4f^n$ -уровни. Сопоставление экспериментальных спектров с диаграммой Дике позволяет не только определить природу переходов, но и сделать выводы о силе кристаллического поля и симметрии центра люминесценции.

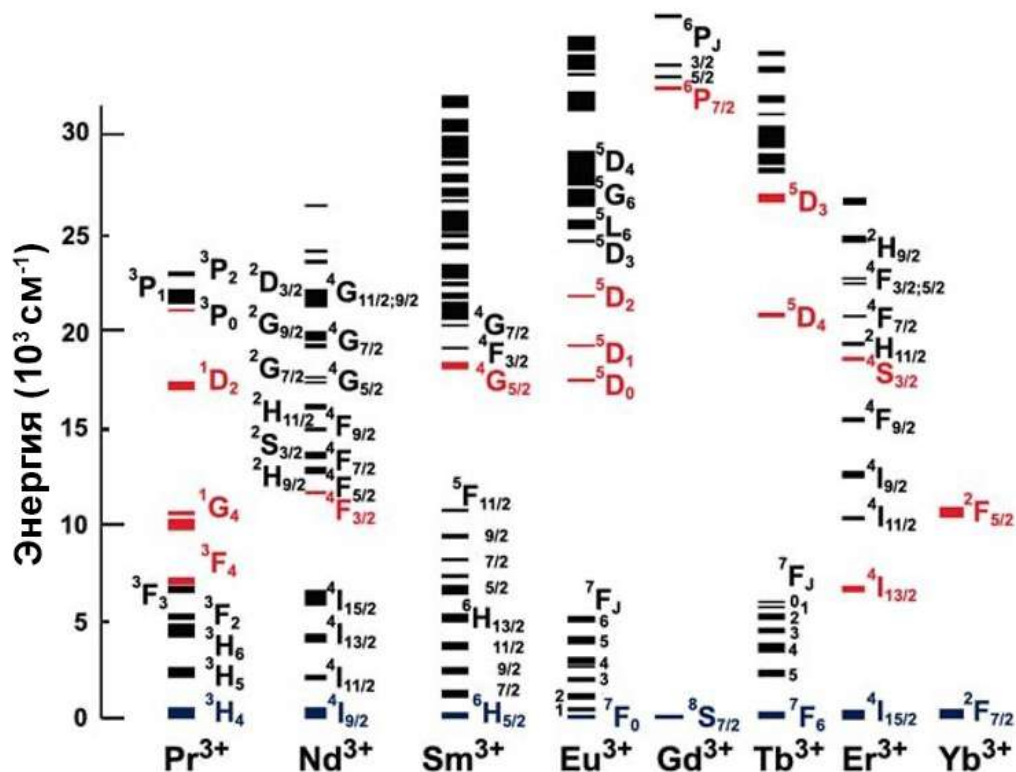


Рис. 3 – Классическая диаграмма Дике для ионов РЗЭ (красным цветом выделены основные уровни, с которых происходит эмиссия)

Хотя положение энергетических уровней 4f-электронов стабильно, кристаллическое поле окружения оказывает на них расщепляющее действие (эффект Штарка). Степень расщепления и количество подуровней определяются локальной симметрией кристаллического поля в позиции, которую занимает ион лантаноида.

Практическая эффективность люминесценции определяется не столько абсолютной вероятностью излучательного перехода, сколько степенью подавления конкурирующих безызлучательных процессов, совокупно называемых тушением люминесценции. В разбавленных системах доминирует мультифононная релаксация, при которой избыточная энергия рассеивается за счет испускания нескольких фононов решетки; ее вероятность экспоненциально падает с увеличением энергетического зазора до следующего уровня и уменьшением максимальной энергии фононов матрицы [41]. В концентрированных системах, где расстояние между ионами-активаторами сокращается, преобладают процессы

миграции и переноса энергии. Выделяют два основных механизма: статическое тушение на дефектах, когда ионы, находящиеся вблизи дефектов решетки (вакансий, примесей, поверхности), не люминесцируют из-за мгновенной безызлучательной релаксации, и динамическое тушение, при котором возбуждение мигрирует по субрешетке идентичных ионов посредством резонансного диполь-дипольного взаимодействия [42]. Это мигрирующее возбуждение в итоге захватывается «тушащим центром» (дефектом или примесью). Данный миграционно-усиленный механизм, приводящий к неэкспоненциальному укорачиванию времени затухания с ростом концентрации, и носит название концентрационного тушения [43].

### 1.2.1 Теория Джадда-Оффельта применительно к $\text{Eu}^{3+}$

Ион европия  $\text{Eu}^{3+}$ , обладающий конфигурацией  $4f^6$ , является классическим и наиболее информативным зондом для исследования локальной структуры кристаллических матриц благодаря своим спектральным характеристикам.

Люминесценция  $\text{Eu}^{3+}$  в видимой области представляет собой набор линейчатых переходов с уровня  $^5D_0$  на подуровни основного мультиплета  $^7F_J$  ( $J = 0-6$ ), каждый из которых несет специфическую информацию об окружении иона.

Переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  является электрически- (ЭД) и магнитно-дипольно (МД) запрещенным переходом. Его появление или расщепление – прямое указание на отсутствие центра инверсии в положении иона и симметрию локального окружения [44]. В свою очередь переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  является разрешенным магнитно-дипольным переходом [45]. Его вероятность определяется в основном атомными константами и слабо зависит от кристаллического поля. Интенсивность этого перехода служит внутренним эталоном для количественных расчетов. Электрически-дипольный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  уже запрещен правилами отбора для f-f переходов. При частичном снятии запрета этот переход называют вынужденным. Его интенсивность резко возрастает при нарушении центросимметричности окружения за счет смешивания волновых функций разной четности, например, 4f и 5d [45]. Отношение интегральных интенсивностей ЭД– и

МД- переходов, называемое R-фактором, позволяет количественно оценить величину искажения локального окружения от centrosymmetricного, рассчитывается как  $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ . Вторым ключевым ЭД-переходом, используемым совместно с переходом на уровень  $^7F_2$  для определения параметров Джадда-Оффельта это  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , который также зависит от локального окружения иона.

Для перехода от качественного описания спектров ионов редкоземельных элементов в матрицах к их количественному анализу используется теория, связывающая наблюдаемые интенсивности линий с микроскопическими параметрами окружения иона. Такой теорией, ставшей стандартным инструментом в спектроскопии, является полуэмпирическая теория, независимо предложенная Б. Джаддом и Дж. Оффельтом в 1962 году [46, 47].

Теория Джадда-Оффельта (J-O) позволяет рассчитать силы осцилляторов для вынужденных электрически-дипольных переходов внутри  $4f^n$ -конфигурации иона РЗЭ, находящегося в поле лигандов. Ее ключевое допущение заключается в том, что слабое нецентросимметричное кристаллическое поле смешивает волновые функции основного  $4f^n$ -состояния с волновыми функциями возбужденных конфигураций противоположной четности, как уже говорилось ранее. Это смешение частично снимает запрет по четности, делая их наблюдаемыми [48]. В рамках теории сила осциллятора вынужденного электрически-дипольного перехода от начального уровня с полным моментом J к конечному уровню J' выражается уравнением:

$$f_{ED} = \frac{8\pi^2 m_e c \bar{\nu}}{3h(2J+1)} \cdot \frac{(n^2+2)^2}{9n} \cdot \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle (S, L)J || U^{(\lambda)} || (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (1.1)$$

где  $m_e$  – масса электрона,

$c$  – скорость света,

$h$  – постоянная Планка,

$\bar{\nu}$  – средняя энергия перехода в  $\text{см}^{-1}$ ,

$n$  – показатель преломления матрицы при частоте перехода,

$|\langle \dots ||U^{(\lambda)}|| \dots \rangle|^2$  – приведенный матричный элемент  $\lambda$  (где  $\lambda = 2, 4, 6$ ). Эти элементы являются чисто атомными величинами, не зависящими от окружения, являются табличной величиной [49],

$\Omega_\lambda$  – эмпирические параметры J–O (в  $\text{см}^{-1}$ ). Определяются из эксперимента и являются уникальными для каждой пары «ион-активатор – матрица».

Параметр  $\Omega_2$  наиболее чувствителен к асимметрии локального окружения и ковалентности химической связи между ионом-активатором и окружающими его лигандами. Высокие значения  $\Omega_2$  указывают на сильное отклонение иона от центра инверсии, низкую локальную симметрию и высокую поляризуемость лигандов, что усиливает смешивание 4f- и 5d- состояний. Параметры  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$  в большей степени связаны с радиальными интегралами перекрытия волновых функций 4f- и 5d- электронов и характеризуют жесткость и вязкость среды, окружающей ион. Данные параметры менее чувствительны к ближайшему координационному окружению иона.

Ион  $\text{Eu}^{3+}$  является одним из наиболее информативных объектов для применения теории J–O из-за того, что эмиссия происходит с единственного уровня  $^5D_0$ , что исключает осложнения, связанные с термальным заселением близко расположенных возбужденных состояний, например, как у  $\text{Nd}^{3+}$  [50], а также для всех переходов с уровня  $^5D_0$  приведенный матричный элемент  $||U^{(6)}||^2$  тождественно равен нулю, следовательно параметр  $\Omega_6$  в теории J–O обращается в нуль.

На основании полученных параметров Джадда-Оффельта можно рассчитать некоторые фотофизические параметры, такие как полная вероятность излучательных переходов ( $A_{\text{tot}}$ ), коэффициент ветвления ( $\beta_J$ ) для оценки цветовой чистоты люминофора, излучательное время жизни ( $\tau_{\text{rad}}$ ) и внутренний квантовый выход (IQY). Полная вероятность излучательных переходов позволяет оценить скорость распада возбужденного состояния иона-активатора за счет излучательных процессов [48]. Для иона  $\text{Eu}^{3+}$  она рассчитывается как сумма вероятностей всех возможных излучательных переходов с уровня  $^5D_0$  на нижележащие уровни  $^7F_J$ :

$$A_{tot} = \sum_{J=0}^6 A_{0J}, \quad (1.2)$$

где  $A_{0J}$  – вероятность спонтанного испускания для перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ .

Величина  $A_{0J}$  рассчитывается как:

$$A_{0J} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}_{0J}^3}{3h(2J+1)} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \chi_{ED} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} |\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle|^2 + n^3 \chi_{MD} |\langle {}^5D_0 || M || {}^7F_J \rangle|^2 \right] \quad (1.3)$$

На основе полученных параметров можно определить коэффициент ветвления ( $\beta_J$ ), который определяет долю фотонов, излучаемых через конкретный канал:

$$\beta_J = \frac{A_{0J}}{A_{tot}} = \frac{A_{0J}}{\sum_J A_{0J}} \quad (1.4)$$

Теоретическое время затухания люминесценции в отсутствие безызлучательных процессов, называемое излучательным временем жизни ( $\tau_{rad}$ ) обратно пропорционально полной вероятности излучательных переходов ( $A_{tot}$ ):

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{tot}} \quad (1.5)$$

Измерив экспериментальное время затухания люминесценции ( $\tau_{exp}$ ) и зная излучательное время жизни, можно рассчитать внутренний квантовый выход люминесценции ( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (1.6)$$

Внутренний квантовый выход позволяет оценить эффективность преобразования поглощенной фотонной энергии в излучательную. Снижение квантового выхода с ростом концентрации иона-активатора свидетельствует о преобладании механизмов тушения над излучательными процессами [48].

Таким образом, комплексный анализ спектров люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  на основе теории Джадда-Оффельта позволяет не только качественно оценить локальную симметрию, но и количественно определить ключевые фотофизические параметры материала, устанавливая прямую связь между атомно-структурными характеристиками и функциональными оптическими свойствами синтезированных люминофоров. В данной работе этот подход применяется для характеристики

серии твердых растворов YAG:Eu, полученных на катионообменной матрице с варьируемой концентрацией активатора.

### 1.3 Основные методы синтеза порошков YAG

#### 1.3.1 Твердофазное спекание

Ключевой особенностью синтеза YAG из оксидов является сложность фазообразования в бинарной системе  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . Согласно фазовой диаграмме (рис. 4) [51], помимо целевого  $Y_3Al_5O_{12}$ , в системе существуют две термодинамически стабильные промежуточные фазы:  $Y_4Al_2O_9$  (YAM, Yttrium Aluminium Monoclinic) – моноклинный алюминат иттрия с отношением Y:Al = 2:1, а также  $YAlO_3$  (YAP, Yttrium Aluminium Perovskite) – орторомбический (псевдокубический) алюминат иттрия с перовскитоподобной структурой и отношением Y:Al = 1:1.

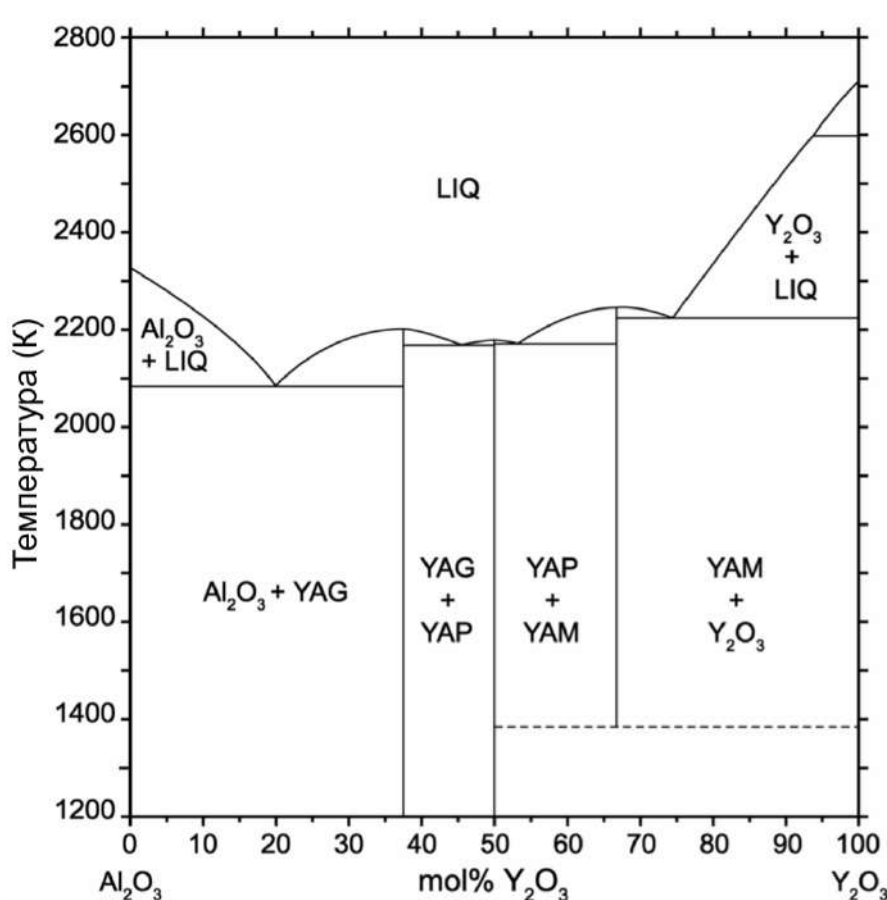
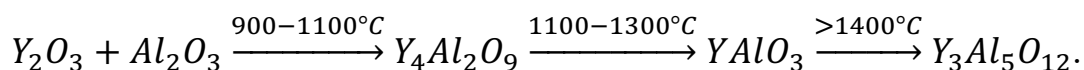


Рис. 4 – Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  при атмосферном давлении

Фаза YAG является конгруэнтно плавящимся соединением, но термодинамически стабильна только в очень узком интервале составов, близком к стехиометрии 3:5. Формирование промежуточных фаз кинетически более предпочтительно при низких и средних температурах. Поэтому при классическом твердофазном синтезе реакция протекает через стадии образования последовательных соединений:



Основная задача синтеза – обеспечить полное и однородное протекание этих твердофазных реакций по всему объему реакционной смеси, чтобы избежать сосуществования нескольких фаз в конечном продукте. Достижение монофазного YAG требует не только высоких температур, но и длительных времен выдержки, а также максимально тесного контакта между исходными оксидами.

На данный момент для получения люминофоров на основе YAG в промышленных масштабах используется метод именно твердофазного спекания. Наиболее классическим вариантом проведения синтеза является длительный сухой или мокрый (в спирте, ацетоне) помол исходных оксидов в шаровых или планетарных мельницах в течение 6–24 часов для увеличения площади контакта реагентов и гомогенизации смеси, дальнейшее уплотнение – полученную смесь часто прессуют в таблетки для улучшения межчастичного контакта и уменьшения уноса порошка с последующим высокотемпературным отжигом в воздушной атмосфере. Классические температуры синтеза находятся в диапазоне 1600–1800 °С с изотермической выдержкой от 4 до 20 часов. Спеченный продукт представляет собой плотный агломерат, который необходимо повторно измельчать для получения порошка.

Для повышения эффективности метода, уменьшения температуры спекания и понижения степени агломерации частиц авторы многих работ прибегают к различным модификациям классического метода, направленным на управление процессом на различных стадиях. Одним из направлений является улучшение контакта и реакционной способности реагентов. Так, в работе [52] показали, что предварительное кислотное старение стехиометрической смеси  $Y_2O_3$  и  $Al(OH)_3$  в

сильнокислой среде ( $\text{pH} = 1$ ) ведет к поверхностному гидролизу оксида иттрия с образованием  $\text{Y}(\text{OH})_3$  и разрушению жестких агломератов (рис. 5).

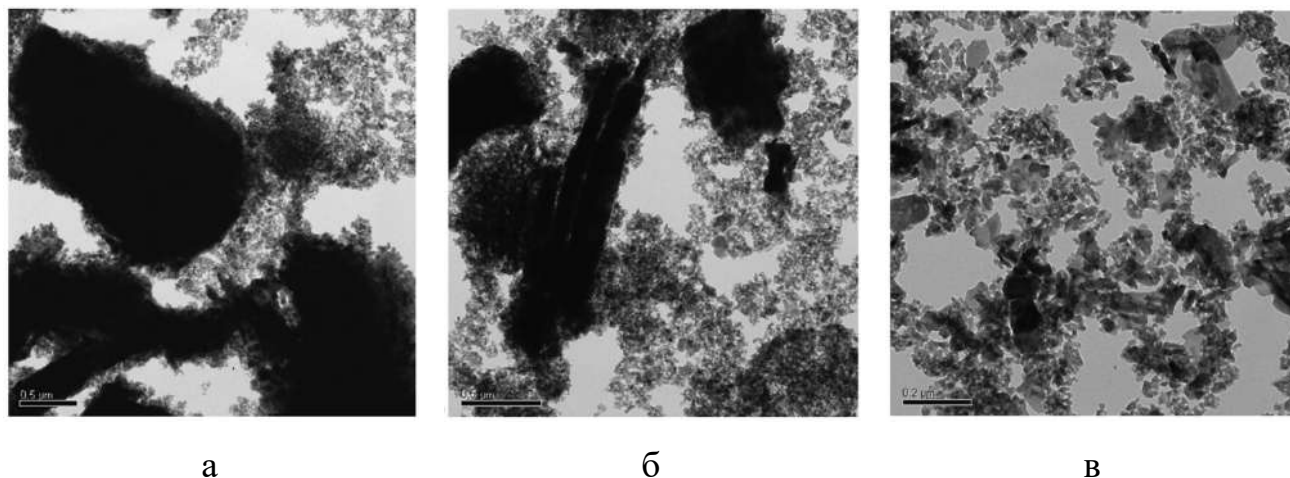


Рис 5 – Морфология продуктов синтеза при различных  $\text{pH}$  исходной смеси  $\text{pH} = 3$   
(а),  $\text{pH} = 2$  (б),  $\text{pH} = 1$  (в)

Это не только увеличивает удельную поверхность, но и создает более реакционноспособное состояние иттрий-содержащего компонента. В результате диффузионные барьеры снижаются, и формирование чистого YAG завершается при более низкой температуре –  $1500^\circ\text{C}$  с сопутствующим ростом интенсивности фотolumинесценции легированного церием продукта. Другой, более физически обоснованный подход к гомогенизации предложили авторы статьи [53], сфокусировавшись на управлении электростатическими взаимодействиями частиц в суспензии. Измеряя дзета-потенциал порошков, они определили условие гетерокоагуляции ( $\text{pH} = 9.5$ ), при котором частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  несут разноименные заряды и максимально притягиваются друг к другу. Смешивание в этом режиме обеспечивает почти равномерное пространственное распределение реагентов на микроуровне. Это позволило резко снизить температуру начала полного фазового превращения в YAG до  $1300^\circ\text{C}$  и после спекания при  $1700^\circ\text{C}$  получить керамику с рекордной для исследования относительной плотностью в 98.2%.

Другое направление нацелено на управление морфологией и микроструктурой конечного продукта, что особенно критично для люминофоров.

Авторы работы [54] продемонстрировали, что введение флюса, такого как  $BaF_2$ , в смесь исходных компонентов кардинально меняет механизм роста кристаллов. Флюс, создавая при температуре синтеза локальные микроскопические домены, резко ускоряет процессы растворения-перекристаллизации и массопереноса. В результате вместо традиционных плотных агломератов мелких кристаллитов формируются крупные изолированные ограниченные монокристаллы  $YAG:Ce$  (рис. 6).

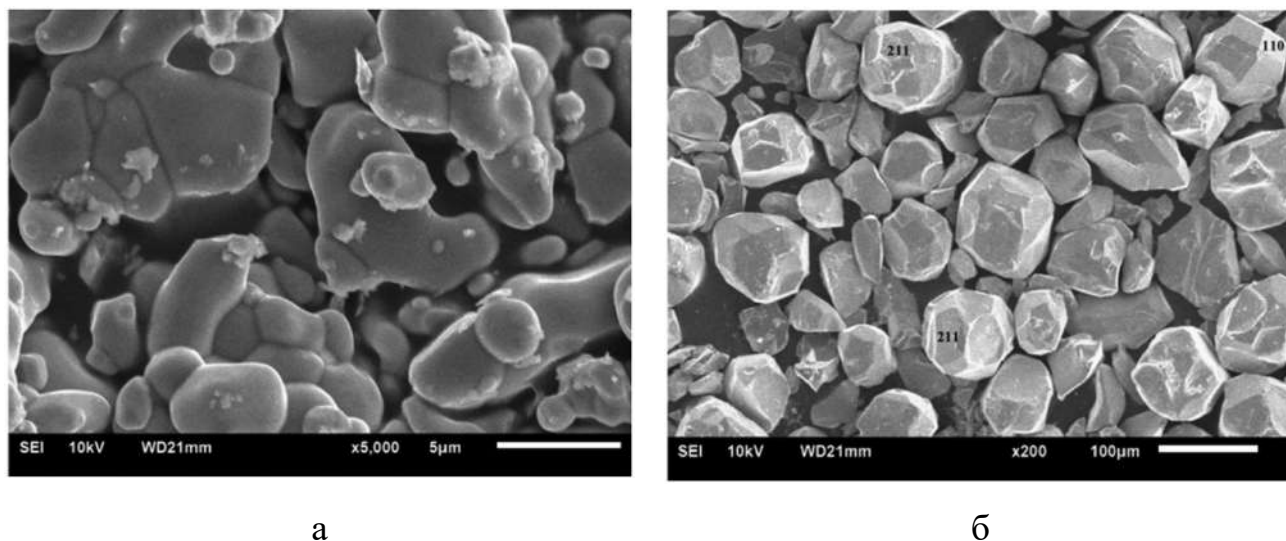


Рис. 6 – СЭМ-изображение продуктов прокаливания без флюса (а) и с добавкой флюса (б)

Такая морфология не только улучшает сыпучесть порошка, но и минимизирует потери света на рассеяние и внутренних границах, что напрямую ведет к повышению квантового выхода и эффективности светодиодов.

Немаловажным аспектом синтеза остается строгий контроль стехиометрии и правильного соотношения компонентов на этапе смешивания. Масштабное исследование [55] наглядно показало исключительную чувствительность прозрачности и микроструктуры керамики  $YAG$  к малейшим отклонениям от соотношения  $Y:Al = 3:5$ . Даже незначительный избыток  $Al_2O_3$  приводил к его выделению в виде вторичной фазы по границам зерен, вызывая сильное светорассеяние, в то время как избыток  $Y_2O_3$  способствовал образованию промежуточных фаз  $YAP/YAM$ . Строго стехиометрический состав, отожженный

при 1760°C, обеспечивал максимальное для работы пропускание – 83.1% на длине волны 1064 нм. Фундаментальное понимание кинетических ограничений было углублено в работе [56], которые методом *in situ* высокотемпературной рентгеновской дифракции количественно проанализировали влияние дисперсности исходных порошков. Они экспериментально подтвердили, что лимитирующей стадией является диффузия ионов  $Al^{3+}$  внутрь более объемной кристаллической решетки  $Y_2O_3$ . Уменьшение размера частиц  $Y_2O_3$  с 5000 до 30 нм ускорило образование YAG при температурах 1350–1450°C в 2,5 раза. Важным теоретическим вкладом стала модель, учитывающая соотношение размеров частиц, так называемое  $d_{Al}/d_Y$ , и их координационные числа, которая предсказывает переключение лимитирующей стадии с диффузии через слой  $Al_2O_3$  при  $d_{Al}/d_Y > 1$  на диффузию через слои промежуточных фаз вокруг  $Y_2O_3$  при  $d_{Al}/d_Y < 1$ . Эти выводы логично привели к разработке многостадийных схем синтеза с управляемой механической активацией. Коллектив авторов в работе [57] предложил схему, чередующую отжиг при 1150°C, 1250°C, 1450°C с промежуточным помолом. Они обнаружили нелинейный эффект – помол ускоряет реакцию, разрушая диффузионные барьеры, только если содержание YAG в промежуточном продукте не превышает «критической концентрации», находящейся в диапазоне 60–80%. На основе этой модели была оптимизирована двухстадийная схема, включающая в себя отжиг при 1150°C с последующим помолом и прессованием и повторным отжигом при 1450°C, позволившая получить монофазный YAG, тогда как классический одностадийный отжиг при той же температуре давал лишь около 60% целевой фазы.

Таким образом, несмотря на многочисленные модификации, направленные на снижение температуры синтеза, фундаментальным и неустранимым недостатком твердофазного метода остается принципиальная трудность обеспечения гомогенности на атомарном уровне. Это ограничение вкупе с необходимостью высокотемпературного отжига для завершения реакции неизбежно приводит к интенсивному росту зерен и их агломерации, что предопределяет получение крупных, низкодисперсных порошков. Данные

ограничения привели к появлению методов так называемой «мягкой химии», позволяющих гомогенизировать смесь на молекулярном или атомарном уровне, тем самым снижая энергозатраты при получении конечного нанодисперсного продукта с низкой степенью агломерации.

### 1.3.2 Совместное осаждение

Метод совместного осаждения был разработан как альтернатива твердофазному синтезу с целью преодоления его ключевых недостатков, а именно высокой температуры реакции, крупного размера частиц и фазовой неоднородности. Основная идея метода заключается в одновременном осаждении катионов иттрия и алюминия из общего раствора их солей в виде труднорастворимых соединений. Это позволяет достичь гомогенного смешения компонентов на ионном или молекулярном уровне уже на стадии прекурсора, что впоследствии облегчает твердофазные реакции и снижает температуру формирования целевой фазы.

В классическом варианте метода водные растворы солей иттрия и алюминия, чаще всего нитратов или хлоридов, взятых в стехиометрическом соотношении  $Y:Al = 3:5$  смешиваются. При получении замещенных форм YAG, помимо солей иттрия и алюминия на этапе растворения добавляют соль замещающего элемента. Затем к этому раствору при интенсивном перемешивании и контролируемой температуре добавляют раствор осадителя. Наиболее часто используют растворы гидрокарбоната аммония или аммиака [58]. Основная сложность метода связана с различным поведением ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в растворе. Их гидроксиды имеют разные значения pH начала осаждения и растворимости (рис. 7) [59].

**pH осаждения некоторых гидроокисей**

| Гидроокись          | pH          | Гидроокись                          | pH                    | Гидроокись            | pH       |
|---------------------|-------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| Sc(OH) <sub>3</sub> | 4,9—5,5     | ZrO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O | 1,9—2,6               | Al(OH) <sub>3</sub> * | 3,6—5,1  |
| Ln(OH) <sub>3</sub> | 6,3 и более | TiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O | 0,7                   | Fe(OH) <sub>3</sub> * | 1,6—3,5  |
| Ce(OH) <sub>4</sub> | 1,2         | Th(OH) <sub>4</sub>                 | 3,0 и более           | Fe(OH) <sub>2</sub> * | 6,6—9,3  |
| Ce(OH) <sub>3</sub> | 7,4         | SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O | В сильно-кислой среде | Mg(OH) <sub>2</sub> * | 8,3—11,3 |

**pH осаждения гидроокисей РЗЭ**

| Элемент |         |         |          |         | Элемент |         |         |          |         |      |      |
|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|------|------|
|         | Нитраты | Хлориды | Сульфаты | Ацетаты |         | Нитраты | Хлориды | Сульфаты | Ацетаты |      |      |
| La      | 8,35    | 8,03    | 7,61     | 7,93    | Sm      | 6,92    | 6,83    | 6,70     | 7,40    |      |      |
|         | 8,71    |         | 7,41     |         | Eu      | 6,82    |         | —        |         | 6,68 | 7,18 |
|         | 7,82    |         | 7,07     |         | Cd      | 6,83    |         | —        |         | 6,75 | 7,10 |
| Ce      | 8,1     | 7,41    | 7,07     | 7,77    | Y       | 7,39    | 6,78    | 6,83     | 6,83    |      |      |
|         | 7,60    |         | 7,35     |         | Er      | 6,95    |         | —        |         | 6,50 | 6,59 |
| Pr      | 7,35    | 7,05    | 6,98     | 7,66    | Tu      | 6,76    | —       | 6,21     | 6,53    |      |      |
|         |         |         | 7,17     |         | Lu      | 6,40    |         | —        |         | 6,18 | 6,46 |
| Nd      | 7,00    | 7,02    | 6,73     | 7,59    |         |         |         |          |         |      |      |
|         | 7,31    |         | 6,95     |         |         |         |         |          |         |      |      |

Рис. 7 – Водородный показатель полного осаждения гидроксидов некоторых металлов и редкоземельных элементов

Ион Al<sup>3+</sup> осаждается в виде аморфного Al(OH)<sub>3</sub> уже при pH = 4, в то время как для полного осаждения Y<sup>3+</sup> в виде Y(OH)<sub>3</sub> требуется pH > 7,4. Это может привести к неоднородному расслоенному осаждению и, как следствие, к нарушению стехиометрии в прекурсор. В ряде работ применяется гомогенное осаждение с использованием мочевины, которое обеспечивает медленное и контролируемое повышение pH раствора, способствующее формированию мелких и однородных частиц осадка [60, 61]. В данном методе редко используют соединения, содержащие ионы щелочных металлов, например Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup>, так как они, оставаясь в растворе, загрязняют конечный продукт, в отличие от летучего

иона  $\text{NH}_4^+$ . Далее образующийся коллоидный осадок тщательно промывают для удаления побочных нитрат-, хлорид-ионов, затем сушат и отжигают при температурах 900–1100 °С для разложения прекурсора до оксидов и последующей кристаллизации YAG.

Для улучшения дисперсности порошков и снижения температуры их кристаллизации в процесс синтеза часто вводят добавки. Например, добавка сульфат-ионов при использовании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в качестве осадителя способствует получению менее агломерированных прекурсоров и повышает спекаемость порошков YAG [62, 63]. Применение ПАВ, таких как додецилсульфат натрия (SDS), полиэтиленгликоль (PEG) или гексадецилтриметиламмония бромид (СТАВ), позволяет получать наночастицы с гладкой поверхностью и размером около 50 нм (рис. 8) [64].

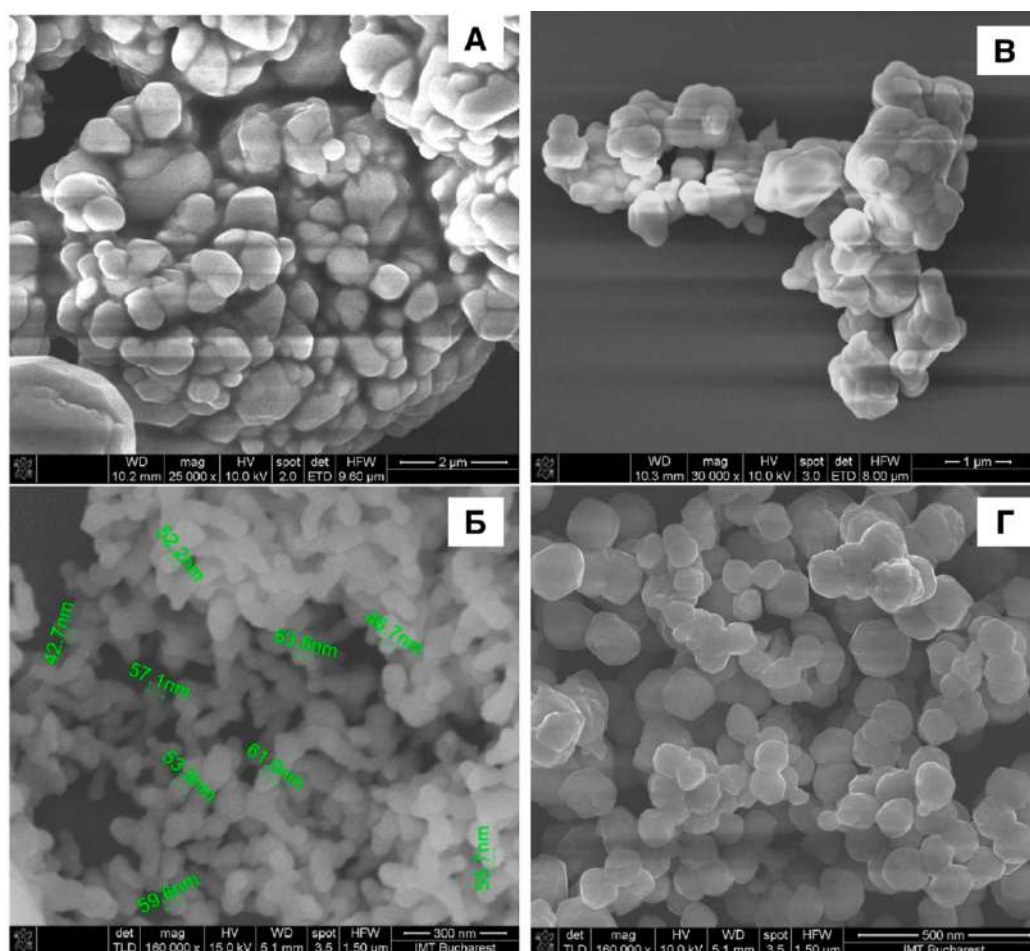


Рис. 8 – СЭМ изображения частиц YAG, полученных методом совместного осаждения без добавок (А) и с добавкой различных ПАВ: СТАВ (Б), SDS (В), PEG (Г) соответственно

Отдельное внимание в исследованиях уделяется модификациям классического метода соосаждения. Например, метод обратного струйного введения (когда раствор солей добавляют в раствор осадителя) позволяет добиться лучшего контроля над процессом осаждения и получить частицы с узким распределением по размерам [65]. В работе [66] предложен подход с использованием нанолитов оксида графена (GO) в качестве диспергирующей добавки при соосаждении, что позволило улучшить дисперсность прекурсора Се:YAG и повысить интенсивность люминесценции конечного продукта. Также разработаны методики с применением микроволнового нагрева [67] и многоатомных аминов в качестве осадителей [68], которые способствуют снижению температуры фазообразования YAG.

Несмотря на концептуальную простоту исполнения данного метода, а также снижения температуры прокаливания, он имеет ряд потенциальных недостатков. Основной проблемой, как и в случае с твердофазным методом остается контроль за соблюдением стехиометрии, особенно во время осаждения соединений иттрия и алюминия, происходящего при разных значениях pH. Кроме того, в процессе термообработки образуются очень мелкие первичные частицы с высокой поверхностной энергией и тем самым, высокой склонностью к неконтролируемой агломерации. Эти ограничения стимулировали поиск альтернативных «мокрых» химических методов, обеспечивающих контроль над стехиометрией и морфологией на стадии смешения компонентов, широкое распространение получил так называемый золь-гель метод.

### **1.3.3 Золь-гель методы**

На фоне ограничений методов соосаждения, наиболее перспективным направлением стали золь-гель методы, объединяемые общим принципом: переход системы из состояния коллоидного раствора (золя) в структурированную дисперсную систему (гель) с последующим термическим удалением органической составляющей и кристаллизацией целевого оксида (рис. 9) [69].

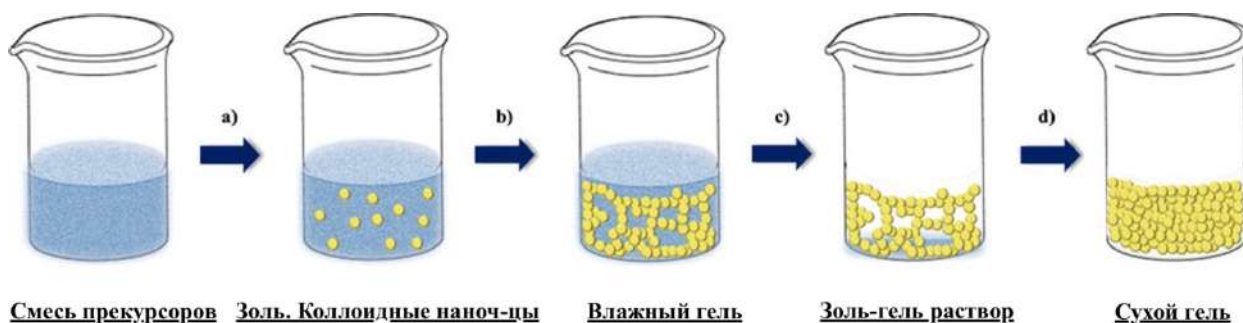
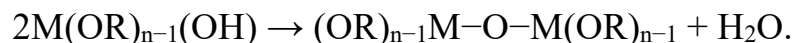


Рис. 9 – Схема классического золь-гель процесса

В основе классического золь-гель процесса лежат реакции гидролиза и поликонденсации металлорганических соединений – обычно алкоксидов [70]. Гидролиз алкоксидов иттрия и алюминия приводит к образованию гидроксильных групп:



Последующее образование мостиковых связей M–O–M приводит к формированию трехмерной неорганической сетки, называемой гелем, заполненной растворителем:



Для предотвращения преждевременного осаждения гидроксидов и обеспечения стабильности золя в реакционную смесь вводят комплексообразующие реагенты. Например, в работе [71] тонкие пленки YAG:Eu<sup>3+</sup> осаждали на кварцевые подложки методом погружного покрытия из этанольного раствора нитратов иттрия, алюминия и европия. В качестве стабилизаторов использовали уксусную кислоту и ацетилацетон. Отжиг проводили при 1000 °С. Полученные пленки характеризовались высокой прозрачностью и интенсивной люминесценцией ионов Eu<sup>3+</sup>. Альтернативный подход к получению волноводов YAG:Cr<sup>4+</sup> описан в работе [72]. Здесь использовали безводный хлорид иттрия, гексагидрат хлорида хрома и изопропоксид алюминия, растворенные в изопропанол. После смешивания растворов, проводили гидролиз добавлением воды. Полученный золь отжигали так же при 1000°С.

Введение водорастворимых полимеров в золь позволяет регулировать вязкость и предотвращать агрегацию частиц. Так, в авторы работы [73] для синтеза

нанопорошков  $YAG:Eu$  применяли поливиниловый спирт (ПВС) в качестве конденсирующего агента. Ксерогель прокаливали при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Иногда для получения волокон  $YAG$  классический золь-гель совмещают с прядением, например, в работе [74] ПВС с добавлением уксусной кислоты выступает в качестве прядильной добавки, таким образом удалось получить волокна с плотной мелкозернистой структурой благодаря остаточному углероду, ингибирующему рост зерен (рис. 10). Альтернативой ПВС выступает глюкоза, так в работе [75] авторам удалось получить порошки  $YAG:Eu$  при  $1000^{\circ}\text{C}$  и размером частиц  $23\text{--}37\text{ нм}$ .

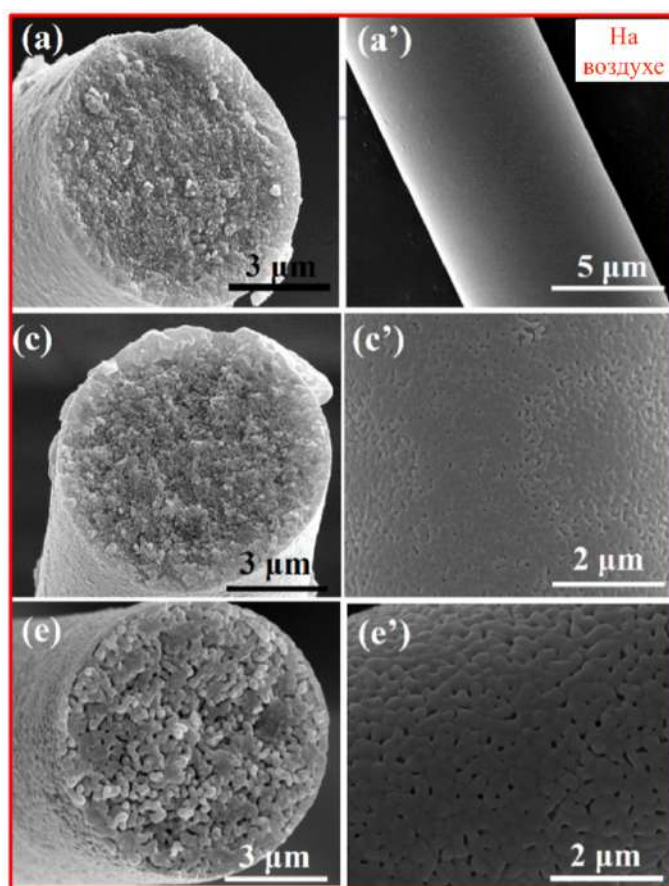


Рис. 10 – СЭМ изображения волокон  $YAG$ , полученных золь-гель методом с использованием ПВС с термообработкой в воздушной атмосфере при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, а')  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (с, с') и  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (е, е') соответственно

Отдельно стоит упомянуть метод полиакриламидного геля, который также можно отнести к классическому золь-гелю, но с формированием трехмерной полимерной матрицы. Авторы статьи [76] к растворам нитратов алюминия и иттрия

добавляли акриламид, N, N'-метилден-бис-акриламид и инициатор персульфат аммония. Полимеризация при 80 °С позволила получить белый гель, который сушили и прокаливали при 900 °С. Полученные нанопорошки YAG с размером частиц около 35 нм обладали высокой спекаемостью и позволили в дальнейшем получить прозрачную керамику.

Несмотря на очевидные преимущества, а именно простотой реализации и масштабирования, мягкостью условий на этапе формирования геля при комнатной или невысокой температуре (до 100 °С), классический золь-гель синтез с использованием алкоксидов иттрия и алюминия сопряжен с серьезными трудностями: они чрезвычайно чувствительны к влаге, а их резко различающаяся скорость гидролиза приводит к фазовому расслоению и нарушению стехиометрии. В целом, золь-гель процесс требует длительного времени гелеобразования и многостадийной термообработки для удаления органических остатков и кристаллизации целевой фазы. Кроме того, без использования стабилизирующих добавок возможна сегрегация катионов и образование примесных фаз.

Дальнейшим развитием классического золь-гель подхода стали методы, основанные на использовании многоосновных органических кислот (прежде всего лимонной) и многоатомных или полимерных спиртов, которые выполняют функции комплексообразователей, агентов полиэтерификации или топлива. Эти методы объединяет стремление к максимально полному удержанию катионов в системе на стадии формирования геля, что обеспечивает высокий уровень гомогенности конечного продукта. В зависимости от состава реакционной смеси и условий термообработки можно выделить несколько родственных направлений: цитратный золь-гель метод, метод Печини и золь-гель горение с введением горючих добавок.

Цитратный золь-гель метод является наиболее простым вариантом, в котором лимонная кислота выступает исключительно как хелатирующий агент. Благодаря образованию устойчивых цитратных комплексов с ионами иттрия, алюминия и редкоземельных элементов удается предотвратить их селективное осаждение при упаривании раствора. При последующем нагреве цитратного геля

органическая составляющая постепенно выгорает, и при сравнительно невысоких температурах формируется фаза YAG. В работе [77], цитратный метод был использован для синтеза порошков Nd:YAG с 1 ат.% неодима. Было обнаружено, что чистая фаза YAG образуется уже при 500 °С, минуя промежуточные фазы, однако окончательная кристаллизация происходит при 800 °С (рис 11).

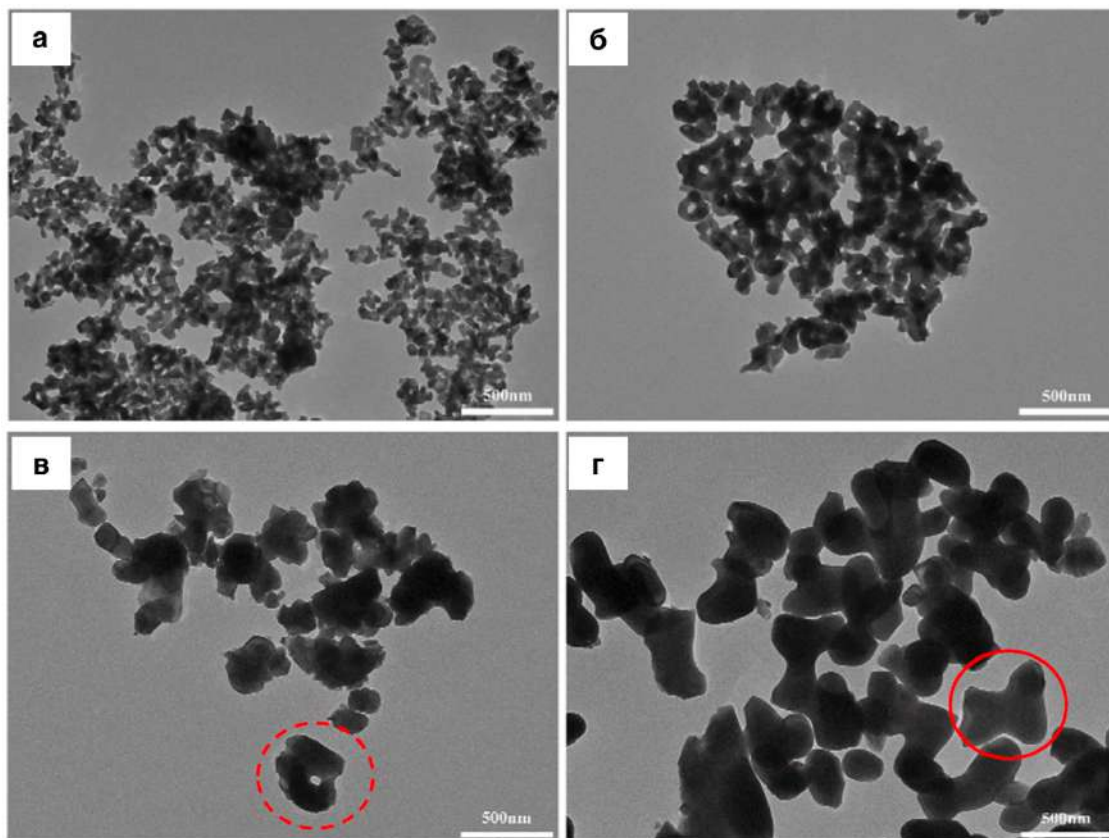


Рис. 11 – ПЭМ изображения частиц YAG:Nd, синтезированных цитратным золь-гель методом при 500 °С (а), 600 °С (б), 700 °С (в) и 800 °С (г) соответственно

Авторам так же удалось установить механизм образования зерен кольцеобразной или «гантелевидной» формы на этапе старения геля (рис. 12).

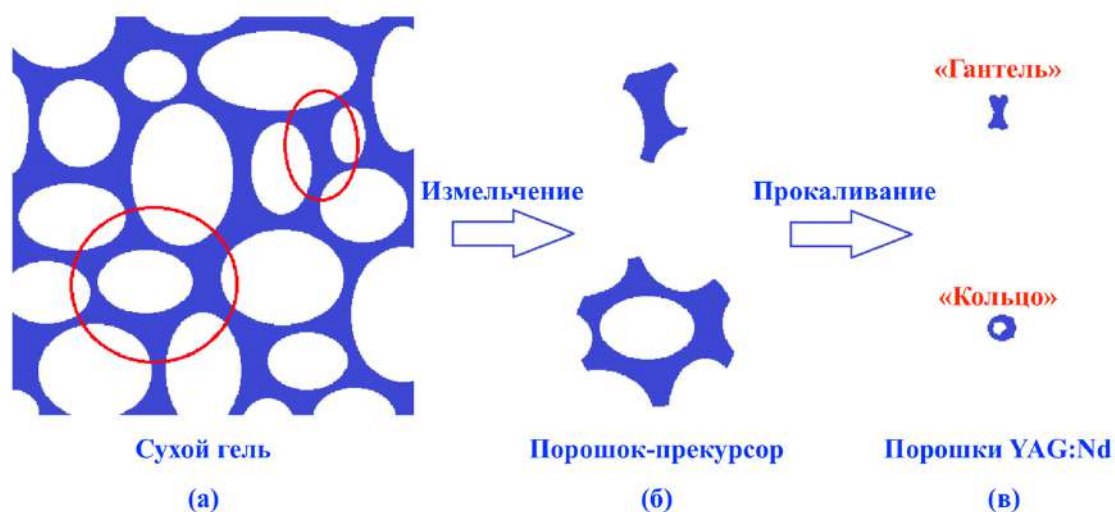


Рис. 12 – Схема процесса образования гантелеобразных и кольцевидных зерен: (а) высушенный гель, (б) высушенные порошки геля и (в) порошки YAG:Nd

Помимо классических составов цитратный метод позволяет получать гранаты состава  $Y_{3-x}Pr_xAl_5O_{12}$  [78], а также синтезировать сложные со-замещенные гранаты  $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-y}Ti_yO_{12}:Pr$  [79]. Данный метод применим и для получения люминофоров, не содержащих РЗЭ. В работе [80] синтезированы нанопорошки YAG:Te<sup>4+</sup> с концентрацией теллура до 4 ат.%. После сушки геля при 110 °С и прокаливания при 800–1100 °С оптимальными условиями признаны температура 900 °С и концентрация допанта 2 %. Данный материал по мнению авторов может использоваться для получения ультрафиолетового светодиода (NUV-LED).

Метод, предложенный М. Печини в 1962 году, представляет собой логическое развитие цитратного метода. Он основан на реакции полиэтерификации между органической кислотой, чаще всего лимонной, и этиленгликолем, в результате которой формируется трехмерная полимерная сетка, дополнительно удерживающая катионы и практически исключая их сегрегацию на всех стадиях синтеза. Классический вариант метода Печини реализован при получении порошков YAG:Ce<sup>3+</sup> в исследовании [81], в котором использовали уксусную кислоту и этиленгликоль в мольном соотношении 2:1. Полученный гель отжигали при 900 °С в различных атмосферах. Вакуумный отжиг обеспечил наилучшую кристалличность и максимальную интенсивность люминесценции благодаря

восстановлению  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ . Существуют и упрощенные варианты метода Печини, где этиленгликоль выступает одновременно и комплексообразователем, и агентом полиэтерификации. Так называемый гликолевый золь-гель метод (без добавления лимонной кислоты) применен для синтеза порошков  $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{In})_5\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_{4,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_{12}:\text{Ln}^{3+}$  [82]. Здесь этиленгликоль вводили в мольном соотношении  $\sim 1:2$  к сумме катионов, после упаривания при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  формировался гель, который отжигали при  $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Важным фактором, влияющим на свойства конечных продуктов, является атмосфера термообработки. В работе [83] на примере  $\text{YAG}:\text{Ce}$ , полученного этиленгликолем методом, показано, что отжиг в атмосфере азота вместо воздуха при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  способствует формированию чистой фазы граната и увеличивает число центров свечения  $\text{Ce}^{3+}$ . Полученный оптимальный порошок был использован для создания волоконно-оптического дозиметра с линейным откликом в широком диапазоне мощностей дозы рентгеновского излучения.

Дальнейшей модификацией метода Печини стал золь-гель горение, в котором органические компоненты выполняют не только функции комплексообразователей, но и служат топливом. Экзотермическая реакция горения, инициируемая при нагреве, обеспечивает кратковременный локальный разогрев до высоких температур, что способствует быстрому формированию целевой фазы и получению высокодисперсных порошков. Так, в работе [84] синтез  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  осуществлен с использованием лимонной кислоты и мочевины: после гелеобразования при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливании при монофазный продукт удалось получить уже при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Другой вариант описан в статье [85], где для синтеза гранатов  $\text{YGG}:\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{GSGG}:\text{Cr}^{3+}$  использовался трис-гидроксиметил-аминометан (TRIS). Данное вещество выступает одновременно как комплексообразователь и как топливо, инициирующее самовозгорание геля при упаривании. Полученный рыхлый пепел после отжига при  $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  позволил получить однофазные образцы вышеуказанных гранатов с широким диапазоном легирования  $\text{Cr}^{3+}$ . Получение более сложных композиций требует комбинирования нескольких органических добавок. Примером служит синтез люминофора состава  $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{YMASO}:\text{Cr}$ ) [86], где использованы тетраэтоксисилан,

пропиленгликоль, лимонная кислота и этилендиамин. Комбинация этих реагентов позволила получить гель с равномерным распределением всех пяти катионов (Y, Mg, Al, Si, Cr). После прокаливания при 500–1300 °С сформировалась чистая фаза YMASO, тогда как твердофазный синтез не позволил добиться однофазного продукта в данных условиях.

Таким образом, золь-гель методы, и в особенности метод Печини, обеспечивают достаточно высокий уровень гомогенизации компонентов по сравнению с классическим соосаждением, поскольку катионы удерживаются на молекулярном уровне вплоть до стадии пиролиза. Это позволяет снизить температуру кристаллизации YAG до 800–900 °С, получать наноразмерные порошки с узким распределением частиц и точно контролировать стехиометрию состава. Однако, основными недостатками являются значительные усадка и газовыделение при термолизе органической составляющей, приводящие к формированию прочных агломератов, а также риск загрязнения конечного продукта остаточным углеродом, который может стабилизировать промежуточные фазы. Кроме того, многостадийность процесса и использование больших объемов органических реагентов ограничивают масштабируемость и экологическую привлекательность метода. Альтернативой, позволяющей избежать проблем, связанных с удалением органической составляющей, являются гидротермальный и сольвотермальный синтез, где кристаллизация целевой фазы происходит непосредственно из раствора при повышенных температуре и давлении.

#### **1.3.4 Гидротермальный метод**

Гидротермальный синтез занимает особое место среди методов получения оксидных материалов, поскольку он моделирует природные процессы минералообразования, протекающие в земной коре в присутствии воды при повышенных температурах и давлениях. В отличие от рассмотренных выше методов, где формирование кристаллической структуры происходит на стадии высокотемпературного отжига аморфного или слабо упорядоченного прекурсора, гидротермальный подход позволяет осуществлять непосредственную

кристаллизацию целевой фазы из раствора или геля в замкнутом объеме при температурах 100–350 °С и соответствующих давлениях насыщенного пара (от 0,1 до 20 МПа). Принципиальное отличие гидротермальных условий заключается в существенном изменении свойств воды как растворителя и реакционной среды. При повышении температуры и давления снижается диэлектрическая проницаемость воды, что увеличивает растворимость многих оксидов и гидроксидов, а также уменьшается вязкость, что ускоряет диффузионные процессы и массоперенос. В результате создаются условия для протекания гидролиза, дегидратации и перекристаллизации, которые при нормальных условиях либо невозможны, либо протекают с исчезающе малой скоростью. Кристаллизация идет по механизму «растворение – пересыщение – нуклеация – рост кристаллов», что в идеальном случае позволяет получать хорошо ограненные кристаллы с низкой дефектностью [87].

Классический гидротермальный синтез YAG был заложен еще в 1960-х годах, но долгое время не получал развития из-за низких скоростей роста и умеренного качества кристаллов. Однако в настоящее время данный метод продемонстрировал высокий потенциал для выращивания объемных кристаллов и эпитаксиальных структур. В работе [88] авторы показали, что повышение температуры до 600–630 °С в среде карбонатного минерализатора позволяет получать высококачественные слои легированного YAG (Nd, Sm, Cr, Co) на подложках с ориентацией (100) со скоростью до 0,5 мм/сторона/неделю (рис. 13).

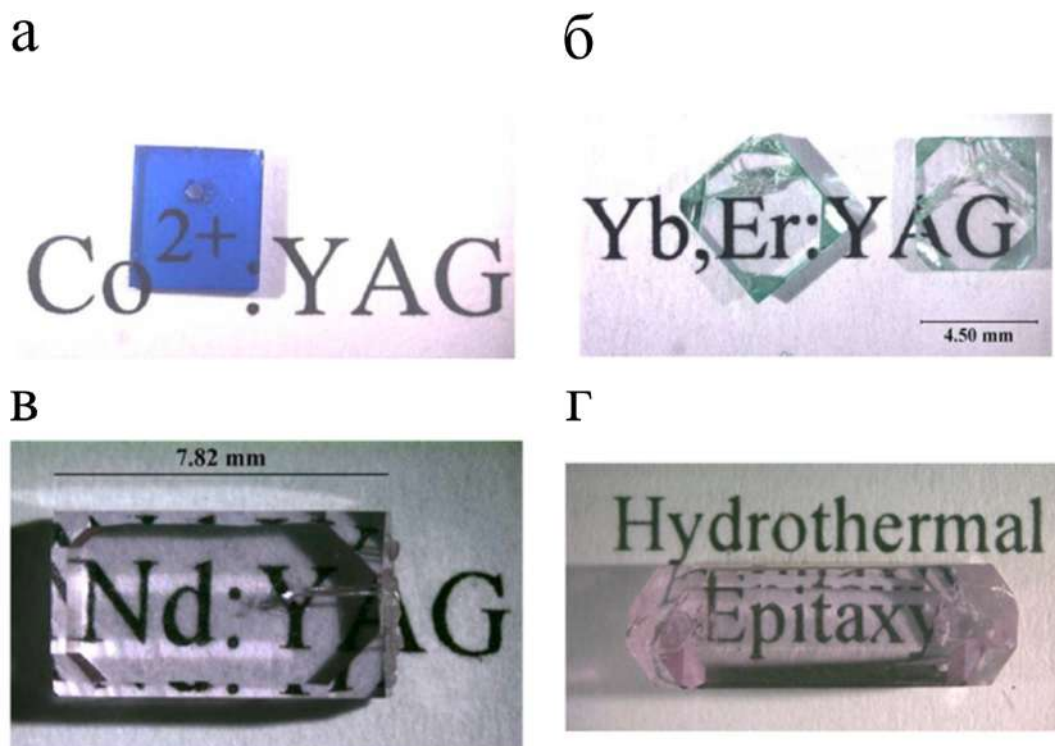


Рис. 13 – Кристаллы YAG с гидротермально нанесенными эпитаксиальными слоями легированного YAG: (а) необработанный слой YAG:Co,Si 1% (толщина слоя 100 мкм), (б) полированные образцы YAG: Yb (5%), Er (0,5%) (кусочки толщиной 1,3 мм), (в) необработанные слои YAG: Nd (1%) (толщина слоев 840 мкм), (г) необработанные слои YAG: Nd (1%), Ca (0,03%), Cr (0,03%) (толщина слоев 1,7 мм)

Критически важным фактором, определяющим оптическое качество границы раздела «подложка – новый слой», является точный контроль теплового градиента на начальной стадии роста: использование узкого градиента ( $\Delta T = 2-3^{\circ}\text{C}$ ) позволяет избежать образования рассеивающих свет включений, в то время как немедленное установление большого градиента приводит к появлению дефектов.

Параллельно с выращиванием монокристаллов активно развивается направление синтеза наноразмерных порошков YAG. Работа [89] описывает комбинированный подход: сначала методом гомогенного осаждения с использованием мочевины получают гидроксидный гель-прекурсор, который затем подвергают гидротермальной обработке при  $240^{\circ}\text{C}$  и последующему отжигу при  $1200^{\circ}\text{C}$ . Полученные частицы YAG:Ce<sup>3+</sup> размером около 80 нм обладают не

только высокой кристалличностью и сферической формой (рис. 14), но и, что особенно важно, стабильностью люминесценции. Авторы связывают подавление эффекта фотообесцвечивания, характерного для нанодисперсных люминофоров, именно с высокой кристалличностью после отжига и плотной морфологией частиц, которая защищает ионы  $\text{Ce}^{3+}$  от поверхностного окисления.

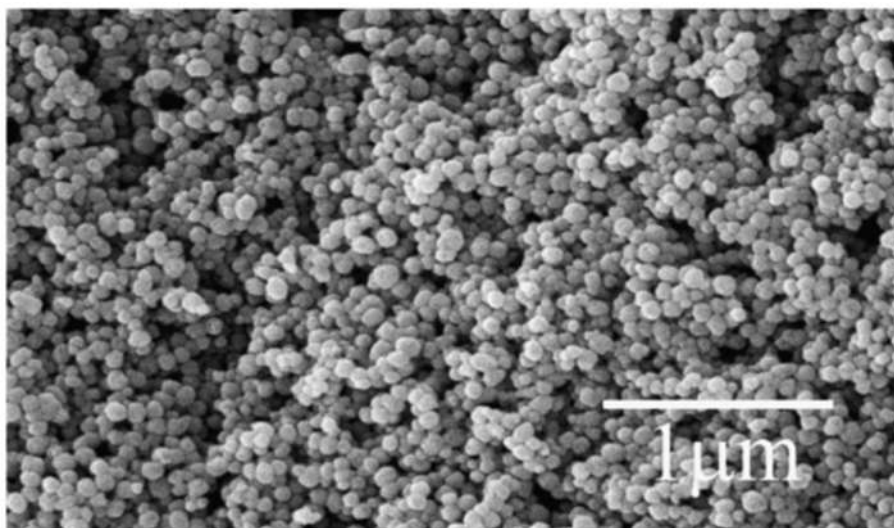


Рис. 14 – СЭМ-изображение синтезированного порошка YAG:Ce гидротермальным методом

Интересный подход к контролю морфологии предложен авторами работы [90]. Используя сверхкритическую воду при температуре 420°C и органические модификаторы, такие как олеиновая кислота и олеиламин, авторы добились формирования различных структур всего за 10 минут реакции. Олеиновая кислота, химически связываясь с поверхностью, способствовала образованию сферических частиц, тогда как олеиламин, выступая в роли слабого лиганда, инициировал формирование цепочечных наноструктур. Этот метод не только позволяет управлять морфологией, но и придает частицам гидрофобные свойства, облегчая их диспергирование в органических растворителях.

Замена воды на органические растворители или их смеси открывает дополнительные возможности для снижения температуры синтеза и контроля морфологии. В работе [91] систематически исследовали влияние соотношения этанол : вода в сольвотермальном синтезе. Было установлено, что при

использовании чистого этанола однофазный YAG образуется уже при 264°C, что значительно ниже температуры, требуемой в чисто водных системах. Авторы объясняют это явление снижением сверхкритических параметров смеси: раствор этанол–вода переходит в сверхкритическое состояние при более низких температуре и давлении, что увеличивает растворимость прекурсора и ускоряет нуклеацию. Важным практическим выводом является оптимизация времени выдержки: увеличение времени реакции с 2 до 8 часов приводит к росту частиц с 80 до 220 нм и началу их агрегации, что делает нецелесообразным проведение синтеза более 4 часов. Использование смешанного растворителя позволило также получать хорошо диспергированные наночастицы сферической формы. Так, в работе [92] показано, что при использовании этанол–водной смеси в соотношении не менее 2:1 и температуры 280°C можно получить монодисперсный порошок YAG со средним размером частиц 80 нм. В отличие от гидротермального метода, требующего для получения чистой фазы температуры выше 400°C, сольвотермальный подход обеспечивает более мягкие условия и лучшее качество порошка за счет эффекта «сверхкритической экстракции». В работе [93] авторы применили сольвотермальный метод для синтеза люминесцентного YAG:Гб. При температуре 300°C и давлении 10 МПа им удалось получить однофазный гранат, минуя промежуточные фазы YAM и YAP, которые неизбежно образуются при более низких температурах. Было подтверждено, что ключевым фактором является не только температура, но и время реакции: для достижения наилучших люминесцентных свойств необходима полная кристаллизация матрицы. Более того, авторы подчеркивают, что использование неорганических солей в сочетании с этанолом является экономически и экологически более предпочтительным, чем применение дорогих алкоксидов или этиленгликоля.

Дальнейшее развитие сольвотермальный метод получил в работе [94], где впервые для получения прекурсора использовали барботаж газообразного аммиака вместо традиционного капельного добавления щелочи. Это обеспечило более равномерное осаждение гидроксидов. Изучая зависимость кристаллизации от содержания этанола, авторы пришли к выводу, что увеличение доли органического

компонента закономерно снижает температуру образования YAG: при соотношении этанол : вода = 3 : 1 чистый YAG получается при 320°C, а при использовании чистого этанола – уже при 300°C. Полученные порошки с размером частиц около 274 нм продемонстрировали отличную спекаемость, достигнув относительной плотности 99.9% при 1700°C, что делает их перспективными для создания прозрачной керамики.

В работе [95] гидротермальным методом при 360°C были синтезированы нанодисперсные порошки YAG:Ce. Авторы впервые детально исследовали влияние среды пост-обработки на свойства материала. Отжиг на воздухе приводил к окислению  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  и, как следствие, к тушению люминесценции. В то же время обработка в вакууме или методом искрового плазменного спекания (SPS) не только восстанавливала церий до трехвалентного состояния, но и улучшала кристалличность, что вдвое увеличивало интенсивность эмиссии. Важным наблюдением стало смещение пика эмиссии гидротермально синтезированного образца в красную область 540 до 557 нм по сравнению с твердофазным аналогом, что связывается с изменением параметра решетки и, соответственно, расщепления 5d-уровня  $Ce^{3+}$ . Гидротермальный синтез на основе гидроксидных гелей был успешно применен и для получения YAG:Tb. Как показано в работе [96], использование проточного реактора в сверхкритических условиях 400°C, 30 МПа позволяет получать наночастицы со средним размером от 14 до 100 нм. Исследование влияния pH и концентрации фоновых ионов  $K^+$ ,  $NO_3^-$  показало, что размер частиц уменьшается с увеличением pH и ионной силы раствора, что связано с изменением растворимости гидроксидных прекурсоров. Важным технологическим выводом является то, что предварительное удаление солей из прекурсора позволяет получать наиболее мелкие и чистые частицы YAG:Tb с характерным зеленым излучением  $Tb^{3+}$ .

Монодисперсность и совершенство огранки кристаллов являются ключевыми факторами для достижения высоких люминесцентных характеристик. Авторы в работе [97] предложили использовать анионное ПАВ сульфат натрия на стадии гидротермальной обработки соосажденного прекурсора. Было установлено,

что оптимальное количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 г на 100 мл раствора способствует формированию ромбододекаэдрических кристаллов с хорошо развитыми гранями (110) и высоким уровнем монодисперсности (рис. 15).

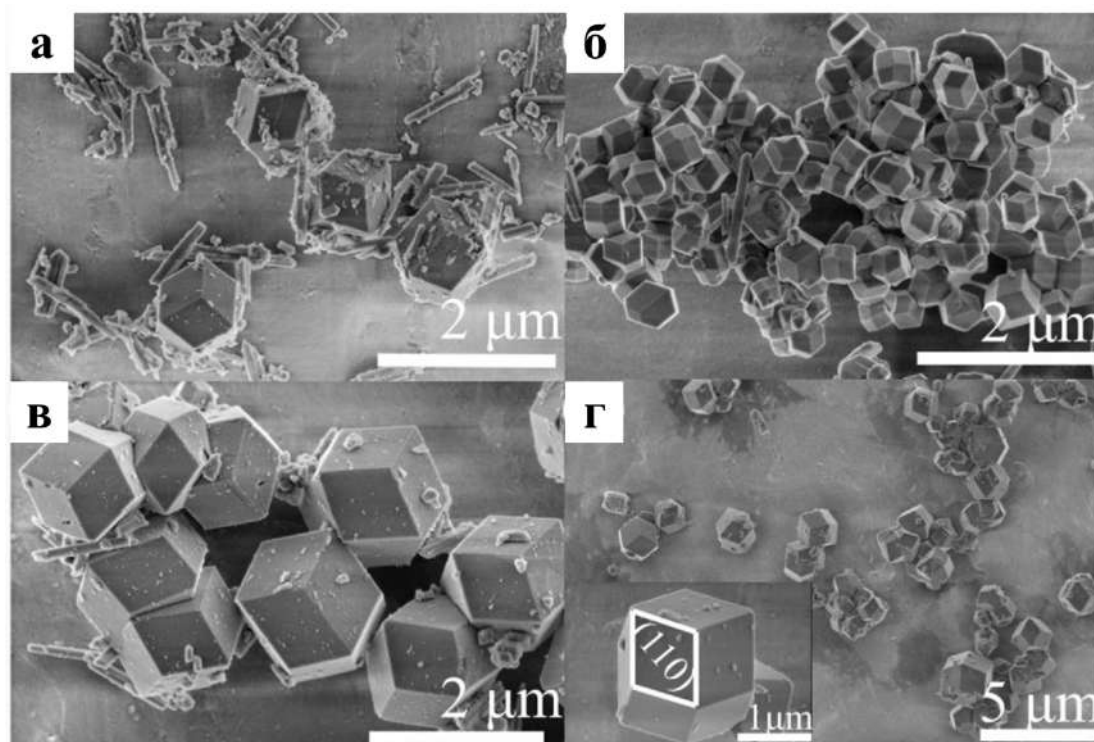


Рис. 15 – СЭМ-изображения образцов  $\text{YAG}:\text{Ce}$ , синтезированных при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  с различным временем реакции в воде ( $\text{Y}/\text{Al} = 3:5$ , 0,2 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ): (а) 12 ч, (б) 24 ч, (в) 48 ч, (г) 60 ч

Компьютерное моделирование, выполненное авторами, подтвердило, что в водной среде именно грань (110) является термодинамически более стабильной. Продемонстрирована четкая корреляция между морфологией и люминесценцией: образцы с наилучшей огранкой, синтезированные в течение 48 часов, обладали максимальной интенсивностью свечения. Созданный на их основе белый светодиод показал высокую световую эффективность.

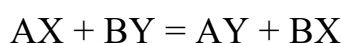
Таким образом, гидротермальный синтез представляет собой элегантный подход, позволяющий получать кристаллический  $\text{YAG}$  непосредственно из раствора, минуя стадии высокотемпературного разложения прекурсора. Он обеспечивает возможности для управления морфологией и размером частиц, что недостижимо в традиционных методах синтеза. Однако сложность аппаратного

оформления – использования автоклавов, длительность процесса и проблемы сохранения точной стехиометрии ограничивают его широкое применение для получения нанопорошков с заданными характеристиками.

#### **1.4 Теория процессов ионного обмена. Ионообменный синтез.**

Ионный обмен представляет собой обратимый процесс стехиометрического обмена ионами между твердой фазой (ионитом) и раствором электролита. Это явление было открыто еще в середине XIX века, но его широкое промышленное применение началось с созданием синтетических ионообменных смол в 1930–40-х годах [98]. В настоящее время ионный обмен используется в водоподготовке, гидрометаллургии, аналитической химии, медицине и, что наиболее важно для настоящей работы, в синтезе функциональных материалов с заданными свойствами.

Как отмечает А.И. Вулих, иониты, или ионообменники – полиэлектролиты, в которых ионы одного знака, называемые фиксированными ионами объединены в неделимый агрегат (матрицу), а ионы противоположного знака, называемые противоионами могут эквивалентно замещаться другими ионами с тем же знаком заряда [99]. Общая схема такого процесса может быть описана реакцией двойного обмена:



где ионит служит промежуточным звеном, позволяющим проводить синтез в мягких условиях и получать продукты высокой чистоты. Ключевое преимущество метода заключается в том, что ионы осадителя, например  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  или  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , высвобождаются непосредственно в реакционную среду из зерна ионита, а анионы исходной соли поглощаются им. Это исключает локальные пересыщения, часто ведущие к загрязнению продукта, и позволяет избежать трудоемких стадий промывки осадка от примесных ионов, что является неоспоримым достоинством при получении материалов, чувствительных к чистоте прекурсоров. Эффективность ионообменного синтеза напрямую зависит от правильного выбора типа ионита, который характеризуется природой полимерной матрицы, типом

ионогенных групп и структурой. Как отмечается в обзоре, посвященном темплатному синтезу, иониты подразделяются на катиониты и аниониты в зависимости от знака заряда обмениваемых ионов, а по структуре – на гелевые и макропористые (рис. 16) [100].

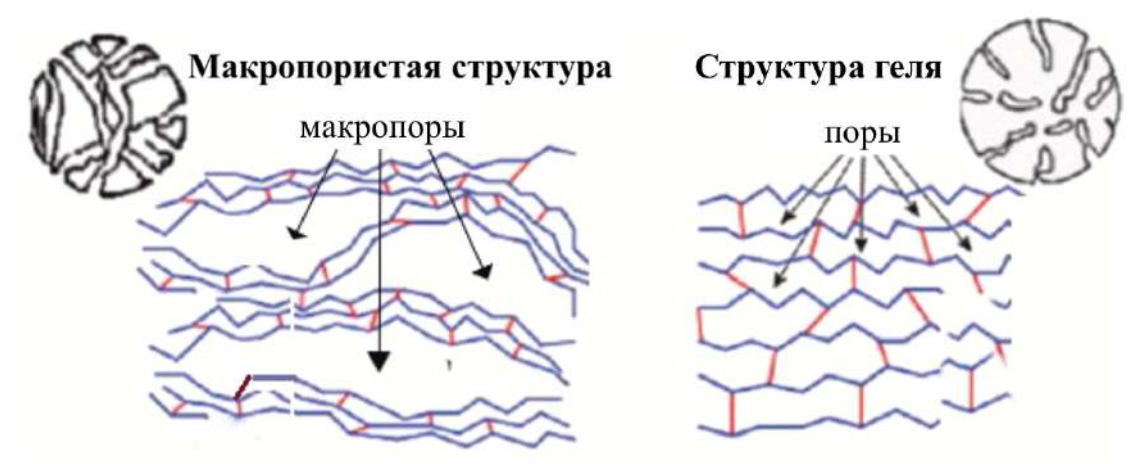


Рис. 16 – Схематичное изображение структуры ионитов

Катиониты содержат кислотные группы  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ , и обмениваются катионами. Наиболее распространенным сильнокислотным катионитом является сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ) (рис. 17). В России и странах СНГ широко известен катионит КУ-2-8 – гелевый сульфокатионит с 8% ДВБ.

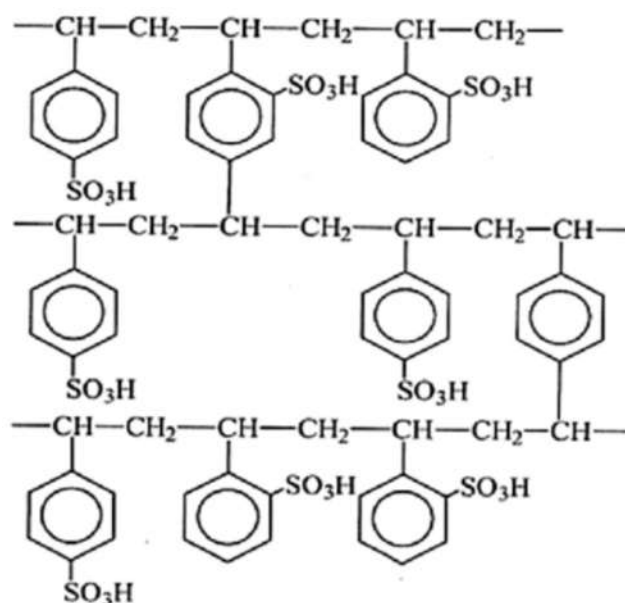


Рис. 17 – Структура катионита КУ-2-8, представляющего собой сополимер стирола и ДВБ [101]

Аниониты содержат основные группы (четвертичные аммониевые основания, первичные, вторичные или третичные аминогруппы) и обмениваются анионами (рис. 18).

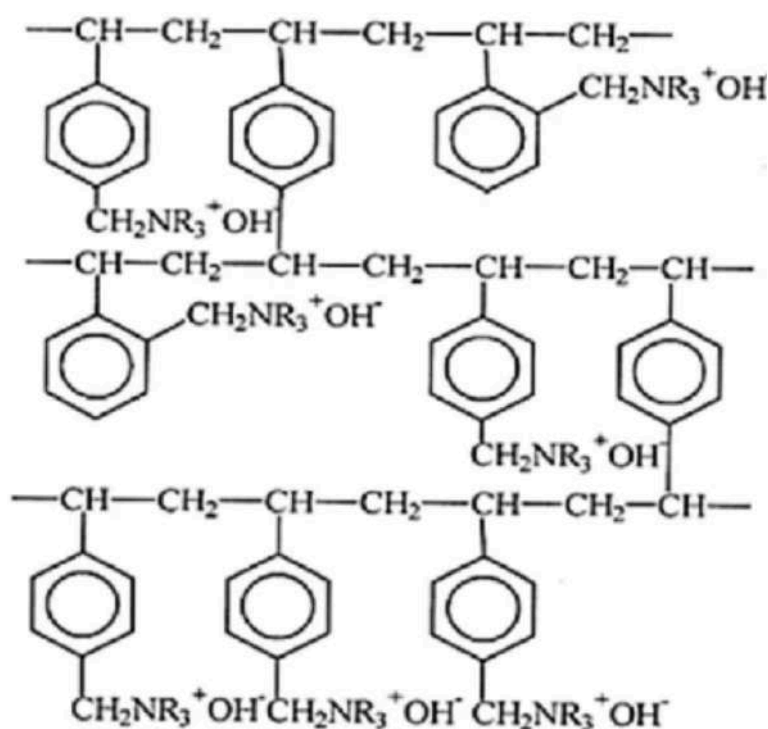


Рис. 18 – Структура сильноосновного анионита, содержащего основные группы [101]

Процессы, протекающие в ионообменных системах, можно разделить на несколько типов. Согласно классификации А.И. Вулиха рассматриваемая в настоящей работе система, а именно сорбция многозарядных ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на сульфокатионите может быть отнесена как минимум к двум типам, а именно к типу II, в котором взаимодействие многозарядных ионов, таких как  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , может быть осложнено образованием аквакомплексов или слабых ассоциатов в растворе, что корректирует равновесие обмена, и типу IV, в котором связывание трехзарядного катиона тремя сульфогруппами ионита можно рассматривать как образование внутриматричного комплексного соединения, что обеспечивает высокую прочность удерживания ионов и стехиометричность их соотношения (рис. 19).

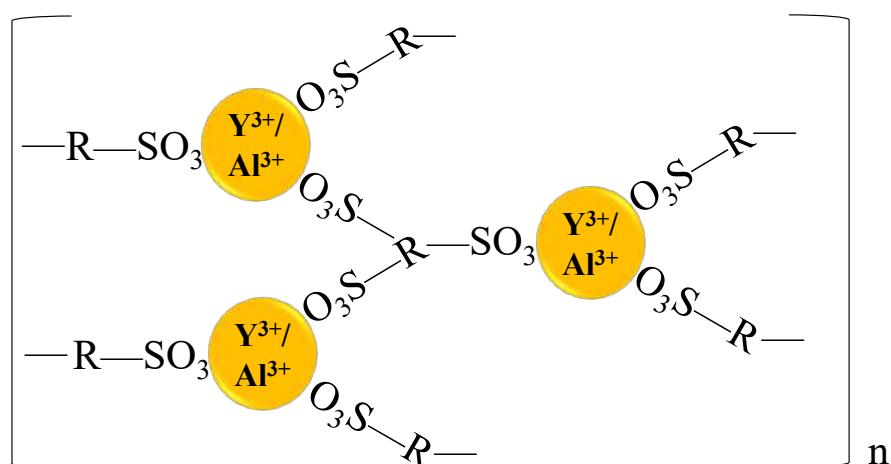


Рис. 19 – Схематичное изображение внутриматричного комплекса катионов с фазой ионита

Таким образом ионообменный способ синтеза подразделяется на две большие группы: анионообменный, являющийся разновидностью метода осаждения и катионообменный, который в различных вариациях может являться разновидностью темплатного или золь-гель синтеза.

Анионообменный вариант синтеза является одним из наиболее распространенных для получения высокодисперсных порошков сложных оксидов. Данный метод основан на использовании анионита в гидроксильной или карбонатной форме. При контакте с раствором, содержащим катионы металлов, анионит обменивает свои гидроксид-ионы на анионы соли, а высвободившиеся  $\text{OH}^-$ -группы связывают катионы в нерастворимые гидроксиды непосредственно в реакционной среде. Классическим примером реализации этого подхода является синтез порошка алюмоиттриевого граната из хлоридных растворов иттрия и алюминия с использованием сильноосновного анионита Purolite A-300 в  $\text{OH}^-$ -форме [102]. Ключевой проблемой при этом является существенное различие в скоростях осаждения гидроксидов иттрия и алюминия, обусловленное разницей в их произведениях растворимости. Авторы успешно решили эту проблему, разработав двухстадийную схему синтеза: сначала в контакт с анионитом приводили раствор соли иттрия для его полного осаждения, и лишь затем добавляли соль алюминия.

Это позволило получить однородный по составу прекурсор, который после прокаливания при 900°C формировал чистую фазу граната с размером частиц около 300 нм.

Эффективность анионообменного осаждения подтверждается и при синтезе других функциональных материалов. Исследование процесса анионообменного синтеза кобальт-алюминиевой шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  показало, что использование анионита АВ-17-8 в ОН-форме позволяет не только получить чистый прекурсор, но и существенно снизить температуру кристаллизации целевой фазы [103]. Уже на стадии осаждения в ИК-спектрах прекурсора наблюдались полосы, характерные для связей в структуре шпинели, что свидетельствует о высокой степени гомогенизации смеси на молекулярном уровне. Это преимущество является общим для всего класса анионообменных синтезов: получаемые гидроксидные прекурсоры обладают высокой химической активностью, что позволяет формировать сложнооксидные фазы при температурах на сотни градусов ниже, чем в случае традиционного твердофазного синтеза.

Синтез может быть осложнен, если целевой продукт должен содержать элементы, чьи гидроксиды имеют резко различающуюся растворимость, как в случае с железо-гадолиниевым гранатом  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Для достижения стехиометричности прекурсора необходимо тщательно контролировать не только время, но и форму анионита. Сравнительное исследование показало, что использование анионита АВ-17-8 в ОН-форме позволяет получить стехиометрический прекурсор с высоким выходом за 1 час, в то время как применение  $\text{CO}_3^{2-}$ -формы оказалось менее эффективным [104]. Примечательно, что даже при использовании ОН-формы прекурсор может содержать карбонатные группы, адсорбированные из воздуха, однако это не препятствует формированию чистой фазы  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с размером наночастиц 20–40 нм после отжига при 1000°C (рис. 20).

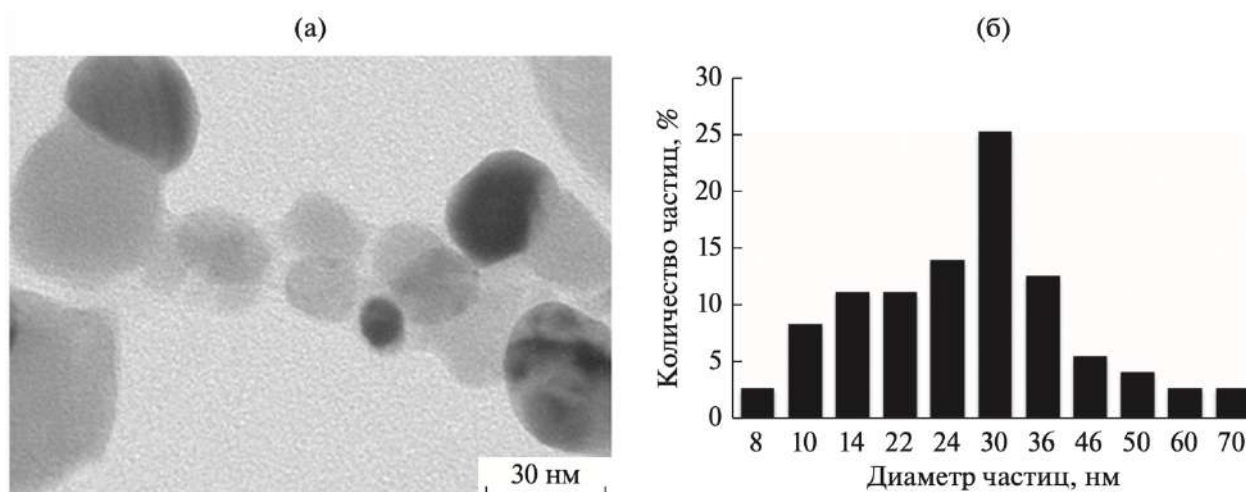


Рис. 20 – Электронная микрофотография (ПЭМ) (а) и гистограмма распределения частиц  $Gd_3Fe_5O_{12}$  по размерам (б)

Анионообменный подход не ограничивается синтезом только гидроксидов. Используя аниониты в соленой форме, например, в оксалатной, можно напрямую получать труднорастворимые соли-прекурсоры для оксидов. Исследование синтеза оксалата кобальта  $CoC_2O_4$  из различных солей кобальта продемонстрировало сильное влияние природы аниона исходной соли на выход и чистоту продукта [105]. Наибольший выход (56%) и минимальное загрязнение были достигнуты при использовании сульфата кобальта, тогда как в случае хлорида кобальта наблюдалось образование растворимых комплексов и переход металла в фазу ионита. Это подтверждает необходимость учета возможных побочных реакций комплексообразования при планировании ионообменного синтеза. Аналогичные закономерности были выявлены и при синтезе оксалата никеля, где максимальный выход (92,2%) и чистота продукта были достигнуты при использовании хлорида никеля, а введение сульфат-ионов приводило к загрязнению конечного продукта [106].

Важно отметить, что аниониты могут служить не только источником ионов-осадителей, но и основой для создания полых сферических частиц. При насыщении анионита металлсодержащими ионами с последующим контролируемым отжигом органическая матрица выгорает, а неорганический компонент спекается, формируя полую сферу, точно повторяющую форму исходной гранулы смолы. На примере

синтеза  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  композитов было показано, что скорость нагрева при термолизе является критическим параметром: медленное выгорание ионита позволяет сохранить целостность сферической структуры и получить материалы с высокой фотокаталитической активностью [107]. Этот подход открывает широкие перспективы для создания катализаторов, адсорбентов и биоматериалов с заданной морфологией.

В отличие от анионообменного синтеза, где ионит выступает активным участником реакции в качестве осадителя, в катионообменном варианте он играет роль органической матрицы-носителя. Катиониты, содержащие кислотные группы, например, сульфо- или карбоксильные, способны сорбировать катионы металлов из растворов, связывая их по ионообменному механизму. Последующая термическая обработка такого металл-полимерного композита приводит к выгоранию органической части и формированию оксидной фазы или, при определенных условиях, металлических наночастиц. Традиционно катионообменный синтез применялся для получения наноразмерных металлических частиц и простых бинарных оксидов. Это обусловлено относительной простотой контроля состава, когда матрица насыщается ионами одного металла, а после термолиза образуется либо металл в инертной атмосфере, либо его оксид на воздухе. В частности, данный подход широко используется для создания нанокompозитов металл-полимер с каталитическими и биоцидными свойствами. Например, осаждение наночастиц серебра в матрице сильнокислотного катионита КУ-2-8 позволяет получить композит, обладающий выраженными бактерицидными и фунгицидными свойствами против культур, что предотвращает биообрастание в системах водоподготовки [108].

Другим примером является получение медьсодержащих композитов на основе макропористого катионита Lewatit K2620. Исследование процессов химического осаждения меди в этой матрице показало, что размер образующихся наночастиц металла можно варьировать от 10 до 32 нм, изменяя природу восстановителя и вводя комплексообразователи, а сами композиты проявляют

высокую активность в процессе электрохимического восстановления кислорода [109].

В последние годы, обнаружилась тенденция к расширению границ применения катионообменного синтеза. Использование катионитов для получения сложнооксидных фаз, требующих точного стехиометрического соотношения нескольких катионов, долгое время оставалось нерешенной задачей из-за сложности обеспечения равномерного распределения разнородных ионов в матрице и контроля их соотношения при последующей термообработке. Относительно недавно была продемонстрирована принципиальная возможность преодоления этих трудностей. В частности, в работах [110–113] был развит подход, позволяющий получать наноразмерные порошки сложных оксидов со структурой шпинели и перовскита, с использованием катионита в качестве сгораемой матрицы. Метод основан на поэтапной сорбции ионов металлов из растворов их солей с последующим отжигом. Было показано, что последовательность введения катионов не оказывает влияния на фазовый состав конечного продукта. Изменяя температуру отжига от 500 до 1000°C, можно эффективно контролировать размер кристаллитов получаемого порошка в диапазоне от 20 до 100 нм. Эти результаты стали отправной точкой для развития методологии синтеза более сложных оксидных систем, в частности, алюмоиттриевого граната.

Несмотря на очевидные преимущества катионообменного синтеза, применение промышленных сульфокатионитов, таких как КУ-2-8, для получения сложных оксидов сталкивается с рядом проблем, обусловленных их структурными особенностями. В промышленных катионитах поперечная сшивка, например, 8% дивинилбензола [99] жестко фиксирует полимерные цепи, формируя стабильную сетку. Высокая степень сшивки придает иониту механическую прочность и химическую стойкость, но одновременно существенно ограничивает его набухаемость в воде и, как следствие, доступность функциональных сульфогрупп, расположенных в глубине полимерной матрицы. Для объемных трехзарядных ионов, таких как  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ , диффузия внутрь сильно сшитых гранул затруднена. В результате ионный обмен протекает преимущественно в поверхностном слое

ионита, а внутренние сульфогруппы остаются незадействованными. Это приводит к нарушению стехиометрии и плохой гомогенизации ионов и, как следствие, появлению побочных фаз, так как в результате ограниченной доступности внутренних центров соотношение сорбированных ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  может отличаться от их соотношения в растворе из-за различий в подвижности и селективности. Это особенно критично при синтезе легированных форм, где требуется точное воспроизведение малых концентраций активатора. Для преодоления указанных ограничений в настоящей работе было принято решение синтезировать собственный катионообменный материал на основе сульфированного полистирола.

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Синтез катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола**

Синтез катионообменного материала проводили методом прямого гетерогенного сульфирования полистирола. В качестве сульфлирующего агента использовали 98%-й раствор  $H_2SO_4$ . Исходным сырьем выступал упаковочный пенопласт ( $MW = 273 \pm 15 \cdot 10^3$  г/моль). Для этого на предварительном этапе навеску пенопласта растворяли в трихлорметане в чашке Петри и оставляли на сутки в воздушной атмосфере при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Полноту испарения контролировали по массе. В результате полистирол кристаллизуется в виде хрупких тонких прозрачных пленок. Полученные пленки измельчали и переносили в термостойкий стакан объемом 250 мл для дальнейшего сульфирования. Стакан помещали предварительно разогретую до 120–150°C песчаную баню и по каплям добавляли раствор серной кислоты. Смесь постоянно перемешивали стеклянной палочкой до образования темно-коричневой резиноподобной массы. Затем полученный материал промывали на воронке Бюхнера от остатков серной кислоты до  $pH = 4-5$ , который контролировали с помощью универсальной индикаторной бумаги. На последнем этапе полученный материал сушили в сушильном шкафу при 120°C до постоянной массы. Полученный полимер нерастворим в воде, однако обладает высокой степенью набухания. Готовый продукт представляет собой катионообменный материал, находящийся в H-форме, использующийся в качестве органической полимерной матрицы для синтеза порошков алюмоиттриевого граната.

### **2.2 Методы исследования катионообменной матрицы**

#### **2.2.1 Термический анализ с синхронной масс-спектроскопией газообразных продуктов**

Исследование термического поведения катионообменной матрицы проводили методом синхронного термического анализа с использованием прибора NETZSCH STA 409 PC Luxx (Германия). В ходе анализа регистрировали

термогравиметрические кривые (ТГ) для оценки изменения массы образца в зависимости от температуры, дифференциальные термогравиметрические кривые (ДТГ) для определения скорости термического разложения, а также проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) для фиксации тепловых эффектов, сопровождающих процессы разложения и окисления. Эксперимент выполняли в воздушной атмосфере в температурном диапазоне 50–1000°C при скорости нагрева 10°C/мин. Все измерения проводили в корундовых тиглях. В качестве объекта сравнения выступал пустой тигель.

Для идентификации газообразных продуктов термического разложения использовали квадрупольный масс-спектрометр NETZSCH QMS 403C Aelos (Германия), подключенный к термическому анализатору. Данный метод позволил провести корреляцию этапов разложения с выделением конкретных летучих соединений.

### **2.2.2 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье**

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье синтезированной катионообменной матрицы были получены с использованием ИК-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S (Япония) в режиме пропускания. Диапазон регистрации спектров охватывал область волновых чисел от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>. Подготовка образца к измерению заключалась в измельчении образца в агатовой ступке с бромидом калия (KBr) квалификации ОСЧ, который предварительно подвергался сушке при температуре 200°C в течение 5 часов для удаления адсорбированной воды, способной внести искажения в ИК-спектр.

После перетирания исследуемого образца с KBr полученную смесь прессовали в таблетку диаметром 13 мм с помощью гидравлического пресса, создавая давление в 10 тонн. Такая методика обеспечивала формирование прозрачной таблетки, пригодной для измерений в режиме пропускания. Перед регистрацией спектра катионообменной матрицы выполнялась запись базовой линии (фонового спектра) для чистого KBr, что позволяло исключить вклад

поглощения бромида калия и артефактов, связанных с особенностями оптической системы прибора.

Обработка данных включала определение частот максимумов поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям функциональных групп катионообменной матрицы. Идентификация спектра проводилась путем сопоставления наблюдаемых полос с литературными данными для аналогичных материалов, что позволило установить наличие специфических структурных фрагментов.

### **2.2.3 Определение общей серы, полной статической ионообменной емкости и коэффициента водопоглощения**

Содержание общей серы в катионообменной матрице определяли методом высокотемпературного сжигания в соответствии с ГОСТ 2059–95 [114]. Метод основан на полном окислении серосодержащих компонентов матрицы до оксидов серы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ) с последующим его улавливанием и количественным анализом в виде серной кислоты. Для этого навеску исследуемого материала массой 0,2000 г, взвешенную на аналитических весах с подвесом ViBRA HTR-80E (Япония) помещали в кварцевую трубку. Трубку устанавливали в печь с регулируемой температурой LOIP LF-20/250-1200 (Россия). Образец сжигали в потоке воздуха в течение 10 минут при постоянной температуре  $1000^\circ\text{C}$ , что обеспечивало полное разложение органической матрицы и окисление серы до оксидов серы. Поток воздуха создавали и регулировали с помощью водоструйного вакуумного насоса, обеспечивая равномерное прохождение газов через систему (рис. 21).

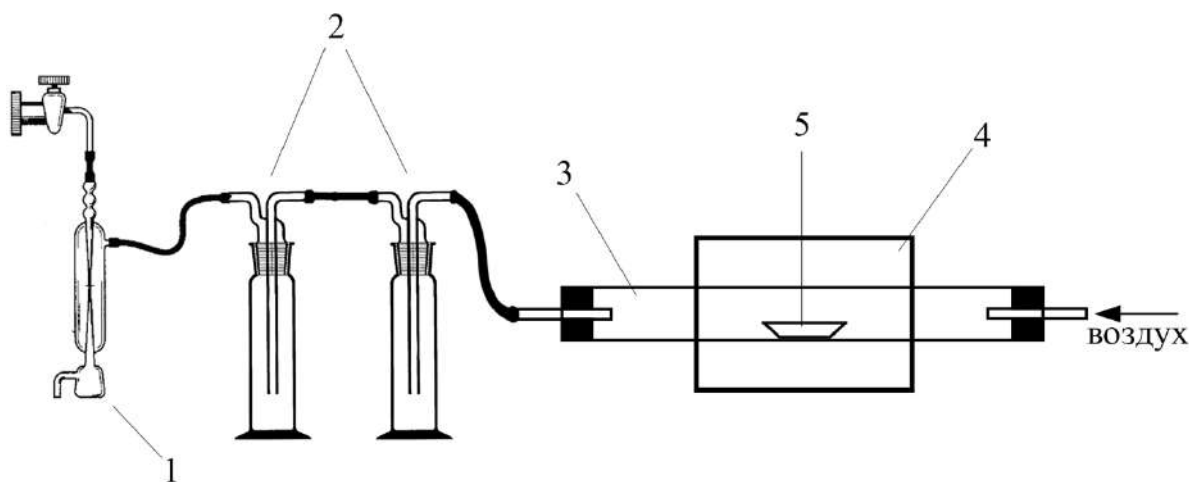


Рис. 21 – Схема установки для определения общей серы методом сжигания в печи (1–водоструйный насос; 2–склянки Дрекслея, заполненные  $H_2O_2$ ; 3–кварцевая трубка; 4–трубчатая печь; 5–фарфоровая лодочка с образцом)

Газообразные продукты сжигания пропускали через две последовательно соединенные склянки Дрекслея, содержащие суммарно 250 мл 3%-го раствора пероксида водорода, в которых происходило растворение  $SO_3$  (2.1) в воде и окисление  $SO_2$  до серной кислоты (2.2):



Из полученного раствора серной кислоты отбирали аликвоту 25 мл и проводили кислотно-основное титрование стандартным раствором гидроксида натрия NaOH, в качестве индикатора использовали смешанный индикатор на основе метилового красного и метиленового голубого, обеспечивающий четкое визуальное определение точки эквивалентности. Массу общей сере, отнесенную к 1 г катионообменной матрицы рассчитывали по формуле:

$$m(S) = \frac{C_{щ} \cdot V_{щ} \cdot f_a \cdot M_S}{2 \cdot m_{нав}}, \quad (2.3)$$

где  $C_{щ}$  – концентрация раствора щелочи, моль/л;

$V_{щ}$  – объем щелочи, пошедший на титрование, л;

$f_a$  – фактор аликвотирования, равный отношению общего объема перекиси водорода к объему, взятому для титрования;

$M_S$  – молярная масса серы, равная 32,06 г/моль;

$m_{\text{нав}}$  – масса навески катионообменной матрицы, г.

Полную статическую ионообменную емкость (СОЕ) синтезированной катионообменной матрицы определяли по методике ГОСТ 20255.1–89, которая основана на измерении количества катионов, поглощаемых матрицей при контакте с раствором щелочи. Для проведения анализа на аналитических весах отмерили навеску катионообменной матрицы массой 2,0000 г, которую поместили в сухую коническую колбу объемом 250 мл. К навеске добавили 100 мл рабочего раствора гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/л. Колбу плотно закрыли пробкой и закрепили на вибросмесителе, где перемешивали содержимое в течение 2 часов при постоянной скорости (150 об/мин) для обеспечения полного контакта матрицы с раствором. После завершения процесса сорбции раствор отделили от матрицы на воронке Бюхнера, перенесли в сухой стакан и отобрали из него аликвоту объемом 25 мл, которую титровали стандартным раствором соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л в присутствии смешанного индикатора, описанного в п. 2.3.3 до достижения точки эквивалентности. Значение СОЕ и содержание серы в конечных сульфогруппах ( $S_{\text{конц}}$ ) рассчитывали по формулам:

$$\text{СОЕ} = \frac{(V \cdot K_1 - f_a \cdot V_1 \cdot K_2)}{m} \cdot c, \quad (2.4)$$

где  $V$  – объем раствора щелочи, в которой выдерживался образец, мл;

$K_1$  и  $K_2$  – поправочные коэффициенты для раствора щелочи и раствора кислоты соответственно;

$V_1$  – объем раствора кислоты, пошедшей на титрование, мл;

$m$  – масса образца, г;

$c$  – концентрация растворов щелочи и кислоты 0,1 моль/л.

$$m(S_{\text{конц}}) = \text{СОЕ} \cdot M_S \cdot 10^{-3}, \quad (2.5)$$

где  $M_S$  – молекулярная масса серы, равная 32,06 г/моль.

Коэффициент водопоглощения определяли в соответствии с ГОСТ 4650-2014 [115]. Для этого на аналитических весах отмеряли навеску катионообменной матрицы массой 0,2000 г. Затем навеску помещали в сушильный шкаф и сушили

при температуре 110°C в течение 24 часов до достижения постоянной массы, что свидетельствовало о полном удалении влаги из образца. После сушки навеску охлаждали в эксикаторе, который был предварительно заполнен осушителем – пентоксидом фосфора (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), чтобы предотвратить поглощение влаги из воздуха во время охлаждения. Далее высушенную и охлажденную навеску катионообменной матрицы переносили в стакан с дистиллированной водой, температура которой поддерживалась на уровне 25±1°C. Образец оставляли в воде на 24 часа для достижения максимального водопоглощения, обеспечивая равновесное состояние. По истечении указанного времени навеску отделяли от воды методом декантации, избегая потери частиц материала. Для удаления избыточной влаги с поверхности образца его осторожно промокали бумажным фильтром, стараясь не повредить структуру матрицы. После этого навеску повторно взвешивали на аналитических весах с высокой точностью. Разница между массой навески после водопоглощения и ее первоначальной сухой массой позволяла рассчитать коэффициент водопоглощения по формуле:

$$W = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса высушенного образца перед погружением во воду, г;

$m_2$  – масса образца после выдержки в воде, г.

### **2.3 Синтез порошков YAG и YAG:Eu на катионообменной матрице**

Порошки алюмоиттриевого граната синтезировали методом катионного обмена с использованием ранее полученной катионообменной матрицы (см. п. 2.1) [116]. Для этого навески кристаллогидратов нитратов иттрия Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и алюминия Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, взятые в стехиометрическом соотношении с расчетом на 1 г конечного продукта, растворяли в 100 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 150 об/мин, при комнатной температуре. Затем к полученному раствору добавляли навеску катионообменного материала и продолжали перемешивание в том же режиме в течение 1 часа для полного насыщения материала катионами. Далее

катионообменный материал с сорбированными катионами отделяли от остатков маточного раствора с помощью воронки Бюхнера и сушили в сушильном шкафу при 120°C в течение 12 часов до постоянной массы. Высушенную матрицу помещали в фарфоровый тигель и подвергали термообработке в муфельной печи при 1000°C с выдержкой 3 часа в воздушной атмосфере. Нагрев образца производился вместе с печью со скоростью ~10°C/мин; образец охлаждали совместно с печью в условиях естественного теплообмена до комнатной температуры. Схема синтеза приведена на рис. 22.

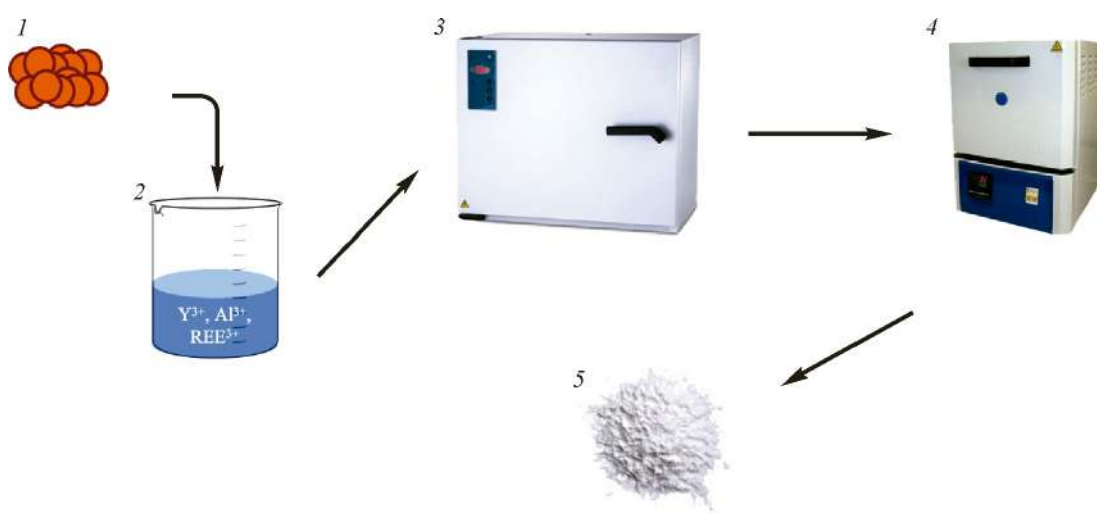


Рис. 22 – Схема синтеза порошков YAG на катионообменной матрице. (1–навеска катионообменной матрицы; 2–водный раствор катионов; 3–сушка при 120°C, 12 ч.; 4–термообработка в муфельной печи; 5–порошок YAG)

Синтез замещенных форм YAG ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , проводили по аналогичной методике получения беспримесного алюмоиттриевого граната с дополнительной стадией введения активатора в кристаллическую решетку матрицы. В качестве прекурсора европия использовали 5-водный нитрат европия  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Контролируемое замещение ионов иттрия ионами редкоземельных элементов осуществляли на стадии приготовления раствора исходных компонентов. Стехиометрическое соотношение катионов задавали путем точного дозирования навесок исходных солей. Так как ионы европия выступают в качестве люминесцентного маркера для оценки точечной структуры получаемых соединений, то при получении Eu-формы YAG готовили серию образцов с

различной концентрацией редкоземельной добавки. Концентрацию варьировали в диапазоне от 0,05 до 0,5 атомных единиц (а.е.) с дискретным шагом 0,05 а. е., что соответствует степени замещения от 5 до 50% катионных позиций иттрия на формульную единицу  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$ , где  $x = 0,05-0,5$ .

## **2.4 Оптимизация процесса синтеза YAG**

Для получения монофазных порошков алюмоиттриевого граната с максимальным выходом по массе при минимальных энергетических и материальных затратах были систематически исследованы ключевые параметры ионообменного синтеза. Для этого масса катионообменной матрицы изменялась в диапазоне от 13 до 9 г с целью определения минимально необходимого количества реагента, обеспечивающего полное протекание ионного обмена без избыточного расхода прекурсора. Продолжительность процесса ионного обмена в растворе варьировалась от 60 до 15 минут при постоянном перемешивании реакционной смеси для оценки влияния временного фактора на степень насыщения катионообменного материала ионами  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  и фазовую чистоту конечного продукта. Отжиг синтезированных порошков проводили в различных температурно-временных условиях: 800–1000°C с изотермической выдержкой 3 и 5 часов.

## **2.5 Методы исследования полученных образцов**

### **2.5.1 Рентгенофазовый анализ и профильный анализ по методу Ритвельда**

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с горизонтальным гониометром ГУР-8. Измерения проводили в режиме  $\theta-2\theta$  (фокусировка по Брэггу-Брентано) с использованием  $Cu\ K\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$ ) в угловом диапазоне  $2\theta = 10-70^\circ$  со скоростью сканирования  $2^\circ/\text{мин}$  без использования монохроматора. Перед анализом образцы измельчали в агатовой ступке до однородного мелкодисперсного состояния и равномерно распределяли в металлической кювете для минимизации эффекта текстурирования. Идентификацию фаз выполняли путем сопоставления

экспериментальных дифрактограмм с эталонными данными из базы данных JCPDS.

Для получения количественной информации о кристаллической структуре, включая параметры элементарной ячейки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), был использован метод полнопрофильного анализа Ритвельда. Уточнение проводили с помощью программы Powder Cell 2.4 [117].

В качестве стартовой модели для уточнения использовали кристаллографические данные для кубической фазы алюмоиттриевого граната с пространственной группой симметрии  $Ia\bar{3}d$ , № 230 с параметром решетки  $a = 12,020 \text{ \AA}$ . Атомы иттрия располагаются в позициях 24c, алюминия – в позициях 16a и 24d, кислорода – в позициях 96h. При уточнении структуры легированных образцов моделировали статистическое замещение структурных позиций ионов  $Y^{3+}$  ионами  $Eu^{3+}$  в позиции. Заселенность позиции задавали в соответствии с номинальным составом образца  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$  и в ходе уточнения не варьировали.

Уточнение проводили методом наименьших квадратов, минимизируя фактор недостоверности  $R_{wp}$ . Аппроксимацию профиля дифракционных пиков проводили с использованием функции псевдо-Войта, представляющей собой линейную комбинацию функций Лоренца и Гаусса. Выбор функции обусловлен ее способностью хорошо описывать как инструментальное уширение, так и физическое уширение, связанное с малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями. На первом этапе уточняли масштабный фактор, параметры фона с использованием полиномиальной функция и нулевую точку гониометра. Для коррекции систематических ошибок, связанных с юстировкой гониометра и погрешностью определения нулевого угла, использовали внешний стандарт –  $LaB_6$ . Затем последовательно уточняли параметры элементарной ячейки, а также параметры профильной функции. Учет преимущественной ориентации проводили с использованием модели Марча-Доллаза. На завершающем этапе уточняли параметры, ответственные за физическое уширение, что позволило разделить вклады от размеров кристаллитов и микронапряжений. Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР,  $D$ ), позволяющий оценить размер кристаллитов,

рассчитывали по формуле Шеррера [118] с использованием интегральной ширины пиков после коррекции на инструментальное уширение:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2.7)$$

где  $K$  – постоянная Шеррера,

$\lambda$  – длина волны излучения (Cu  $K_\alpha$ ),

$\beta$  – физическая ширина пика на полувысоте в радианах,

$\theta$  – угол Брэгга.

Качество уточнения контролировали по значениям факторов недоверности: профильного  $R_p$ , взвешенного профильного  $R_{wp}$ , а также по графику разности между экспериментальной и рассчитанной дифрактограммами.

### 2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия

Для детального изучения морфологических характеристик и оценки размеров частиц синтезированных порошков был использован комплекс сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Jeol JSM-7001F. Исследования проводили в режиме вторичных электронов, который наиболее эффективен для визуализации топографии поверхности благодаря высокой чувствительности к рельефу образца. Для получения полной информации о морфологии порошков исследования проводили при различных увеличениях – от 500х до 50000х.

## 2.6 Метод исследования процессов сорбции ионов на катионообменной матрице

Для изучения механизма сорбции ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на синтезированной катионообменной матрице был применен метод равновесной сорбции, с целью определения характера взаимодействия катионов с функциональными группами матрицы, оценки ее максимальной сорбционной ёмкости и выявления возможных конкурентных эффектов сорбции при совместном присутствии катионов.

Исходный раствор, содержащий смесь катионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  готовили таким образом, чтобы его концентрация в несколько раз превышала концентрацию,

необходимую для синтеза алюмоиттриевого граната, что обеспечивало полное насыщение катионообменной матрицы.

Для проведения сорбционного эксперимента в ряд конических колб помещали по 0,1000 г воздушно-сухой катионообменной матрицы и по 50,0 мл растворов с концентрациями, представленными в таблице 1. Колбы помещали на вибросмеситель и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. После этого раствор отделяли от матрицы фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». В фильтрате определяли равновесные концентрации  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  гравиметрическим методом.

Таблица 1

Концентрации растворов для сорбционного эксперимента

| № | $C(Y^{3+})$ , моль/л | $C(Al^{3+})$ , моль/л | $C(Y^{3+})$ , мг/л | $C(Al^{3+})$ , мг/л |
|---|----------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | 0,0025               | 0,0042                | 222                | 113                 |
| 2 | 0,005                | 0,0083                | 445                | 225                 |
| 3 | 0,01                 | 0,0167                | 889                | 450                 |
| 4 | 0,025                | 0,0417                | 2223               | 1125                |
| 5 | 0,05                 | 0,0833                | 4445               | 2250                |
| 6 | 0,075                | 0,125                 | 6668               | 3375                |
| 7 | 0,1                  | 0,1667                | 8890               | 4500                |
| 8 | 0,125                | 0,2083                | 11113              | 5625                |

Дополнительно был проведен эксперимент для оценки соотношения катионов, которое формируется во внутриматричном пространстве после набухания. Для этого готовили водный раствор нитратов иттрия и алюминия в стехиометрическом соотношении  $Y:Al = 3:5$ , соответствующих синтезу YAG (методика описана в п. 2.3). Затем в раствор помещали навеску воздушно-сухой катионообменной матрицы массой 5,0000 г, выдерживали при комнатной температуре в течение 30 минут при постоянном перемешивании, чтобы обеспечить набухание и капиллярное заполнение ее внутреннего пространства исходным раствором. После полного набухания проводили центрифугирование при 9000 об/мин в течение 10 минут. В полученном растворе определяли концентрации  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  гравиметрическим методом.

## 2.6.1 Гравиметрическое определение ионов иттрия и алюминия в водном растворе при совместном присутствии

Определение содержания иттрия и алюминия в растворах после сорбции проводили гравиметрическим методом, основываясь на стандартных методиках определения данных ионов, описанных в ГОСТах [119, 120]. Метод основан на последовательном осаждении алюминия в виде оксихинолината в слабокислой среде с последующим осаждением иттрия в виде оксалата из фильтрата. Такая схема анализа обеспечивает селективное разделение компонентов благодаря различию в устойчивости их комплексных соединений с 8-оксихинолином и оксалат-ионом.

Для этого аликвотную часть фильтрата 10,0–25,0 мл в зависимости от ожидаемой концентрации помещали в стакан вместимостью 250 мл, прибавляли 5 г ацетата аммония и 10–15 мл ледяной уксусной кислоты для создания буферной системы. Раствор нагревали до 60–70 °С и доводили рН до 4,5–5,5, контролировали по индикаторной бумаге. При перемешивании медленно добавляли горячий 3%-й раствор 8-оксихинолина в 2 М уксусной кислоте в количестве 15–20 мл для осаждения и еще 10–15 мл для создания избытка осадителя. стакан с содержимым помещали на водяную баню и выдерживали при 70–80 °С в течение 1 часа до коагуляции осадка, затем оставляли на ночь для созревания. В результате образовывался желтый кристаллический осадок оксихинолината алюминия. После охлаждения до комнатной температуры осадок отфильтровывали на мембранный фильтр «Владипор», промывали теплой водой, содержащей 1–2 г/л ацетата аммония, до обесцвечивания промывных вод. Осадок с фильтром сушили при 120 °С в течение 1 часа, затем переносили в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель. Прокаливание вели в муфельной печи при медленном повышении температуры до 500 °С с выдержкой 30 минут для предотвращения воспламенения, затем доводили до 1000 °С и выдерживали 1 час до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе взвешивали полученный  $Al_2O_3$ .

Массу алюминия в аликвоте определяли по формуле:

$$m_{Al} = m_{Al_2O_3} \cdot \frac{2M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} = m_{Al_2O_3} \cdot 0,5293, \quad (2.8)$$

где  $M_{Al} = 27$  г/моль,

$M_{Al_2O_3} = 101,96$  г/моль.

Для определения иттрия фильтрат и промывные воды после отделения алюминия собирали в стакан вместимостью 500 мл. Раствор подкисляли соляной кислотой (1:1) до pH = 1, контролировали по индикаторной бумаге, затем прибавляли 50 мл горячего насыщенного раствора оксалата аммония. При интенсивном перемешивании нейтрализовали раствор разбавленным аммиаком (1:1) до слабокислой реакции pH = 3–4. Стакан помещали на кипящую водяную баню и выдерживали 1 час для созревания осадка, после чего оставляли на сутки. Образовывался белый мелкокристаллический осадок оксалата иттрия.

Осадок отфильтровывали на мембранный фильтр «Владипор», промывали теплым 1%-м раствором оксалата аммония, подкисленным несколькими каплями уксусной кислоты. Фильтр с осадком помещали в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, и прокаливали в аналогичных с определением алюминия условиях термообработки до постоянной массы. Одновременно с тиглями прокаливали чистый фильтр «Владипор» для определения массы золы, которую вычитали из массы прокаленного осадка. Далее тигли охлаждали в эксикаторе и взвешивали полученный  $Y_2O_3$ .

Массу иттрия в аликвоте рассчитывали по формуле:

$$m_Y = m_{Y_2O_3} \cdot \frac{2M_Y}{M_{Y_2O_3}} = m_{Y_2O_3} \cdot 0,7874, \quad (2.9)$$

где  $M_Y = 88,91$  г/моль,

$M_{Y_2O_3} = 225,81$  г/моль.

Концентрации иттрия и алюминия в исходном растворе находили делением полученных масс на объем аликвоты с учетом всех разбавлений.

## 2.7 Методы исследования люминесцентных свойств

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции для замещенных форм YAG были получены с использованием высокоточной

спектрофлуориметрической системы Horiba FluoroLog-3 (США), оснащенной охлаждаемым детектором. Измерения проводились в спектральном диапазоне от 250 до 750 нм. Спектральное разрешение прибора составляло 0,1 нм. В качестве источника возбуждающего излучения использовалась ксеноновая лампа (Xe) мощностью 450 Вт, обеспечивающая интенсивный и стабильный поток полихроматического света в широком спектральном диапазоне.

### 2.7.1 Расчет параметров Джадда-Оффельта

Экспериментальное определение параметров Джадда-Оффельта ( $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ) для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в матрице YAG проводили на основе анализа спектров эмиссии при возбуждении непосредственно на уровень  $^5L_6$  при 395 нм. Для этого регистрировали спектр эмиссии в диапазоне длин волн 500–750 нм с высоким спектральным разрешением 0.1 нм при комнатной температуре.

В спектре эмиссии выделяли и аппроксимировали функцией Лоренца/Гаусса полосы, соответствующие МД-переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , вынужденному ЭД-переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и вынужденному ЭД-переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  и рассчитывали интегральную интенсивность ( $I_{0 \rightarrow J}$ ) как площадь под соответствующей полосой за вычетом фоновой линии. Экспериментальное значение силы осциллятора для каждого перехода вычисляли по формуле [48]:

$$f_{0 \rightarrow J}^{exp} = \frac{3c\hbar}{4e^2\omega^2} \cdot \frac{1}{\chi} \cdot \frac{I_{0 \rightarrow J}}{I_{tot}} \cdot \frac{1}{\tau_{rad}}, \quad (2.10)$$

где  $c$  – скорость света,

$\hbar$  – постоянная Дирака,

$e$  – заряд электрона,

$\omega$  – средняя круговая частота перехода (рад/с),

$\chi = n(n^2 + 2^2)/9$  – фактор локального поля в приближении Лоренца ( $n$  – показатель преломления YAG равный примерно 1,82),

$I_{0 \rightarrow J}$  – интегральная интенсивность перехода,

$I_{tot} = \sum_J I_{0 \rightarrow J}$  – суммарная интегральная интенсивность всех переходов с уровня  $^5D_0$ ,

$\tau_{rad}$  – излучательное время жизни уровня  ${}^5D_0$ .

Для иона  $\text{Eu}^{3+}$  параметры Джадда-Оффельта  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$ ) связаны с силами осцилляторов ЭД-переходов  $f_{ED}$  уравнением (1.1), в котором требуются значения приведенных матричных элементов  $|\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_J \rangle|^2$ , являющихся стандартными величинами для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [49]. Далее решали полученную систему уравнений с получением численных значений  $\Omega_2$  и  $\Omega_4$ .

### 2.7.2 Определение цветовых характеристик люминесценции YAG:Eu

Цветовые характеристики люминесценции определяются на основе преобразования экспериментального спектра эмиссии в цветовые координаты стандартной системы CIE 1931, которая математически описывает восприятие цвета человеческим глазом. Экспериментальное определение цветовых характеристик люминесценции порошков YAG:Eu проводили на основе анализа спектров эмиссии, полученных прямым возбуждением при 395 нм в диапазоне длин волн 500–750 нм. Далее проводили расчет площади под полосами как функцию относительной световой энергии  $P(\lambda)$ . Полученные значения преобразовывали в колориметрические координаты CIE 1931 ( $x, y$ ), используя уравнения [121]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (2.11)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}, \quad (2.12)$$

где  $X$  – стимульный коэффициент, имеющий чувствительность в красно-оранжевой области видимого спектра,

$Y$  – стимульный коэффициент, описывающий зеленую область спектра и определяющий относительную яркость источника цвета

$Z$  – стимульный коэффициент, чувствительный к сине-фиолетовой области спектра.

Значения стимульных коэффициентов рассчитываются по формулам, включающим в себя функции сложения цветов стандартного колориметрического наблюдателя CIE 1931 –  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ :

$$X = \int_{\lambda} P(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2.13)$$

$$Y = \int_{\lambda} P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.14)$$

$$Z = \int_{\lambda} P(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.15)$$

Также для полученных образцов определяли значение коррелированной цветовой температуры (CCT). Данная характеристика описывает температуру абсолютно черного тела, цветность которого наиболее близка к цветности исследуемого образца. Значение CCT получали, используя полученные координаты  $x$ ,  $y$ , подставляя их в эмпирическое уравнение, выведенное Мак-Ками [122]:

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520 \quad (2.16)$$

$$n = \frac{x - 0,3320}{y - 0,1858} \quad (2.17)$$

Данный метод обеспечивает высокую точность в диапазоне температур 2000–15000 К.

Чистоту цвета (Color Purity, CP) определяли как меру насыщенности цвета. Она показывает, насколько цвет эмиссии люминофора близок к спектрально чистому цвету с той же доминирующей длиной волны. CP определяется как относительное расстояние от точки белого до точки образца по отношению к расстоянию от точки белого до спектрально-чистого цвета.

Существует множество типов стандартных источников белого света, признанных Международным Комитетом по Освещению (МКО): Серия А, В, С, D, Е и F. Наиболее распространенными являются источники серии D, моделирующие различные условия дневного света (D50, D55, D65, D75). В данном эксперименте в качестве точки белого для расчетов CP использовался стандартный источник D65,

соответствующий среднему дневному свету [123]. Математически чистота цвета выражается формулой:

$$CP = \frac{\sqrt{(x_s - x_w)^2 + (y_s - y_w)^2}}{\sqrt{(x_d - x_w)^2 + (y_d - y_w)^2}} \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

где  $(x_s, y_s)$  – координаты цветности исследуемого образца,

$(x_w, y_w)$  – координаты цветности точки белого D65 ( $x = 0,3127$ ;  $y = 0,3290$ ),

$(x_d, y_d)$  – координаты цветности доминирующей длины волны на спектральном локусе.

## ГЛАВА 3. СОСТАВ И СТРУКТУРА КАТИОНООБМЕННОЙ МАТРИЦЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА

### 3.1 Состав и структура катионообменной матрицы

На первом этапе был осуществлен синтез катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола, представляющей собой сшитую сульфоновыми мостиками полистиролсульфоокислоту (ПССК). По данным ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье для исходного упаковочного пенопласта (рис. 23а) спектр содержит ряд характерных полос поглощения, отражающих колебания функциональных групп в его структуре. В области  $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  видны полосы, связанные с валентными колебаниями С–Н в ароматических кольцах стирольных фрагментов. Сигналы в диапазоне  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  соответствуют С–Н валентным колебаниям в алифатических  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах полимерной цепи. Интенсивные полосы в области  $1600\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями ароматических С=С связей бензольных колец. Особое значение имеют полосы в районе  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ , которые отражают внеплоскостные деформационные колебания С–Н в бензольных кольцах с одним заместителем и служат ключевым маркером полистирола. Полоса при  $537\text{ см}^{-1}$  может быть связана с колебаниями связи С–Br, что указывает на присутствие бромированных антипиренов – обязательной добавки в упаковочный пенопласт.

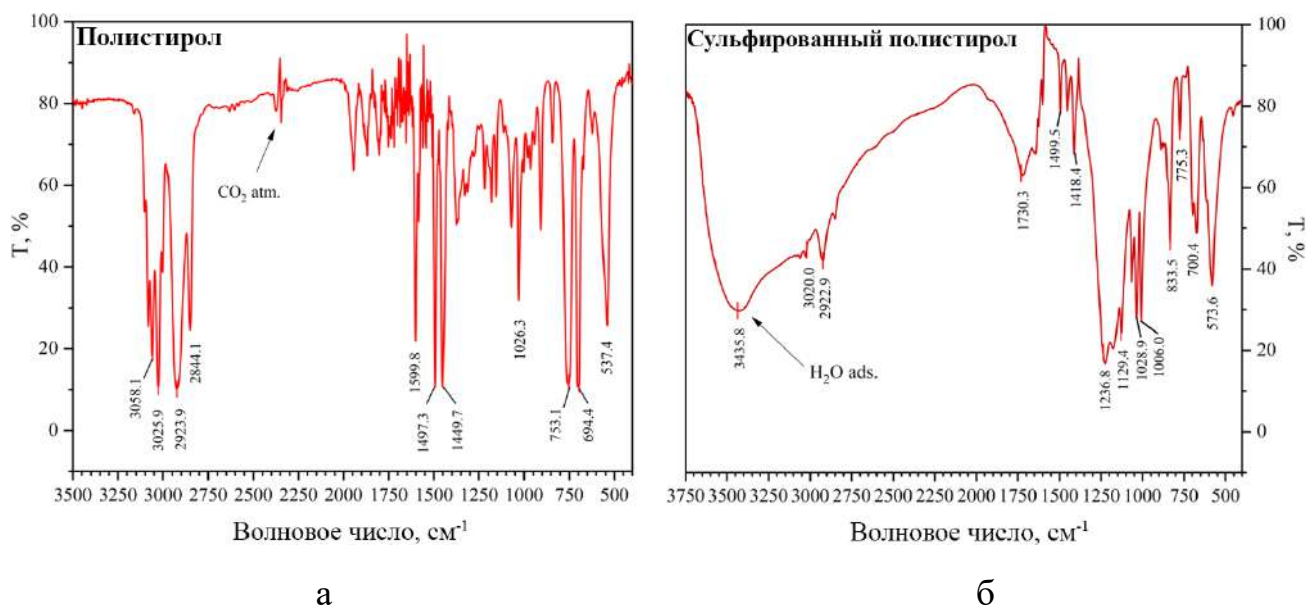


Рис. 23 – ИК-спектры для исходного упаковочного пенопласта (а) и для сульфированного полистирола (б)

Для ПССК на спектрах (рис. 23б) отчетливо видны характерные полосы поглощения, связанные с введением сульфогрупп в структуру полимера. В широкой области  $3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$  наблюдается размытая полоса, соответствующая валентным колебаниям O–H групп, что, вероятно, обусловлено наличием адсорбированной воды в образце. Наряду с основными полосами, характерными для ароматического каркаса полистирола (аналогичными описанным ранее), наиболее информативным является участок спектра в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ . Здесь проявляются сигналы, связанные с сульфогруппами, а именно асимметричные валентные колебания S=O в  $-\text{SO}_3\text{H}$ -группах ( $1120\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания S–O связей ( $1000\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ ). Также наблюдается полоса, соответствующая симметричным колебаниям S=O, которую можно отнести к сульфоновым мостикам  $-\text{SO}_2-$  ( $1030\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ ), однако данная полоса присуща и для  $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп. Особый интерес представляет полоса при  $833\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует деформационным колебаниям C–H в пара-замещенных бензольных кольцах. Это подтверждает, что сульфогруппы преимущественно занимают пара-положение по отношению к основной полимерной цепи. Наблюдаемые спектральные особенности хорошо согласуются с литературными данными по ИК-

спектроскопии сульфированного полистирола [124], что подтверждает успешное проведение модификации полимера.

Для доказательства наличия сульфоновых мостиков, обеспечивающих поперечную сшивку полимерных цепей, проведен термический анализ с синхронным масс-детектированием газообразных продуктов. Результаты анализа представлены на рис. 24–26.

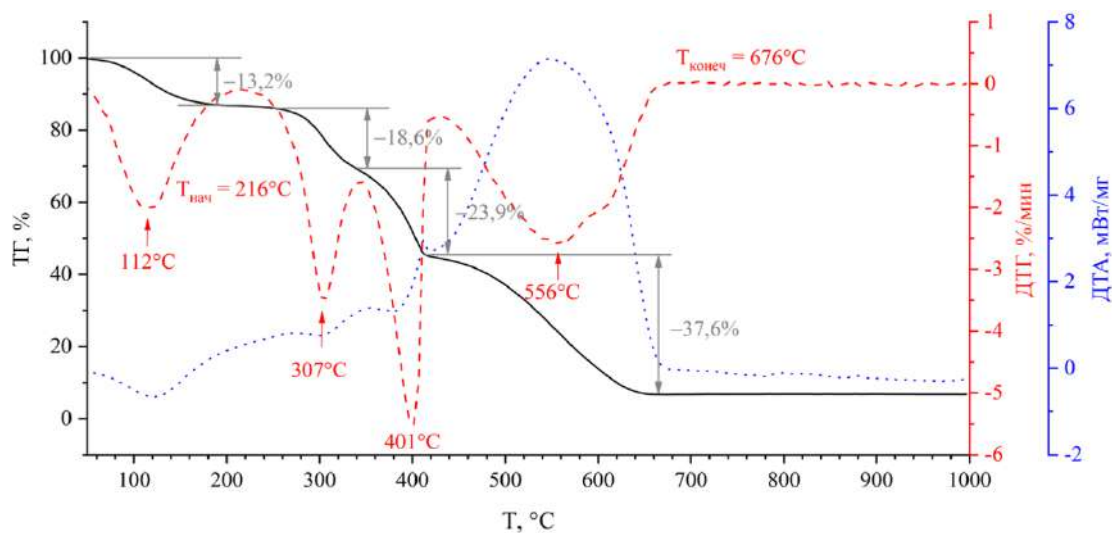


Рис. 24 – ТГ–, ДТГ–, ДТА–кривые термической деградации для синтезированной катионообменной матрицы на основе ПССК

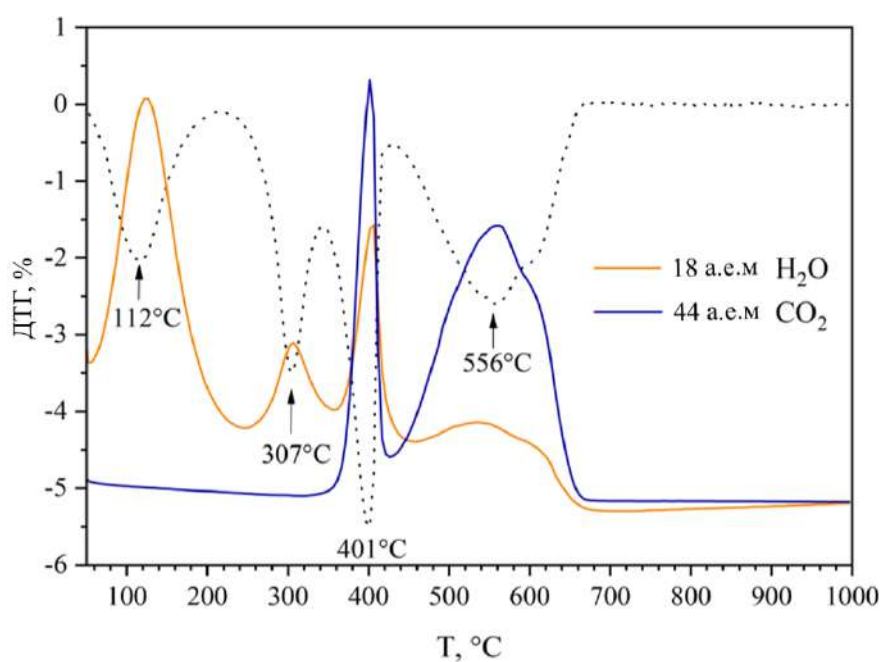


Рис. 25 – ДТГ–кривая, совмещенная с МС-детектированием газообразных продуктов термической деградации: 18 а.е.м.  $\text{H}_2\text{O}$  и 44 а.е.м.  $\text{CO}_2$

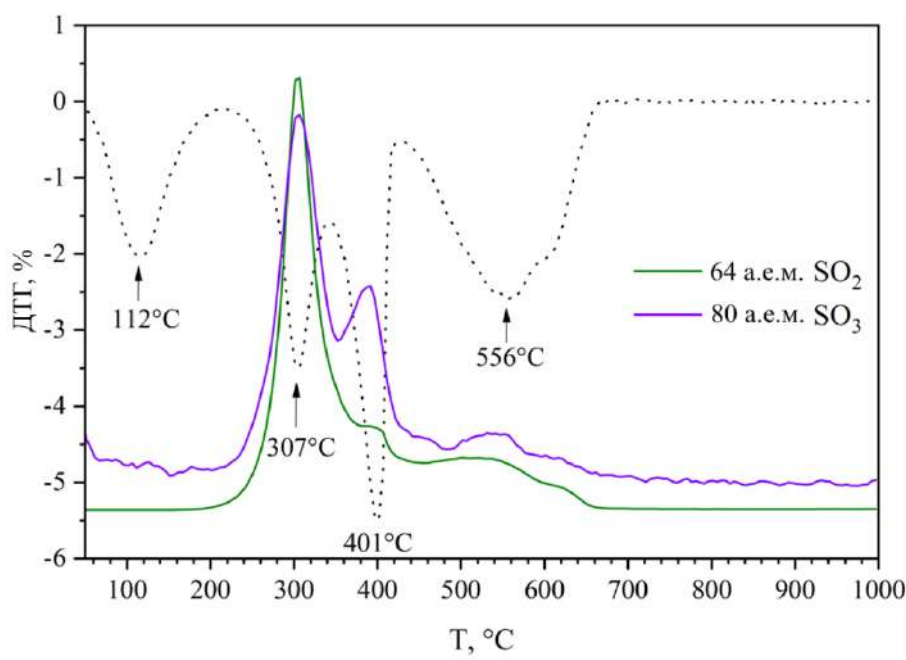


Рис. 26 – ДТГ–кривая, совмещенная с МС-детектированием газообразных продуктов термической деградации: 64 а.е.м. SO<sub>2</sub> и 80 а.е.м. SO<sub>3</sub>

Полученные данные сведены в таблицу 2:

Таблица 2

Стадии термической деградации катионообменной матрицы

| № стадии | Температурный диапазон, °С | Потеря массы, % | Продукты  | Процесс   |
|----------|----------------------------|-----------------|---|---|
| I        | 50–180                     | 13,2            | H <sub>2</sub> O  | Дегидратация адсорбированной воды   |
| II       | 216–350                    | 18,6            | H <sub>2</sub> O, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>                   | Отщепление SO <sub>3</sub> H-групп с их дегидратацией:<br>$-\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H} \rightarrow -\text{Ph} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$<br>$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  |
| III      | 350–450                    | 23,9            | H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> | Разложение органического скелета, отщепление и окисление сульфоновых мостиков:<br>$n(-\text{Ph}-\text{CH}_2-) + m\text{O}_2 \rightarrow n\text{C} + n+m\text{H}_2\text{O}$<br>$\text{Ph}-\text{SO}_2-\text{Ph} \rightarrow 2-\text{Ph} + \text{SO}_2$ |

|    |         |      |               |   |
|----|---------|------|---------------|---|
|    |         |      |               | $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  |
| IV | 450–676 | 37,6 | $\text{CO}_2$ | Окисление углеродного остатка до углекислого газа:<br>$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ |

Термическая деструкция исследуемого материала протекает в четыре четко выраженных этапа, каждый из которых сопровождается характерными тепловыми эффектами и выделением различных газообразных продуктов, зафиксированных методом масс-спектрометрии. Первая стадия (50–180°C) связана с незначительной потерей массы и выраженным эндотермическим эффектом, достигающим максимума при 112°C. Этот процесс обусловлен десорбцией физически адсорбированной воды, находящейся в поверхностных порах и межмолекулярных пространствах материала. Поскольку данный этап не затрагивает полимерную матрицу, температурой начала термического разложения следует считать 216°C, где начинается второй этап деградации.

В интервале 216–350°C наблюдается интенсивная потеря массы, сопровождаемая слабым эндотермическим эффектом с максимумом скорости деструкции при 307°C. Масс-спектрометрический анализ показывает выделение  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствует об отщеплении сульфогрупп  $-\text{SO}_3\text{H}$  с последующей их дегидратацией.

На третьем этапе (350–450°C) происходит резкая потеря массы с максимумом скорости разложения при 401°C, а также выделение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что указывает на разрушение углеводородного скелета полимерной цепи. Присутствие небольших количеств  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$  в этом диапазоне температур подтверждает наличие термически стабильных сульфоновых мостиков ( $-\text{SO}_2-$ ), выполняющих роль поперечных швов между полимерными цепями.

Заключительная стадия термического разложения (450–676°C) характеризуется постепенной, но значительной потерей массы с выраженным экзотермическим эффектом, обусловленным окислительной деградацией углеродного остатка до  $\text{CO}_2$ . Кинетические особенности процесса, включая

температурные максимумы скорости разложения и состав выделяющихся продуктов, указывают на сложный многостадийный механизм термической деструкции. В ходе этого механизма последовательно протекают дегидратация, отщепление концевых сульфогрупп, разрушение углеводородного скелета и сульфоновых мостиков, а также окисление углеродного остатка. Полученные результаты согласуются с литературными данными о поведении сульфированных ароматических полимеров при термическом воздействии [125].

Характеристики катионообменной матрицы, полученные после проведения экспериментов, описанных в п. 2.2.3, представлены в таблице 3:

Таблица 3

Характеристики катионообменной матрицы

| <i>Параметр</i>                                    | <i>Значение</i> |
|--|-----------------|
| СОЕ, мг-экв/г                                      | 4,112±0,007     |
| Содержание общей серы, мг/г                        | 164±10          |
| Содержание серы в –SO <sub>3</sub> H-группах, мг/г | 131,8±0,2       |
| Коэффициент водопоглощения, %                      | 97±1            |

Разность между содержанием общей серы и серы, связанной в концевых сульфогруппах, составляет около 32 мг/г. Это может указывать на то, что часть серы входит в состав сульфоновых мостиков –SO<sub>2</sub>–, образовавшихся при межмолекулярной конденсации соседних сульфогрупп в условиях нагрева с концентрированной серной кислотой. Степень сшивки, оцененная по доле серы в сульфоновых мостиках, составляет примерно 20%. Высокое значение коэффициента водопоглощения свидетельствует о значительной гидрофильности и хорошей набухаемости матрицы, что обусловлено наличием полярных сульфогрупп и невысокой степенью сшивки.

Согласно полученным данным, предполагаемая схема реакции сульфирования с образованием катионообменной матрицы имеет следующий вид (рис. 27), где исходная цепочка полистирола (1) из упаковочного пенопласта подвергается сульфированию в жестких условиях с присоединением в пара-положение –SO<sub>3</sub>H групп и образованием линейной ПССК (2), далее за счет водоотнимающих свойств концентрированной серной кислоты при нагревании

происходит отщепление молекулы воды между соседними сульфогруппами с образованием сульфоновых мостиков  $-\text{SO}_2-$ , обеспечивающую поперечную сшивку цепочек полимера (3).

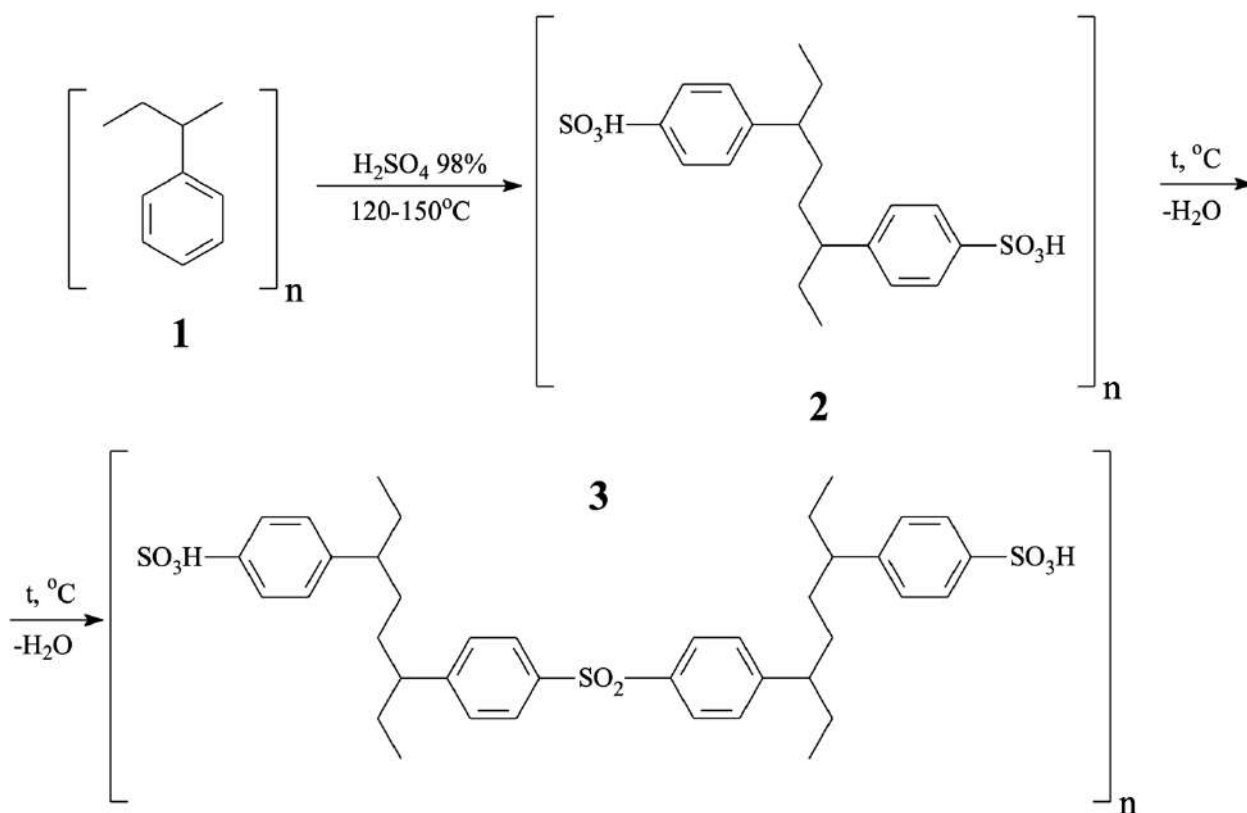


Рис. 27 – Схема сульфирования полистирола с образованием катионообменной матрицы

### 3.2 Исследование механизма сорбции ионов $\text{Y}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+}$ на катионообменной матрице

Анализ равновесных концентраций ионов алюминия, определенных в ходе эксперимента, описанного в п. 2.6, показал, что содержание  $\text{Al}^{3+}$  не отличается от исходного (в пределах погрешности). Это свидетельствует об отсутствии значимой хемосорбции  $\text{Al}^{3+}$  по ионообменному механизму. Предполагаемой причиной данного явления является малый радиус иона  $\text{Al}^{3+}$ , и как следствие – большой размер гидратной оболочки, что затрудняет дегидратацию, необходимую для осуществления ионного обмена с протонами на сульфогруппах катионообменной матрицы, таким образом понижая селективность последней по отношению к ионам алюминия, находящимся в водном растворе [126].

Анализ равновесных концентраций ионов  $Y^{3+}$ , показал зависимость, характерную для химической сорбции ионов на функциональных группах катионообменной матрицы. Изотерма сорбции представлена на рис. 28.

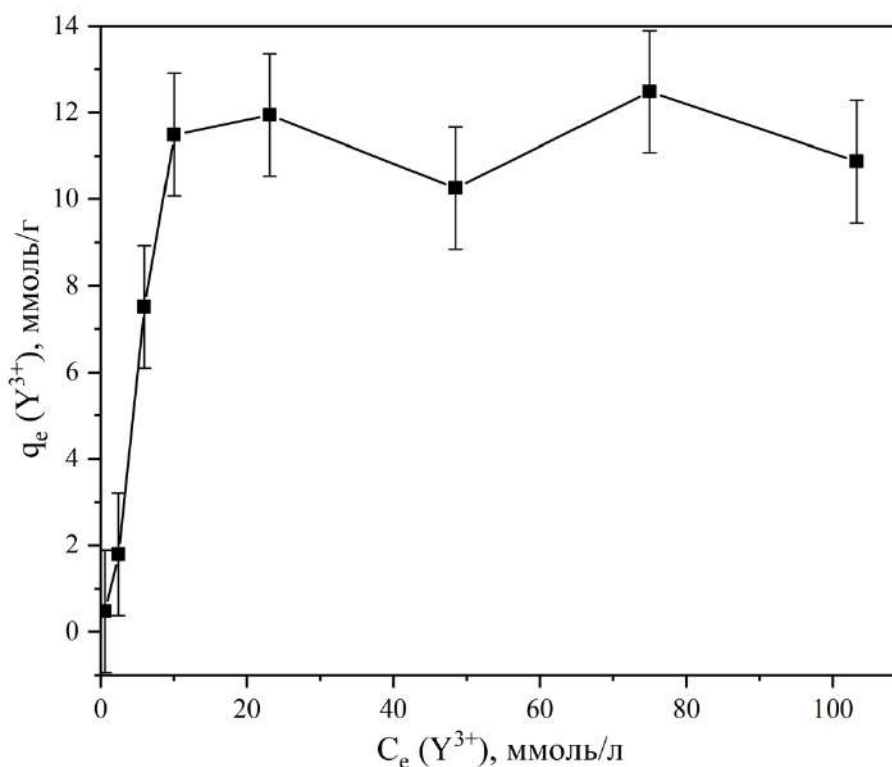


Рис. 28 – Изотерма сорбции ионов  $Y^{3+}$  на катионообменной матрице при  $25^\circ\text{C}$

Изотерма сорбции ионов иттрия имеет типичный для хемосорбции вид, а именно резкий подъем при малых концентрациях с последующим выходом на плато.

Для количественного описания изотермы и подтверждения ионообменного механизма экспериментальные данные были обработаны в линейных координатах модели Ленгмюра [127]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}, \quad (3.1)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация адсорбата в растворе, ммоль/л;

$q_e$  – количество адсорбированного вещества, ммоль/г;

$q_{max}$  – предельная сорбционная емкость, ммоль/г;

$K_L$  – константа Ленгмюра, характеризующая энергию связывания, л/ммоль.

Линеаризация изотермы в координатах  $C_e/q_e - C_e$  (рис. 29) показала хорошую аппроксимацию экспериментальных точек прямой коэффициент достоверности  $R^2$  составил 0,972. Это свидетельствует о том, что процесс сорбции  $Y^{3+}$  подчиняется модели Ленгмюра, что характерно для ионного обмена на функциональных группах с эквивалентным замещением ионов  $H^+$  на  $Y^{3+}$ .

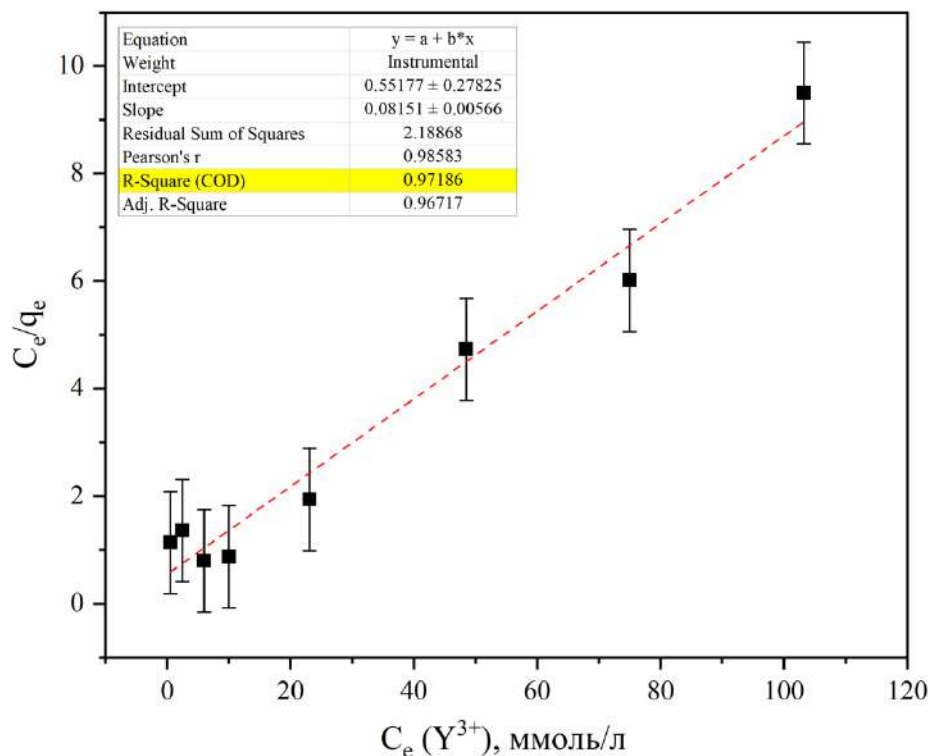


Рис. 29 – Линеаризация изотермы сорбции  $Y^{3+}$  в координатах модели Ленгмюра

Из уравнения линейной регрессии были рассчитаны параметры: предельная сорбционная емкость  $q_{\max} = 12,4$  ммоль/г, константа Ленгмюра  $K_L = 0,52$  л/ммоль.

Анализ концентрации ионов иттрия и алюминия, находящихся во внутриматричном пространстве после набухания, полученной путем центрифугирования набухшего полимера, показал, что концентрация ионов иттрия определяется в следовых количествах, тогда как концентрация ионов алюминия составила  $0,067 \pm 0,006$  моль/л. Данный факт подтверждает ранее выдвинутую гипотезу о хемосорбции ионов иттрия на катионообменной матрице и указывает на физическую сорбцию ионов алюминия вследствие капиллярного впитывания раствора в процессе набухания полимерной матрицы.

Численные значения концентраций ионов алюминия и иттрия в исходном растворе и внутриматричного раствора представлены в таблице 4.

Таблица 4

Значения концентраций ионов иттрия и алюминия в исходном растворе и во внутриматричном растворе

| <i>Анализируемый раствор</i> | <i>C (Y<sup>3+</sup>), моль/л</i> | <i>C (Al<sup>3+</sup>), моль/л</i> |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Исходный раствор             | 0,044±0,002                       | 0,077±0,007                        |
| Внутриматричный раствор      | следы                             | 0,067±0,006                        |

Таким образом, предполагаемый механизм сорбции ионов алюминия и иттрия на синтезированной катионообменной матрице является комбинированным и включает в себя два параллельных процесса, а именно ионообменную сорбцию ионов иттрия и капиллярное впитывание ионов алюминия в внутриматричное пространство. Ионы Y<sup>3+</sup>, обладающие относительно большим ионным радиусом и, как следствие, меньшей энергией гидратации по сравнению с ионами Al<sup>3+</sup>, легко дегидратируются и вступают в ионный обмен с протонами сульфогрупп –SO<sub>3</sub>H. Высокая селективность сульфокатионита по отношению к трехзарядным ионам Y<sup>3+</sup> обусловлена меньшим размером его гидратной оболочки и, соответственно, более сильным электростатическим взаимодействием с функциональными группами матрицы. Ионы Al<sup>3+</sup> во внутриматричном пространстве, напротив, имеют очень высокую энергию гидратации, что делает невозможным их участие в ионном обмене в условиях эксперимента. Поскольку матрица не проявляет селективности к ионам Al<sup>3+</sup>, он свободно проникает во внутриматричный раствор и равномерно распределяется по объему полимера.

### **3.3 Исследование влияние условий синтеза на фазовый состав и морфологию конечного продукта**

Исследование влияния параметров ионообменного синтеза на характеристики конечного продукта позволило установить зависимость между условиями проведения процесса и фазового состава получаемого продукта.

Последовательное варьирование сначала массы катионообменной матрицы, затем времени ионного обмена и далее режима термической обработки позволило установить оптимальные условия синтеза для получения монофазных порошков алюмоиттриевого граната с максимальным выходом целевого продукта, а также оценить изменение морфологии поверхности и размеров частиц синтезированных порошков.

Анализ влияния массы катионообменной матрицы показал существование четкого оптимума в области 10 г на 1 г целевого продукта, что показано на рис. 30.

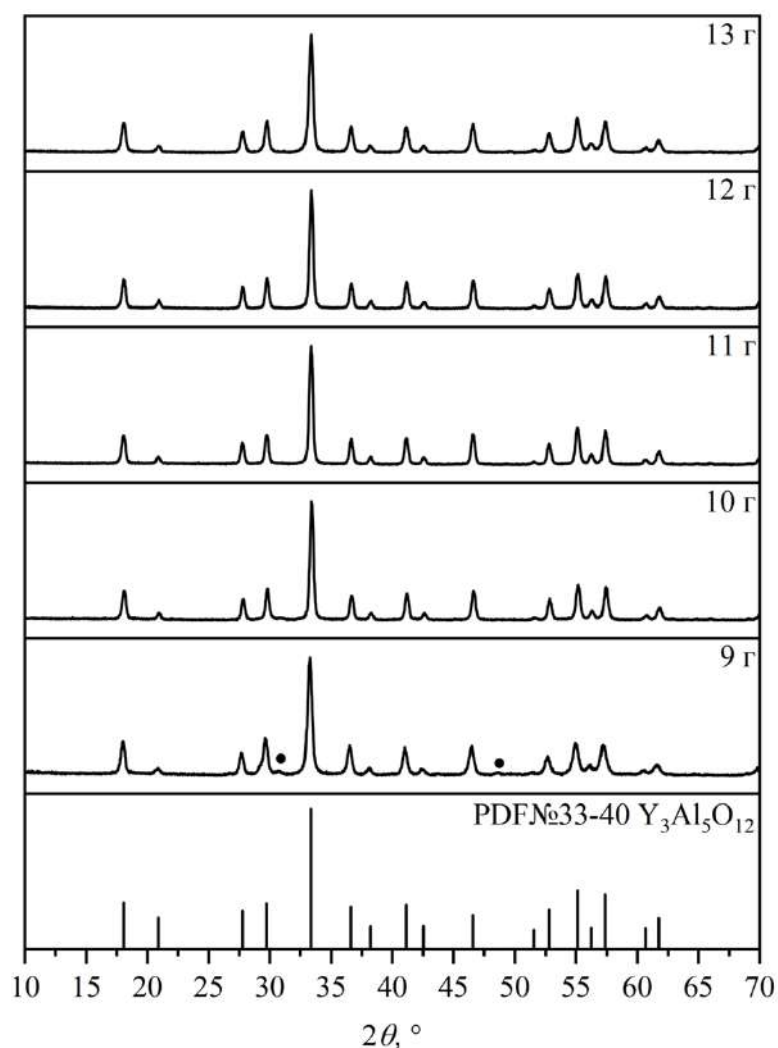


Рис. 30 – Дифрактограммы YAG в зависимости от массы катионообменного материала

Использование меньшего количества матрицы (9 г) привело не только к снижению выхода продукта до 88%, но и к появлению на дифрактограммах

рефлексов промежуточной фазы  $Y_4Al_2O_9$  (YAM). Этот эффект объясняется нарушением стехиометрического баланса катионов на поверхности катионообменной матрицы. А именно происходит селективное недонасыщение по катионам алюминия, что термодинамически благоприятствует образованию иттрий-обогащенной фазы YAM. Интересно отметить, что дальнейшее увеличение массы ионита выше 10 г не приводило к изменению фазового состава продукта, выход во всех продуктах составил ~99%. Поэтому во всех последующих экспериментах масса катионообменной матрицы не превышала 10 г.

Исследование временной зависимости процесса ионного обмена показало, что время контакта матрицы с раствором существенно влияет на полноту протекания процесса. При времени ионного обмена 60 и 30 минут выход продукта достигал ~99%, а фазовый состав соответствовал чистому YAG, что показано на рис. 31.

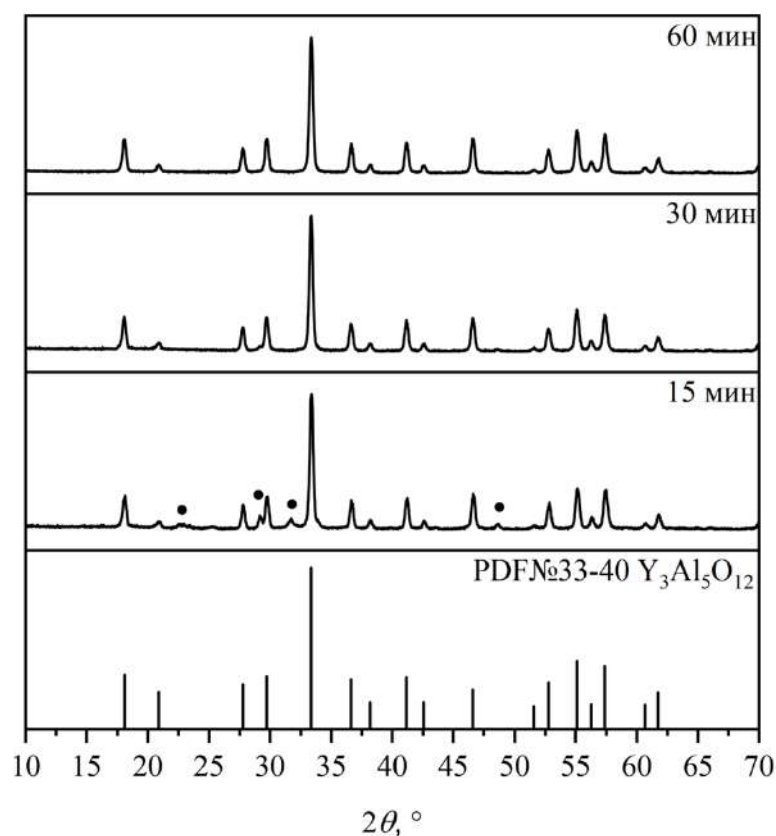


Рис. 31 – Дифрактограммы YAG в зависимости от времени ионного обмена

Сокращение времени обмена до 15 минут приводило к снижению выхода продукта до 75%, а также к появлению на дифрактограммах рефлексов YAM. Такая

зависимость объясняется кинетическими ограничениями процесса ионного обмена. Для достижения равновесного состояния сорбции и обеспечения гомогенного распределения катионов в объеме полимерной матрицы необходимо время не менее 30 минут. При сокращении времени обмена нарушается пространственное распределение катионов, создаются локальные области отклонения от стехиометрии, обусловленные большим радиусом гидратной оболочки иона  $Al^{3+}$  по сравнению с  $Y^{3+}$ , что существенно затрудняет его сорбцию на поверхности матрицы, и данное явление в последующем приводит к образованию примесных фаз при термолизе.

При изучении влияния температурно-временных параметров термообработки было установлено, что процесс кристаллизации YAG из катионообменной матрицы протекает через несколько последовательных стадий. Дифрактограммы образцов, полученных в различных температурных режимах пиролиза катионообменной матрицы с изотермической выдержкой 3 часа представлены на рис. 32.

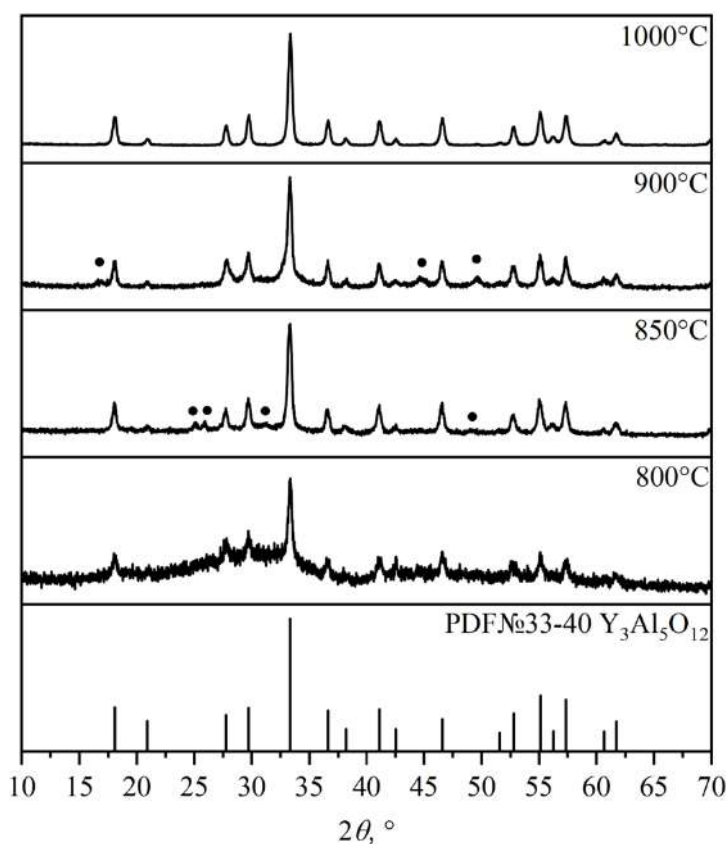


Рис. 32 – Дифрактограммы образцов YAG, полученных при различной температуре термообработки с изотермической выдержкой 3 часа

При температуре 800°C выход продукта составил 58% и на дифрактограмме наблюдается широкое гало и низкоинтенсивные рефлексы YAG. Присутствие аморфной фазы связано с неполным окислением органической матрицы. При температуре пиролиза 850°C выход увеличивается до 76%, интенсивность рефлексов YAG возрастает, но появляются рефлексы YAM. С повышением температуры до 900°C выход продукта возрастает до 90%, однако помимо рефлексов целевого YAG все еще сохраняются посторонние слабые рефлексы YAM. При термообработке с температурой 1000°C выход составил ~99%, формируется монофазный YAG с хорошо выраженной кристаллической структурой.

Продление времени отжига при 850°C с 3 до 5 часов позволило полностью устранить фазу YAM и получить монофазный продукт с выходом ~99% (рис. 33). Это свидетельствует о кинетическом контроле процесса кристаллизации YAG и необходимости достаточного времени для завершения твердофазных реакций и процессов рекристаллизации.

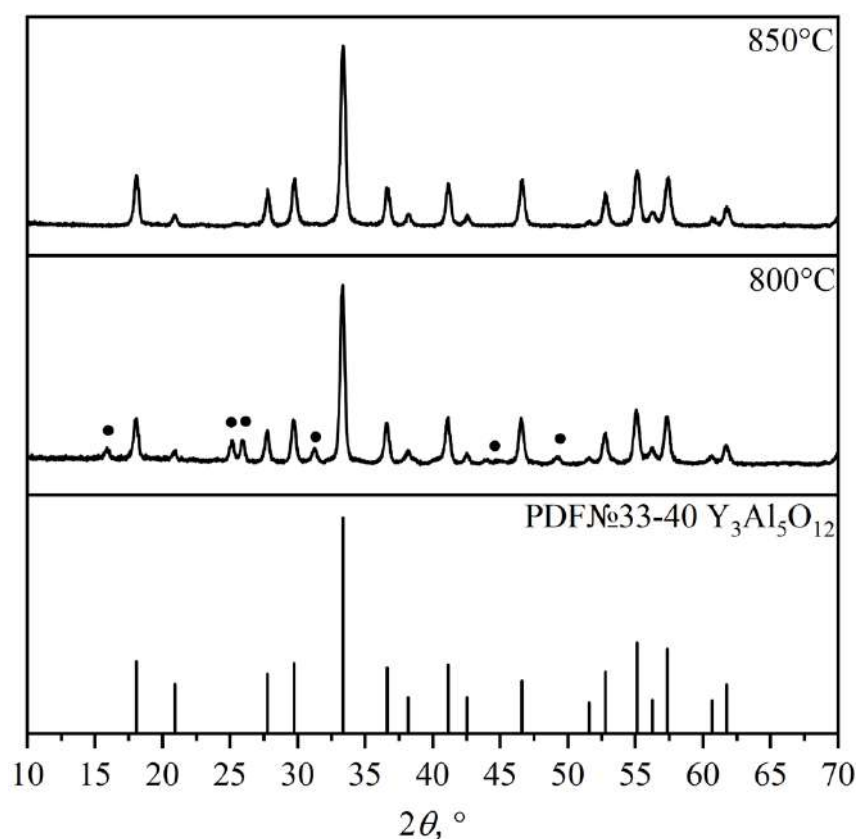


Рис. 33 – Дифрактограммы образцов YAG, полученных при различной температуре термообработки с изотермической выдержкой 5 часов

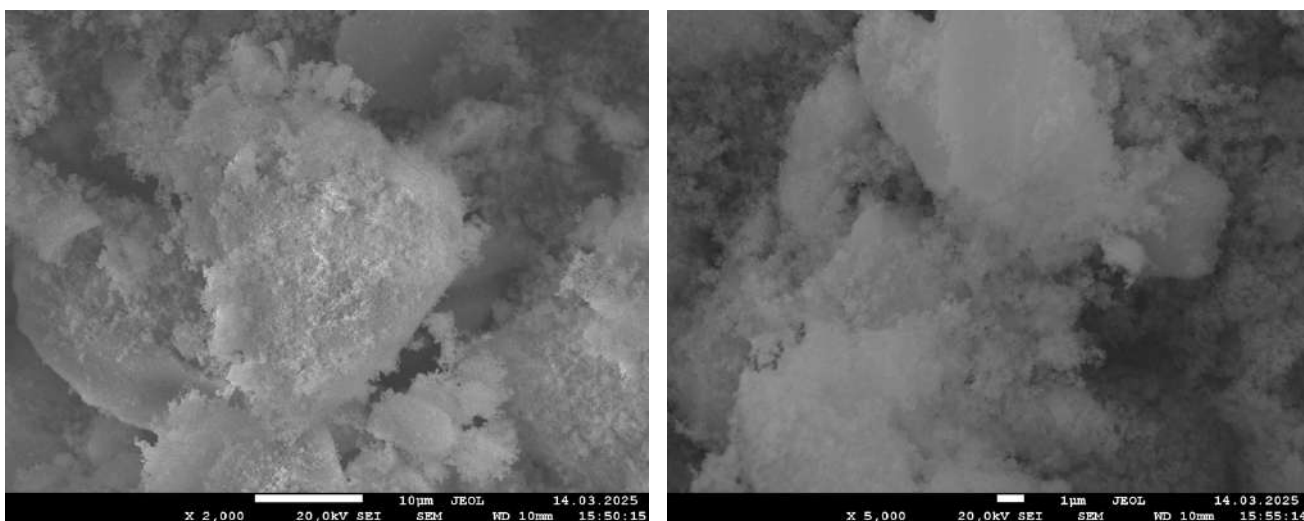
Для всех монофазных образцов была рассчитана ширина ОКР по уравнению (2.7). Полученные данные фазового анализа и выхода продукта для разных условий проведения синтеза сведены в таблицу 5.

Таблица 5

Результаты фазового анализа и выход продукта при различных условиях синтеза

| <i>Параметр, ед. изм.</i>                | <i>Значение</i> | <i>Выход продукта, %</i> | <i>Фазовый состав</i> | <i>ОКР, нм</i> |
|--|-----------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| Масса ионита, г                          | 13              | ~99                      | YAG                   | 30±2           |
|  | 12              | ~99                      | YAG                   | 34±2           |
|  | 11              | ~99                      | YAG                   | 33±2           |
|  | <b>10</b>       | <b>~99</b>               | <b>YAG</b>            | <b>33±2</b>    |
|  | 9               | 88                       | YAM+YAG               | –              |
| Время ионного обмена, мин                | 60              | ~99                      | YAG                   | 33±2           |
|  | <b>30</b>       | <b>~99</b>               | <b>YAG</b>            | <b>34±2</b>    |
|  | 15              | 75                       | YAM+YAG               | –              |
| Температура прокалки с выдержкой 3 ч, °С | <b>1000</b>     | <b>~99</b>               | <b>YAG</b>            | <b>33±2</b>    |
|  | 900             | 90                       | YAM+YAG               | –              |
|  | 850             | 76                       | YAM+YAG               | –              |
|  | 800             | 58                       | Аморфная фаза+YAG     | –              |
| Температура прокалки с выдержкой 5 ч, °С | <b>850</b>      | <b>~99</b>               | <b>YAG</b>            | <b>29±2</b>    |
|  | 800             | 87                       | YAM+YAG               | –              |

По данным СЭМ образец YAG, полученный при температуре 1000°С с изотермической выдержкой в течение 3 часов (рис. 34) состоит первичных частиц хлопьевидной формы с размером 30-50 нм, в сочетании с данными порошковой дифракции, ширина ОКР для этого образца соотносится с размером первичных частиц, следовательно большая их часть имеет монокристаллическое строение. Данные монокристаллы образуют уже поликристаллические плотные кластеры размером 2-10 мкм с достаточно развитой поверхностью.

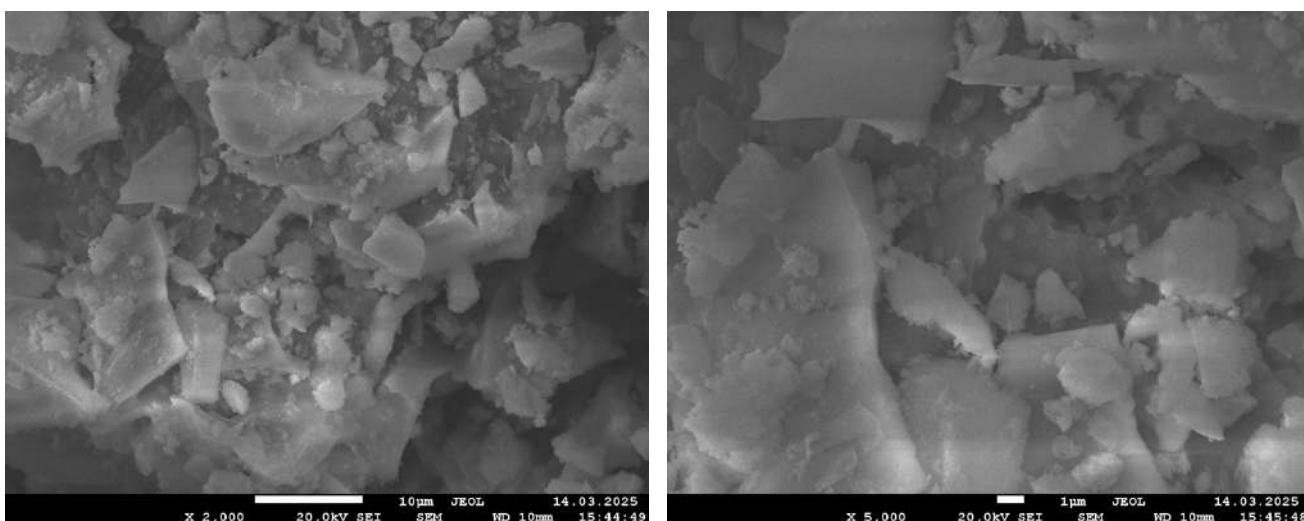


*a*

*б*

Рис. 34 – СЭМ-изображения образца YAG, полученного при 1000°C в течение 3 часов (*a* – увеличение x2000; *б* – увеличение x5000)

Первичные частицы образца YAG, полученного при 850°C со ступенчатой изотермической выдержкой в течение 5 часов (рис. 35), представляют собой частицы неправильной формы размерами 80-100 нм, в то время как ширина ОКР для них составила 29 нм, это говорит о том, что длительный отжиг приводит к умеренной агрегации монокристаллитов в более крупные, но рыхлые частицы с размерами 1-10 мкм с более гладкой поверхностью.



*a*

*б*

Рис. 35 – СЭМ-изображения образца YAG, полученного при 850°C в течение 5 часов (*a* – увеличение x2000; *б* – увеличение x5000)

Различия в морфологии объясняются различными механизмами роста частиц. При высокой температуре 1000°C преобладает механизм быстрого поверхностного диффузионного роста, приводящий к образованию мелких монокристаллических частиц сложной хлопьевидной формы с последующей их агрегацией. При более длительной обработке с относительно низкой температурой 850°C происходит объемная диффузия и перекристаллизация, что способствует формированию более крупных поликристаллов неправильной формы, имеющих острую огранку.

## ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ YAG:Eu

### 4.1 Влияние добавки европия на фазовый состав и структуру конечного продукта

Дифрактограммы образцов YAG с различным содержанием ионов трехвалентного европия ( $x = 0,05-0,5$  а.е.), синтезированного при  $1000^{\circ}\text{C}$  с изотермической выдержкой 3 часа, представлены на рис. 36.

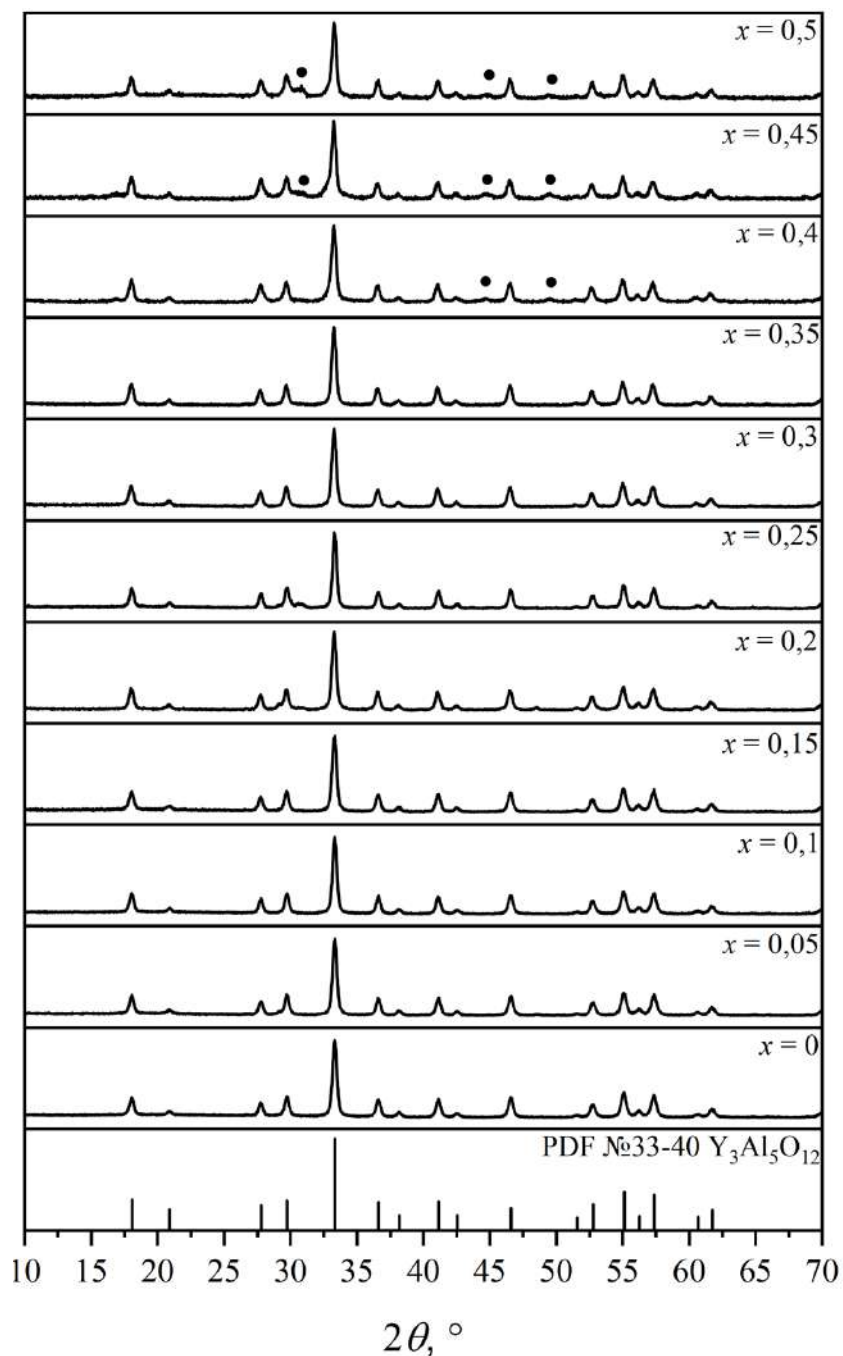
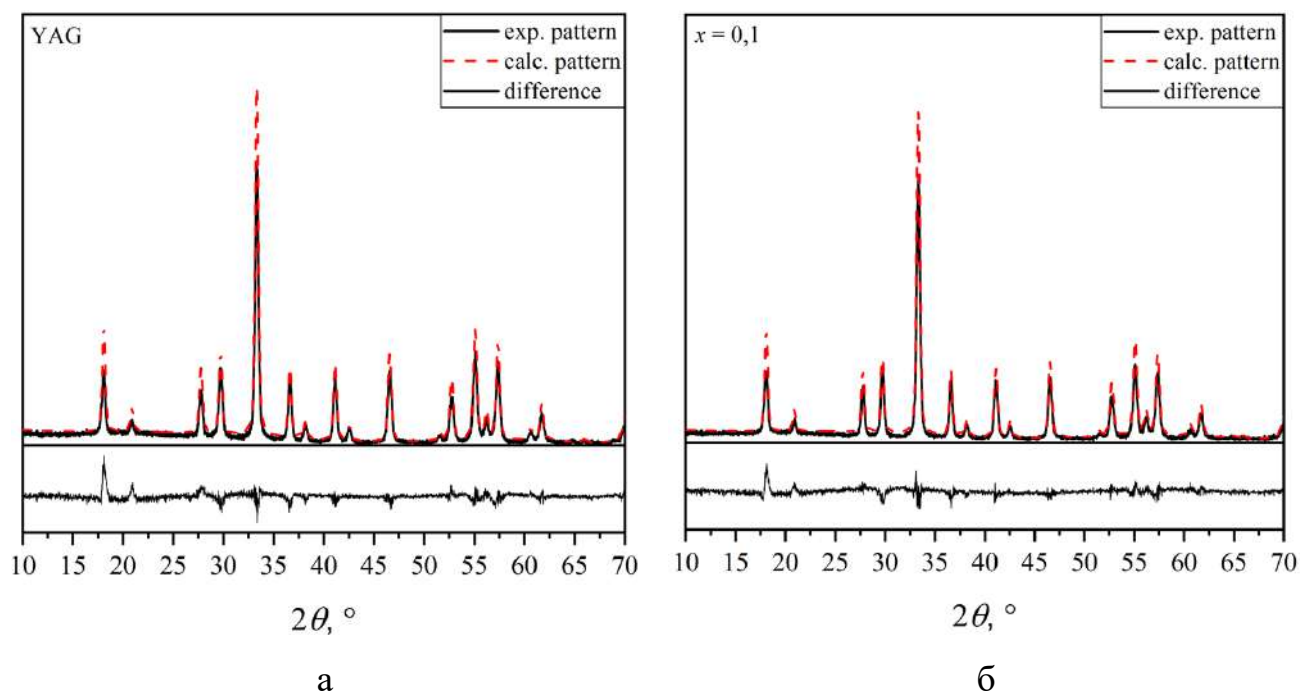
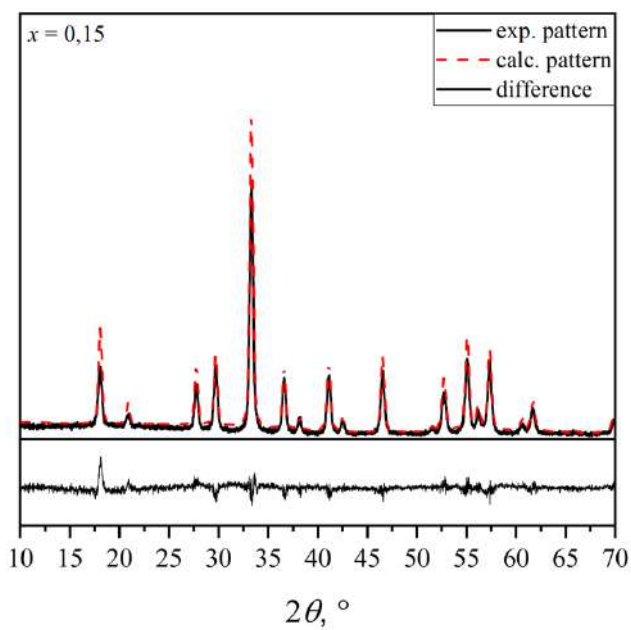


Рис. 36 – Дифрактограммы образцов YAG:xEu с различным содержанием  $\text{Eu}^{3+}$

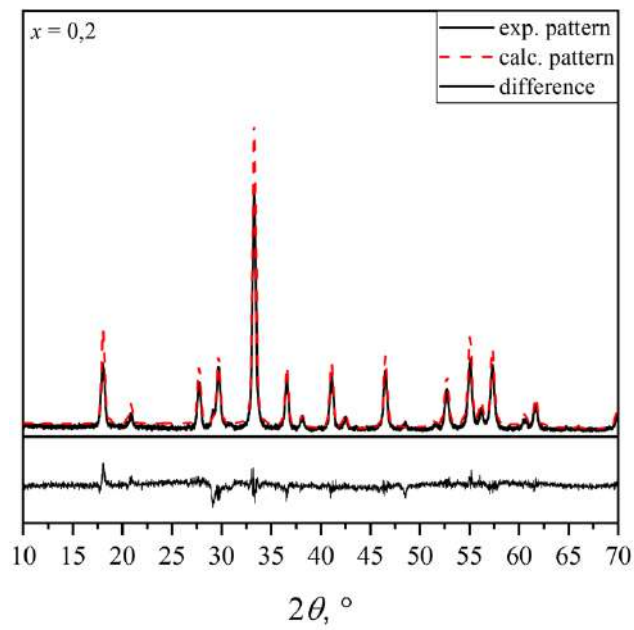
По данным рентгенофазового анализа все полученные дифрактограммы содержат набор рефлексов, соответствующих кубической фазе алюмоиттриевого граната. Это свидетельствует о формировании целевой кристаллической структуры в области малых и средних концентраций ионов европия. Однако, начиная с концентрации 0,40 а. е.  $\text{Eu}^{3+}$ , происходит существенное изменение фазового состава. На дифрактограммах, наряду с рефлексами основной фазы YAG, фиксируется появление дополнительных дифракционных максимумов, относящихся к фазе алюмината европия  $\text{EuAlO}_3$  со структурой перовскита, что однозначно свидетельствует о превышении предела растворимости ионов европия в кристаллической решетке YAG при данных условиях синтеза.

Для образцов беспримесного YAG и замещенного  $\text{YAG}:x\text{Eu}$  с  $x = 0-0,35$  а.е. проведено уточнение структуры методом Ритвельда. Результаты уточнения представлены на рис. 37 и в таблице 6.

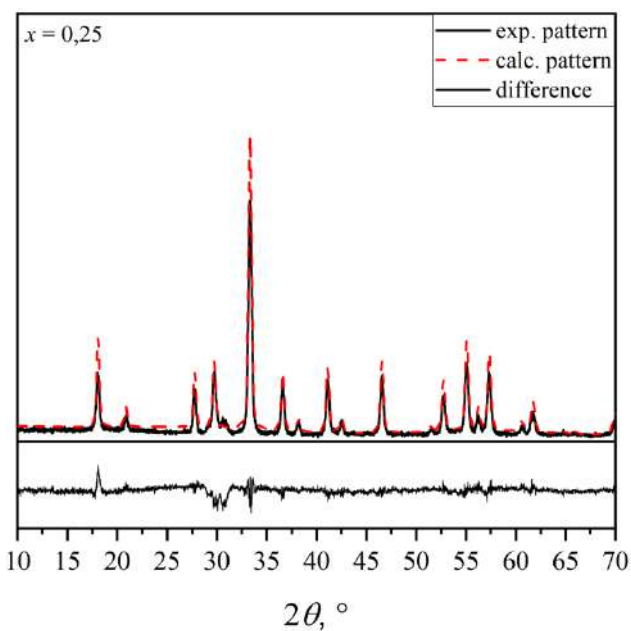




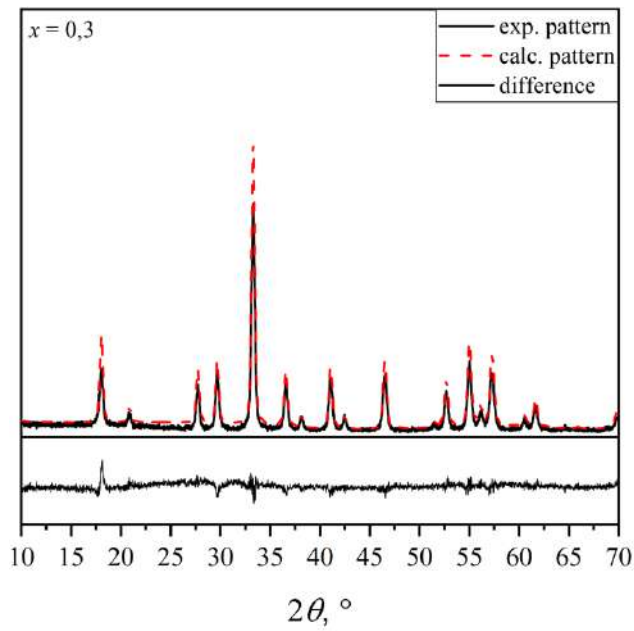
B



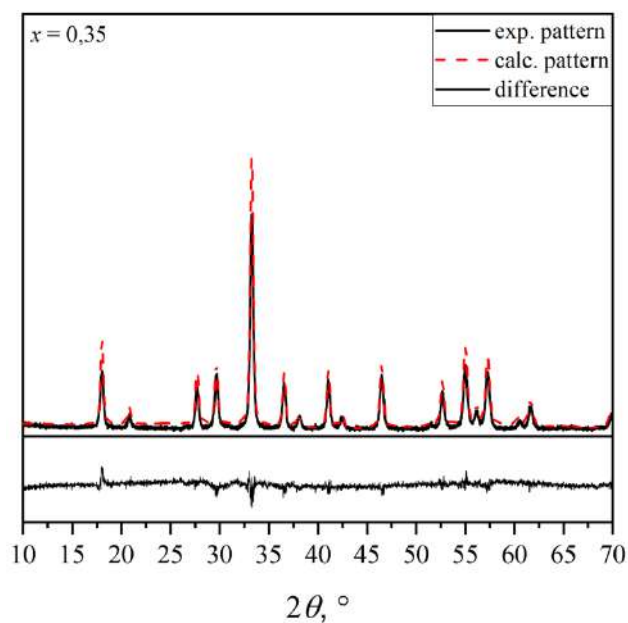
Г



Д



e



Ж

Рис. 37 – Результаты уточнения структуры методом Ритвельда для порошков беспримесного YAG, так и замещенного YAG:xEu,  $x = 0,05-0,35$

Таблица 6

Значения параметров структуры после уточнения

| Образец    | Параметр элементарной ячейки $a$ , Å | Объем элементарной ячейки $V$ , Å <sup>3</sup> | ОКР, нм | $R_p$ , % | $R_{wp}$ , % |
|------------|--------------------------------------|--|---------|-----------|--------------|
| YAG        | 12,021±0,001                         | 1737,2±0,1                                     | 28±2    | 9,5       | 13,3         |
| YAG:0,05Eu | 12,020±0,001                         | 1736,5±0,1                                     | 29±2    | 2,3       | 12,7         |
| YAG:0,1Eu  | 12,021±0,001                         | 1737,1±0,1                                     | 30±2    | 8,6       | 11,5         |
| YAG:0,15Eu | 12,024±0,001                         | 1738,5±0,1                                     | 28±2    | 8,7       | 11,5         |
| YAG:0,2Eu  | 12,027±0,001                         | 1739,7±0,1                                     | 30±2    | 9,4       | 12,9         |
| YAG:0,25Eu | 12,029±0,001                         | 1740,4±0,1                                     | 31±2    | 9,9       | 13,6         |
| YAG:0,3Eu  | 12,031±0,001                         | 1741,6±0,1                                     | 28±2    | 8,7       | 11,5         |
| YAG:0,35Eu | 12,032±0,001                         | 1741,7±0,1                                     | 30±2    | 9,0       | 11,8         |

По данным таблицы видно практически монотонное увеличение параметра и объема элементарной ячейки с ростом концентрации ионов европия. В диапазоне концентраций 0,05–0,3 а.е. параметр ячейки увеличивается линейно (рис. 38). Данная зависимость соответствует правилу Vegarda и обусловлена большим ионным радиусом  $\text{Eu}^{3+}$  1,066 Å по сравнению с ионным радиусом  $\text{Y}^{3+}$  1,019 Å, что приводит к закономерному расширению кристаллической решетки при изовалентном замещении [128].

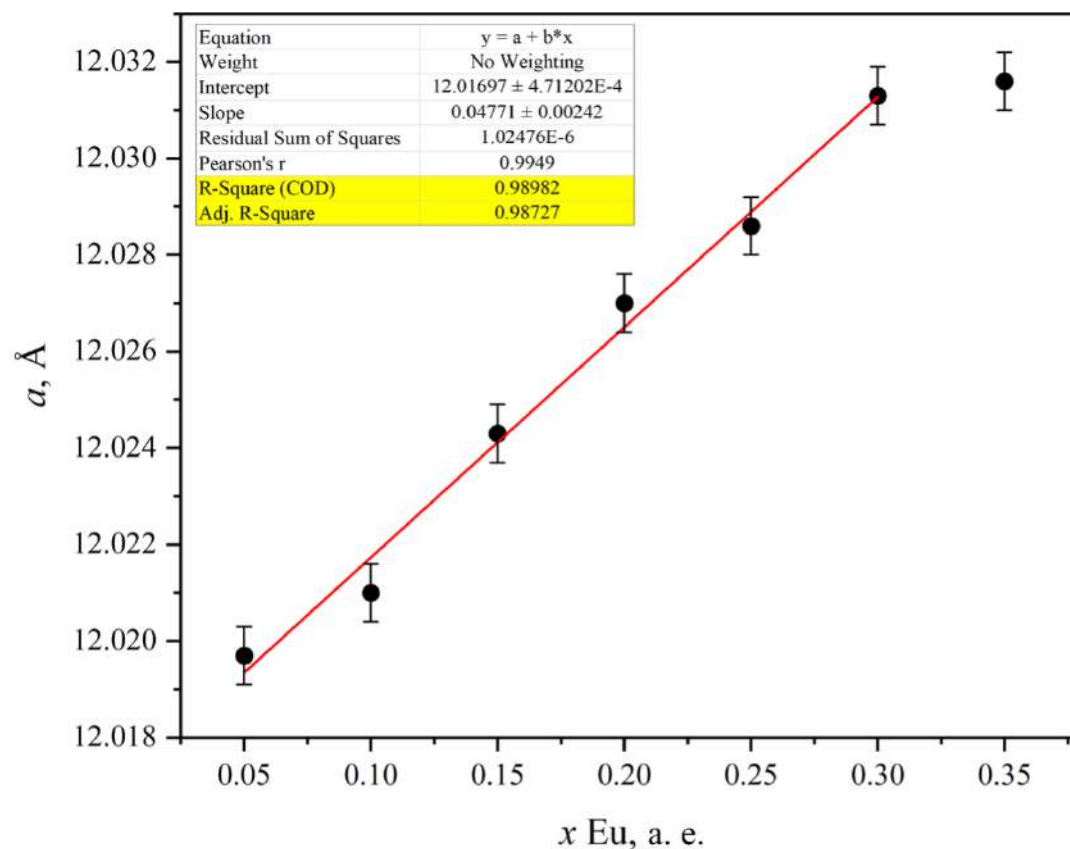


Рис. 38 – Изменение параметра элементарной ячейки  $a$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  в решетке YAG

Важно отметить, что при концентрации 0,35 а. е. увеличение параметра решетки замедляется, что является достижением предела растворимости ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в решетке YAG. Это качественное наблюдение полностью подтверждается результатами фазового анализа: начиная с концентрации иона  $\text{Eu}^{3+}$  свыше 0,35 а. е., на дифрактограммах, наряду с рефлексами основной фазы YAG, фиксируется появление дополнительных дифракционных максимумов, соответствующих фазе

алюмината европия  $\text{EuAlO}_3$ . Это свидетельствует о начале фазовой сегрегации и образовании двухфазной системы.

Значения профильного  $R_p$  и взвешенного  $R_{wp}$  факторов достоверности аппроксимации составили менее 15% для всех проведенных уточнений, что подтверждает корректность и надежность полученных структурных данных. Размер областей когерентного рассеяния для всех образцов составляет около 30 нм и не демонстрирует систематической зависимости от концентрации активатора, оставаясь в пределах погрешности метода.

## **4.2 Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов**

### **YAG:Eu**

Исследование люминесцентных свойств синтезированных порошков YAG:Eu проводилось с целью установления влияния концентрации иона-активатора на интенсивность и спектральный состав излучения, а также для получения количественной информации о локальном окружении  $\text{Eu}^{3+}$  в решетке граната. Анализ спектров возбуждения и эмиссии, расчет параметров теории Джадда-Оффельта и колориметрических характеристик позволили выявить критические концентрации, при которых происходят изменения в механизмах релаксации энергии и структурной организации активатора.

#### **4.2.1 Анализ спектров возбуждения и эмиссии**

Спектры возбуждения фотолюминесценции. На рис. 39 представлены спектры возбуждения фотолюминесценции для нанопорошков YAG с содержанием  $\text{Eu}^{3+}$  от 0,05 до 0,35 а.е., зарегистрированные при фиксированной длине волны эмиссии 590 нм, соответствующей переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

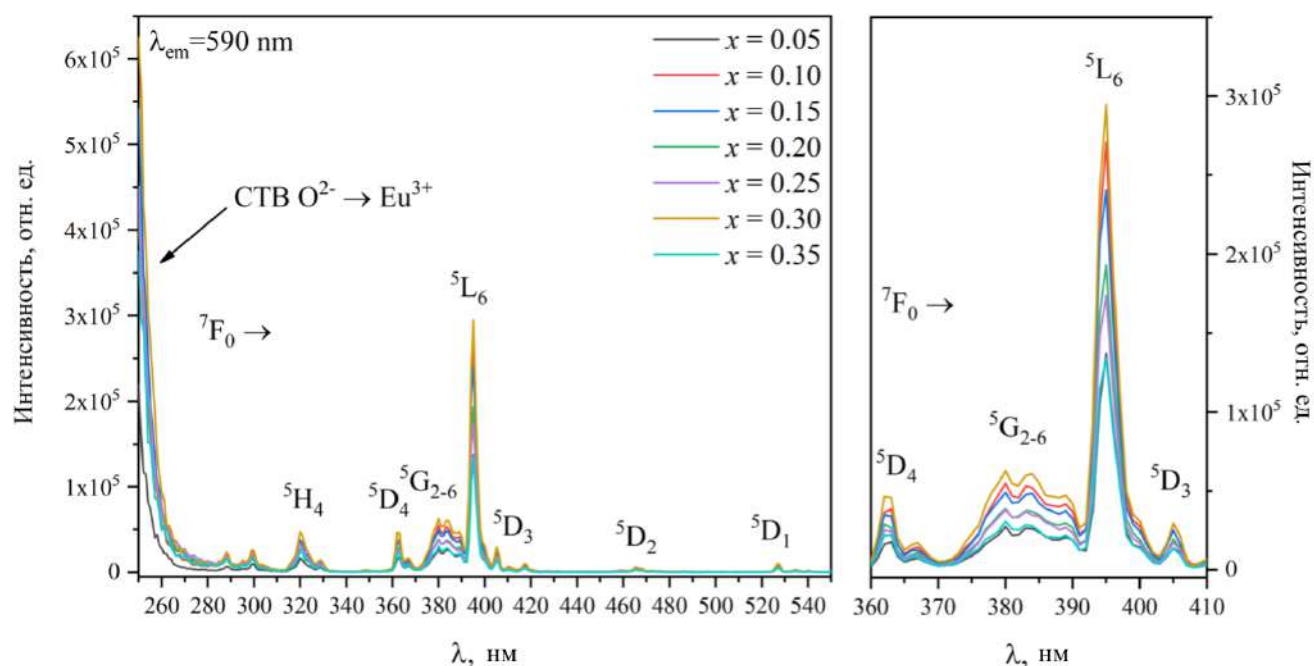


Рис. 39 – Спектры возбуждения фотолюминесценции для образцов YAG:xEu с содержанием  $x = 0,05 - 0,35$  а.е

Во всех спектрах наблюдаются характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  узкие полосы, соответствующие переходам внутри  $4f^6$ -конфигурации с основного уровня  ${}^7F_0$  на возбужденные уровни. Одной из наиболее интенсивных является полоса с максимумом при 395 нм, отвечающая переходу  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ . Этот переход часто используется для эффективного возбуждения люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в практических приложениях [129]. Также в спектрах присутствуют менее интенсивные полосы при 365, 415 и 465 нм, относящиеся к переходам  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  соответственно. Кроме того, в коротковолновой области наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом около 250 нм, которая соответствует переносу заряда с лигандов  $\text{O}^{2-}$  на ион  $\text{Eu}^{3+}$  (CTB – Charge Transfer Band). Из-за ограничений спектрального диапазона детектора эта полоса зарегистрирована не полностью.

С увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  от 0,05 до 0,30 а.е. интегральная интенсивность всех полос возбуждения возрастает, что связано с увеличением числа поглощающих центров. Однако при дальнейшем повышении содержания активатора до 0,35 а.е. наблюдается снижение интенсивности, обусловленное

началом концентрационного тушения люминесценции. Этот эффект связан с активацией безызлучательных каналов релаксации энергии, таких как миграция энергии по решетке с последующей кросс-релаксацией между соседними ионами  $\text{Eu}^{3+}$  или передача энергии на центры тушения, такие как дефекты или примеси.

На рис. 40 представлены спектры фотолюминесценции образцов  $\text{YAG:Eu}$ , полученные при возбуждении на длине волны 395 нм.

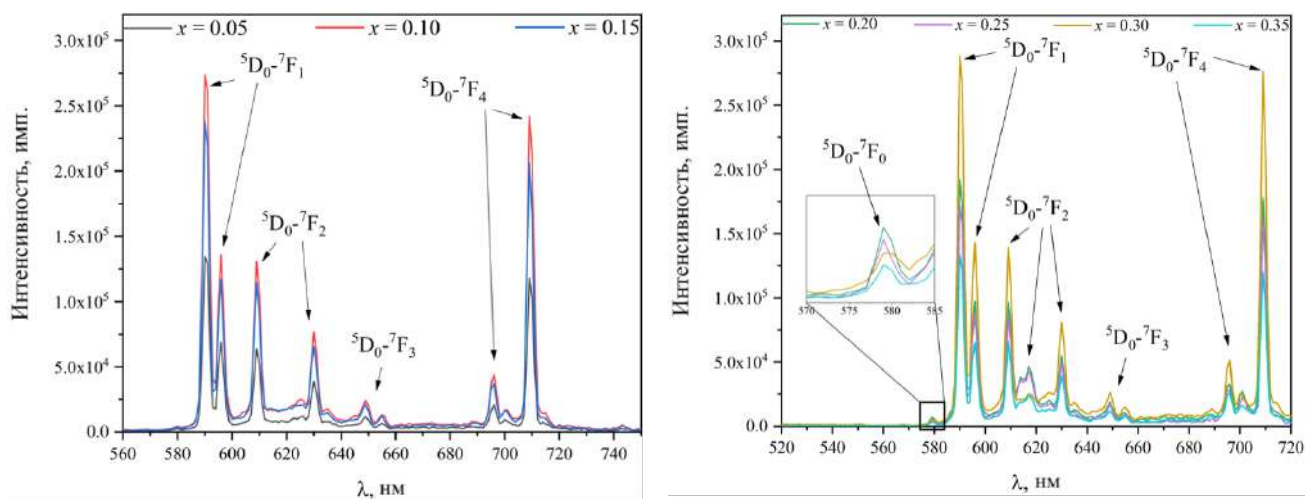


Рис. 40 – Спектры фотолюминесценции для образцов  $\text{YAG:Eu}$  при возбуждении 395 нм

Во всех спектрах наблюдается серия узких линий в оранжево-красной области, соответствующих излучательным переходам с метастабильного уровня  $^5\text{D}_0$  на подуровни основного мультиплетта  $^7\text{F}_J$ , где  $J = 0-4$ . Доминирующей является полоса магнитно-дипольного (МД) перехода  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  с максимумом около 590 нм. Наблюдаемое расщепление этой полосы на две компоненты характерно для ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , локализованных в додекаэдрических позициях иттрия с координационным числом 8 и локальной симметрией  $D_2$  в решетке  $\text{YAG}$ , и подтверждает успешное внедрение активатора в структуру граната.

Полосы электрически-дипольных (ЭД) переходов  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  в районе 610–630 нм и  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  около 710 нм соответственно имеют меньшую интенсивность по сравнению с МД – переходом. Переход  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  при 580 нм, строго запрещенный в полях высокой симметрии, для образцов с концентрацией до 0,15 а.е. проявляется очень слабо, что свидетельствует о сохранении достаточно упорядоченного

локального окружения. При более высоких концентрациях его интенсивность несколько возрастает, указывая на появление ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях с пониженной симметрией. Обращает на себя внимание аномально высокая интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , что обусловлено специфической геометрией координационного полиэдра  $\text{EuO}_8$  в структуре граната, представляющего собой искаженную квадратную антипризму (рис. 41) [130].

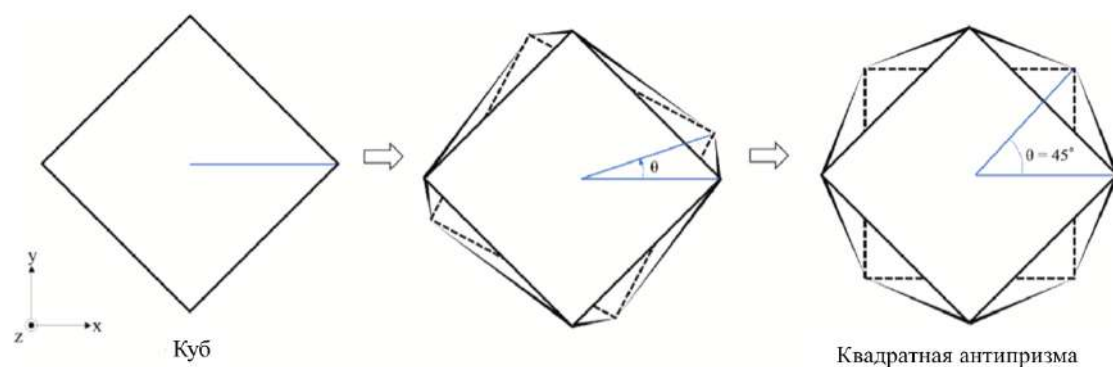


Рис. 41 – Искажение геометрии координационного полиэдра  $\text{EuO}_8$

Возбуждение через СТВ-полосу приводит к качественно иным закономерностям в поведении спектров эмиссии (рис. 42).

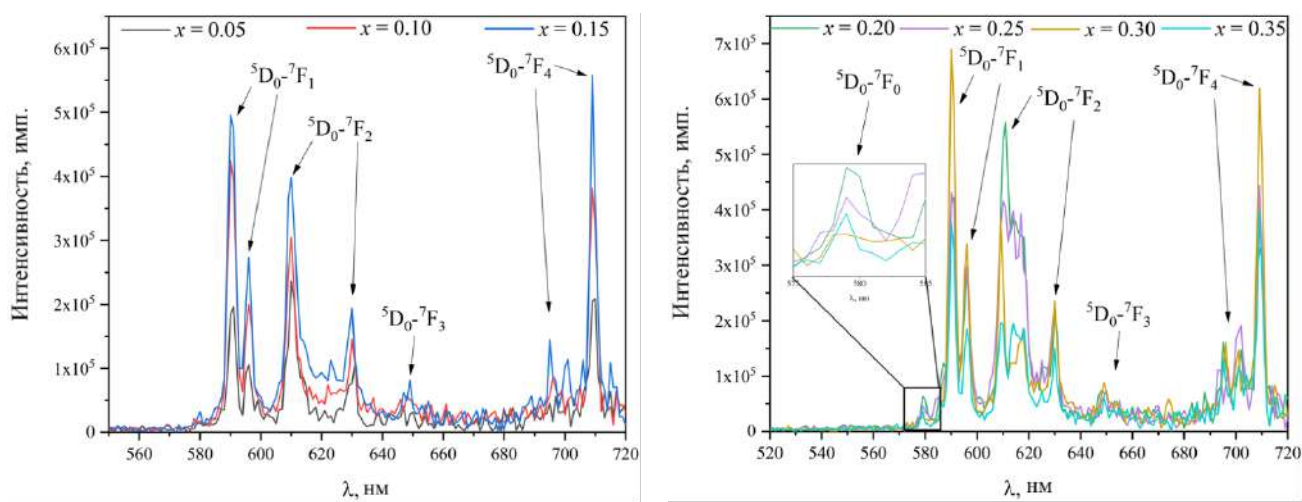


Рис. 42 – Спектры фотолюминесценции для образцов YAG:Eu при возбуждении 250 нм

Абсолютная интенсивность всех полос в этом случае выше, чем при прямом возбуждении, однако относительный вклад различных переходов изменяется. В частности, интенсивность перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  становится ниже по сравнению с

возбуждением 395 нм. Это связано с конкурирующими процессами кросс-релаксации, происходящими во время переноса заряда от кислорода к европию, что приводит к менее эффективному заселению уровня  $^5D_0$ .

На рис. 43 представлены зависимости нормированной интегральной интенсивности МД-перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и ЭД-перехода  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  для двух каналов возбуждения.

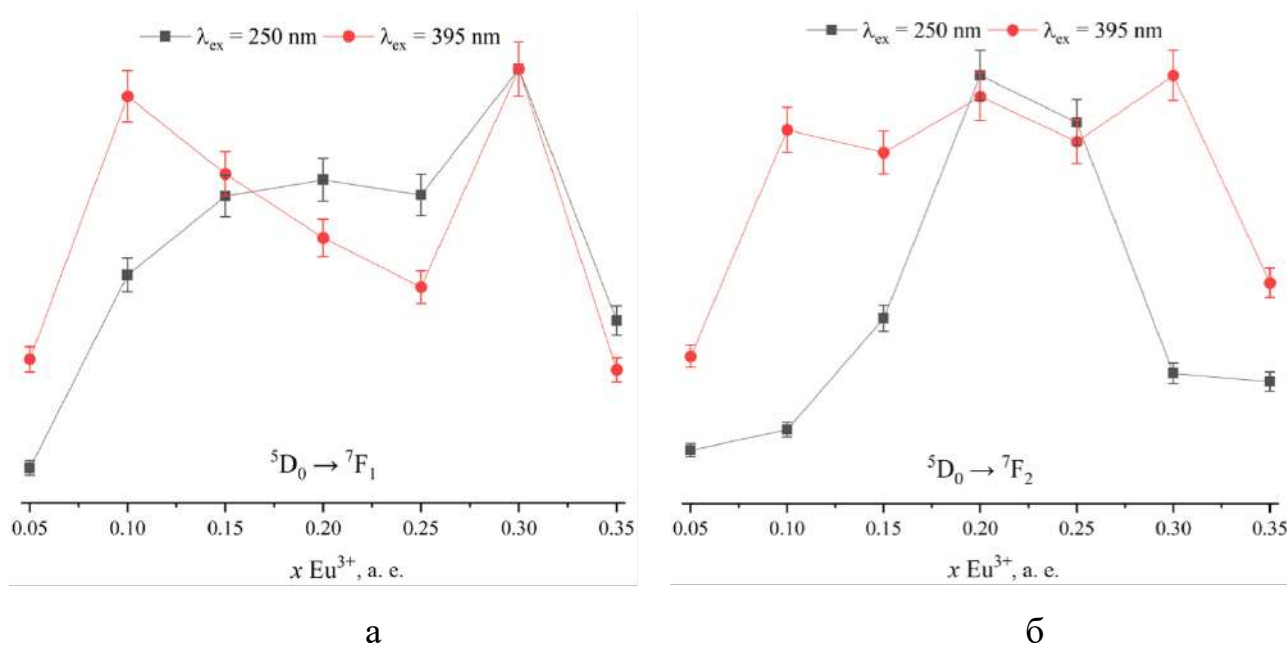


Рис. 43 – Зависимость нормированных интегральных интенсивностей переходов с уровня  $^5D_0$  на  $^7F_1$  (а) и  $^7F_2$  (б) уровни при различных каналах возбуждения от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$

Видно, что для малых концентраций до 0,15 а.е. прямое возбуждение более эффективно. При возбуждении через СТВ-полосу энергия мигрирует по решетке, и при низком содержании активатора велика вероятность ее потерь на дефектах и центрах тушения, не связанных с  $\text{Eu}^{3+}$ . В области средних концентраций 0,15–0,25 а.е. эффективность возбуждения через СТВ-полосу резко возрастает и при  $x = 0,20$  а.е. достигает максимума для ЭД-перехода. Это можно объяснить сокращением средних расстояний между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , что облегчает миграцию энергии и ее захват активатором. При дальнейшем увеличении концентрации до 0,30–0,35 а.е. интенсивность при возбуждении через СТВ-полосу падает быстрее, чем при прямом возбуждении, что указывает на включение дополнительных каналов

безызлучательной релаксации, связанных с образованием кластеров  $\text{Eu}^{3+}$  внутри структуры YAG.

Для количественной оценки изменения локальной симметрии окружения  $\text{Eu}^{3+}$  традиционно используется параметр асимметрии R, определяемый как отношение интегральных интенсивностей ЭД и МД переходов (см. п. 1.2.1). Значения R для исследованных образцов в зависимости от концентрации и канала возбуждения приведены на рис. 44.

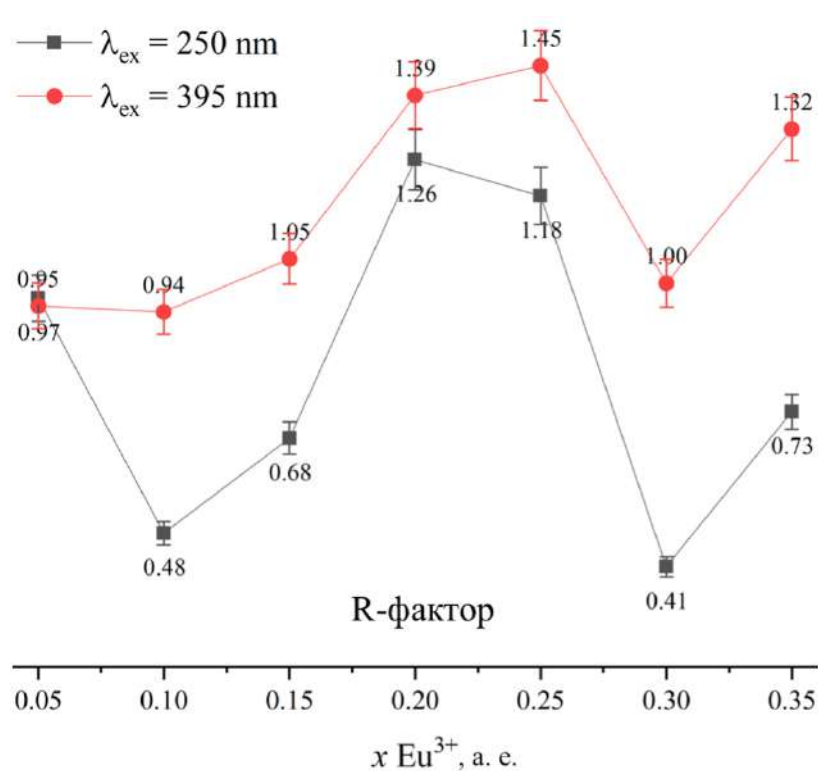


Рис. 44 – Зависимость параметра R от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  при различных каналах возбуждения

При возбуждении 395 нм параметр R остается в пределах 0,9–1,4 во всем диапазоне концентраций, что типично для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в нецентросимметричных позициях решетки YAG [131]. Небольшое снижение R при  $x = 0,30$  а.е. может свидетельствовать о начале изменения локального окружения, однако в целом можно говорить об относительной стабильности параметра при прямом возбуждении. Напротив, при возбуждении через СТВ–полосу параметр R ведет себя немонотонно: при малых концентрациях он снижается, затем резко возрастает,

достигая максимума при  $x = 0,20$  а.е., после чего при  $x = 0,30$  а.е. наблюдается более резкое падение, чем в случае прямого возбуждения. Такое поведение указывает на то, что энергия, мигрирующая по решетке, чувствительна к наличию областей с искаженной локальной симметрией, в частности, кластеров, где соотношение ЭД– и МД–переходов изменяется из-за преобладания безызлучательных процессов.

#### 4.2.2 Параметры Джадда-Оффельта

Теория Джадда-Оффельта позволяет количественно описать влияние кристаллического поля на вероятности электронных переходов в ионах редкоземельных элементов. Для иона  $\text{Eu}^{3+}$ , люминесценция которого происходит с уровня  ${}^5D_0$ , параметры  $\Omega_2$  и  $\Omega_4$  могут быть рассчитаны из спектров эмиссии. Методика расчета подробно изложена в п. 2.7.1.

Используя интегральные интенсивности переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , а также приняв за эталон интенсивность МД–перехода  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , вероятность которого слабо зависит от окружения и может быть рассчитана теоретически, были определены параметры  $\Omega_2$  и  $\Omega_4$ . На их основе вычислены полная вероятность излучательных переходов  $A_t$ , излучательное время жизни  $\tau_{\text{rad}}$  и коэффициенты ветвления  $\beta_j$  для каждого перехода. Результаты расчетов сведены в табл. 7.

Таблица 7

Параметры Джадда-Оффельта и излучательные характеристики образцов  $\text{YAG:Eu}$

| № | $x \text{Eu}^{3+}$ | <i>J-O</i>                              |   | <i>Переходы</i>               |              |                               |              |                               |              | $\tau_{\text{rad}}$ , мс |
|---|--------------------|---|---|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------------------------|
|   |                    | <i>параметры</i>                        |   | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ |              | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ |              | ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ |              |                          |
|   |                    | $\Omega_2 \times 10^{-20}, \text{см}^2$ | $\Omega_4 \times 10^{-20}, \text{см}^2$ | $A_t, \text{с}^{-1}$          | $\beta, \%$  | $A_t, \text{с}^{-1}$          | $\beta, \%$  | $A_t, \text{с}^{-1}$          | $\beta, \%$  |                          |
| 1 | 0.05               | 1,30                                    | 2,74                                    | 49,45                         | 38,55        | 40,24                         | 31,38        | 38,54                         | 30,06        | 7,80                     |
| 2 | 0.10               | 1,32                                    | 2,79                                    | 49,45                         | 38,20        | 40,83                         | 31,55        | 39,15                         | 30,25        | 7,73                     |
| 3 | 0.15               | 1,40                                    | 2,76                                    | 49,45                         | 37,66        | 43,08                         | 32,82        | 38,76                         | 29,52        | 7,62                     |
| 4 | <b>0.20</b>        | <b>1,75</b>                             | <b>3,24</b>                             | <b>49,45</b>                  | <b>33,22</b> | <b>53,87</b>                  | <b>36,19</b> | <b>45,53</b>                  | <b>30,59</b> | <b>6,72</b>              |
| 5 | <b>0.25</b>        | <b>1,74</b>                             | <b>3,09</b>                             | <b>49,45</b>                  | <b>33,37</b> | <b>55,29</b>                  | <b>37,31</b> | <b>43,45</b>                  | <b>29,32</b> | <b>6,75</b>              |
| 6 | 0.30               | 1,40                                    | 3,14                                    | 49,45                         | 36,14        | 43,17                         | 31,56        | 44,18                         | 32,30        | 7,31                     |
| 7 | 0.35               | 1,64                                    | 3,40                                    | 49,45                         | 33,46        | 50,61                         | 34,24        | 47,73                         | 32,30        | 6,77                     |

Полученные значения параметров хорошо согласуются с литературными данными для порошков YAG:Eu [132]. Параметр  $\Omega_2$  наиболее чувствителен к изменению локального окружения: он возрастает при увеличении ковалентности связи Eu–O и искажении координационного полиэдра. В области низких концентраций  $x = 0,05–0,15$  а.е.  $\Omega_2$  остается практически постоянным, что характерно для изолированных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в регулярных позициях решетки YAG. При увеличении концентрации до  $x = 0,20–0,25$  а.е. наблюдается резкий рост  $\Omega_2$ , сопровождающийся уменьшением радиационного времени жизни. Это свидетельствует о значительном усилении ковалентности и искажении локальной симметрии, вызванном, вероятно, началом образования кластеров ионов активатора. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Eu}^{3+}$  до  $x = 0,30$  а.е. параметр  $\Omega_2$  резко снижается, а при  $x = 0,35$  а.е. вновь возрастает. Такое немонотонное поведение не может быть объяснено простым статистическим искажением решетки и указывает на качественную перестройку ближнего порядка. Вероятно, при  $x = 0,30$  в системе происходит формирование плотных кластеров  $\text{Eu}^{3+}$ , внутри которых локальное окружение активатора существенно отличается от окружения в изолированных позициях. При этом часть ионов оказывается в центрах с пониженной ковалентностью, что приводит к усредненному снижению  $\Omega_2$ . При  $x = 0,35$ , по-видимому, кластеризация растет, и доля ионов в искаженном окружении возрастает, что вновь повышает значение  $\Omega_2$ .

Параметр  $\Omega_4$ , отражающий в большей степени свойства дальнего порядка, также возрастает с увеличением концентрации, достигая максимума при  $x = 0,35$ . Это может быть связано с общим увеличением дефектности структуры и микронапряжений при введении большого количества активатора. Излучательное время жизни  $\tau_{\text{rad}}$  для всех образцов лежит в диапазоне 6,7–7,9 мс. Уменьшение  $\tau_{\text{rad}}$  при  $x = 0,20$  и  $0,35$  а.е. коррелирует с ростом  $\Omega_2$  и указывает на увеличение вероятности излучательных переходов и, соответственно, сокращение времени жизни в более ковалентном и искаженном окружении. Коэффициенты ветвления показывают, что основной вклад в излучательную релаксацию вносит переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Доля перехода  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  максимальна при низких концентрациях и

снижается при  $x = 0,20-0,25$  а.е., что согласуется с поведением параметра  $\Omega_2$ . Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , напротив, усиливается при высоких концентрациях.

### 4.2.3 Оценка изменения локальной симметрии $\text{Eu}^{3+}$ по спектральным данным

Комплексный анализ спектральных данных и параметров Джадда-Оффельта позволяет сделать выводы об эволюции локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с ростом их концентрации.

На начальном этапе  $x \leq 0,15$  а.е. активатор равномерно распределяется по додекаэдрическим позициям решетки YAG. Ионы изолированы друг от друга, их окружение характеризуется стабильной нецентросимметричной симметрией  $D_2$ , что подтверждается низкими и постоянными значениями  $\Omega_2$  и R-фактора, а также максимальным излучательным временем жизни.

В интервале концентраций  $x = 0,20-0,25$  а.е. начинают проявляться эффекты, связанные с уменьшением средних расстояний между ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Параметр  $\Omega_2$  резко возрастает, что указывает на усиление ковалентности и искажения локальной симметрии. Это может быть вызвано образованием пар или небольших кластеров ионов активатора, в которых происходит перекрытие электронных оболочек и изменение кристаллического поля. Возбуждение через СТВ-полосу становится более эффективным благодаря облегченной миграции энергии к активатору, что приводит к максимуму интенсивности ЭД-перехода при  $x = 0,20$  а.е.

Критической является концентрация  $x = 0,30$  а.е. При ее достижении наблюдается резкое изменение всех параметров, а именно снижение  $\Omega_2$  и R-фактора, особенно при возбуждении через СТВ-полосу, уменьшение интенсивности люминесценции, немонотонное поведение времени жизни. Эти факты свидетельствуют о перестройке системы – образовании устойчивых кластеров ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Внутри таких кластеров ионы находятся в сильно искаженном окружении, что способствует безызлучательной релаксации энергии за счет кросс-релаксации и миграции к центрам тушения. Кластеры выступают в роли ловушек для энергии, возбуждаемой через СТВ-полосу, что объясняет более

резкое падение интенсивности при этом канале возбуждения. Прямое возбуждение продолжает зондировать в основном изолированные ионы, доля которых уменьшается, но все еще достаточна для регистрации люминесценции. При  $x = 0,35$  а.е. процесс кластеризации усиливается, что проявляется в росте  $\Omega_2$  и дальнейшем падении интенсивности. Появление на дифрактограммах рефлексов фазы  $\text{EuAlO}_3$  (см. п. 4.1) подтверждает, что при превышении предела растворимости, который находится в пределах  $x = 0,35\text{--}0,40$  а.е. кластеризация переходит в выделение отдельной кристаллической фазы.

#### **4.2.4 Кинетика затухания и квантовый выход люминесценции**

Дополнительную информацию о характере релаксационных процессов и локальном окружении ионов  $\text{Eu}^{3+}$  дает анализ кинетики затухания люминесценции. Измерения проводились при комнатной температуре для всех образцов  $\text{YAG:Eu}$  с фиксацией длины волны эмиссии 590 нм, соответствующей переходу  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  после импульсного возбуждения на длине волны 395 нм  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ . Полученные кривые затухания (рис. 45) демонстрируют немонотонное поведение и не могут быть описаны одноэкспоненциальной зависимостью, что свидетельствует о наличии нескольких типов люминесцентных центров или каналов релаксации возбужденного состояния [39, 45].

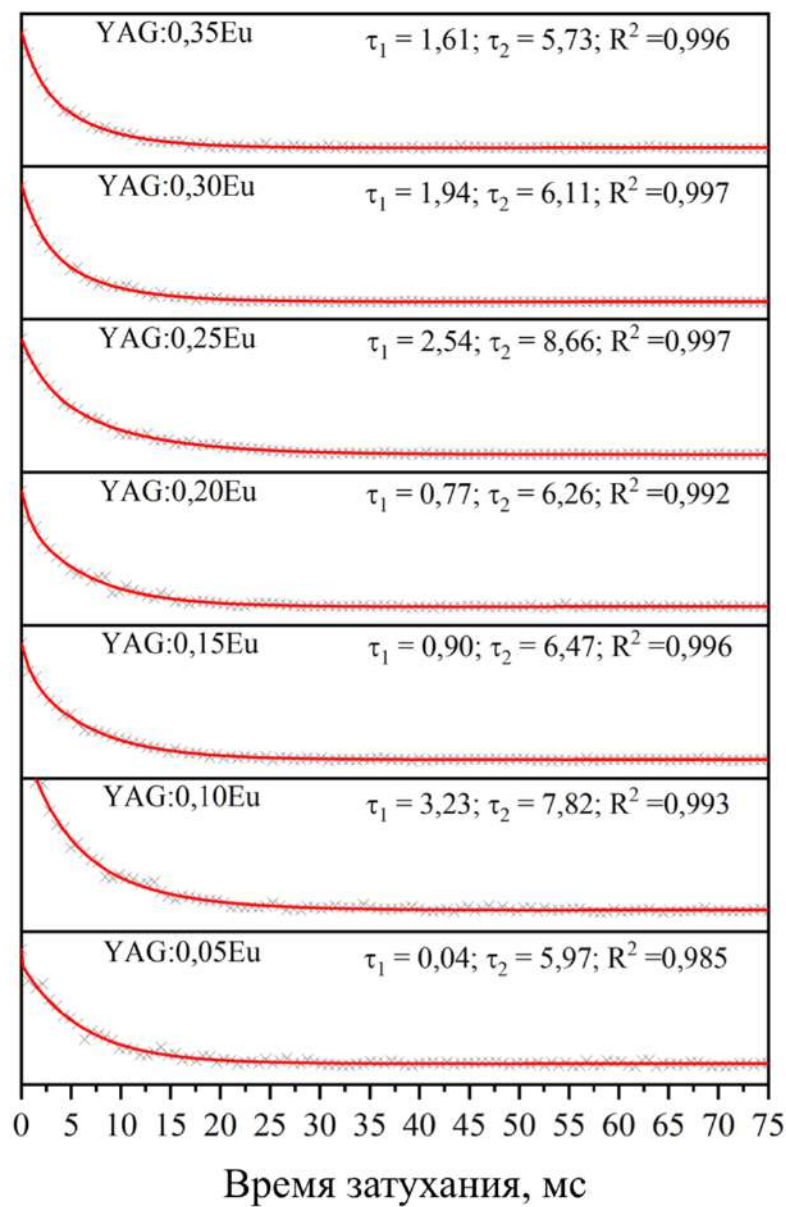


Рис. 45 – Кривые затухания фотолуминесценции порошков YAG:Eu при прямом импульсном возбуждении 395 нм

Аппроксимация экспериментальных кривых методом наименьших квадратов показала, что все они с высокой точностью описываются двухэкспоненциальной функцией вида [45]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4.1)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – характерные времена затухания быстрой и медленной компонент соответственно, а  $A_1$  и  $A_2$  – их амплитуды. Результаты аппроксимации представлены в табл. 8.

Параметры кинетики затухания фотолюминесценции YAG:Eu

| $x \text{ Eu, a.e.}$ | $\tau_1, \text{ мс}$ | $\tau_2, \text{ мс}$ | $A_1/(A_1+A_2), \%$ |
|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| 0,05                 | 0,04                 | 5,97                 | 12                  |
| 0,1                  | 3,23                 | 7,82                 | 45                  |
| 0,15                 | 0,9                  | 6,47                 | 38                  |
| 0,2                  | 0,77                 | 6,26                 | 41                  |
| 0,25                 | 2,54                 | 8,66                 | 52                  |
| 0,3                  | 1,94                 | 6,11                 | 49                  |
| 0,35                 | 1,61                 | 5,73                 | 53                  |

Наличие двух компонент затухания типично для нанокристаллических люминофоров и может быть обусловлено несколькими причинами: существованием ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в двух различных типах локального окружения, передачей энергии между ионами, а также влиянием дефектов кристаллической решетки. В контексте полученных ранее данных наиболее вероятным объяснением является сосуществование изолированных ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в регулярных позициях решетки YAG и ионов, входящих в состав кластеров или находящихся в искаженном окружении.

При низкой концентрации  $x = 0,05$  доминирует медленная компонента, характерная для изолированных ионов с относительно симметричным окружением [45, 133]. Быстрая компонента имеет очень малую амплитуду и может быть связана с незначительной долей дефектных центров или поверхностных ионов. С увеличением содержания  $\text{Eu}^{3+}$  до  $x = 0,10$  а.е. наблюдается резкое возрастание  $\tau_1$  увеличение его вклада до 45%, что указывает на появление новой категории центров с несколько искаженным, но все еще достаточно упорядоченным окружением. При дальнейшем росте концентрации до  $x = 0,20$ – $0,25$  быстрая компонента снижается, однако ее относительный вклад колеблется около 40–50%. Это согласуется с выводами о начале кластеризации в этом диапазоне, полученными из анализа параметров Джадда-Оффельта, и значения R-фактора.

Наиболее информативным является поведение времен жизни при критической концентрации  $x = 0,30$  а.е. Здесь  $\tau_1$  составляет 1,94 мс,  $\tau_2 = 6,11$  мс, а

вклады компонент примерно равны. При  $x = 0,35$  оба времени жизни несколько сокращаются, а доля быстрой компоненты возрастает до 53%, что указывает на увеличение числа ионов в кластерах и усиление безызлучательных процессов.

Дополнительным подтверждением предложенной интерпретации служат результаты измерения абсолютного квантового выхода фотолюминесценции (PLQY) для исследуемых образцов (рис. 46). Значения PLQY демонстрируют немонотонную зависимость от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$ , коррелирующую с изменением параметров кинетики и спектральных характеристик.

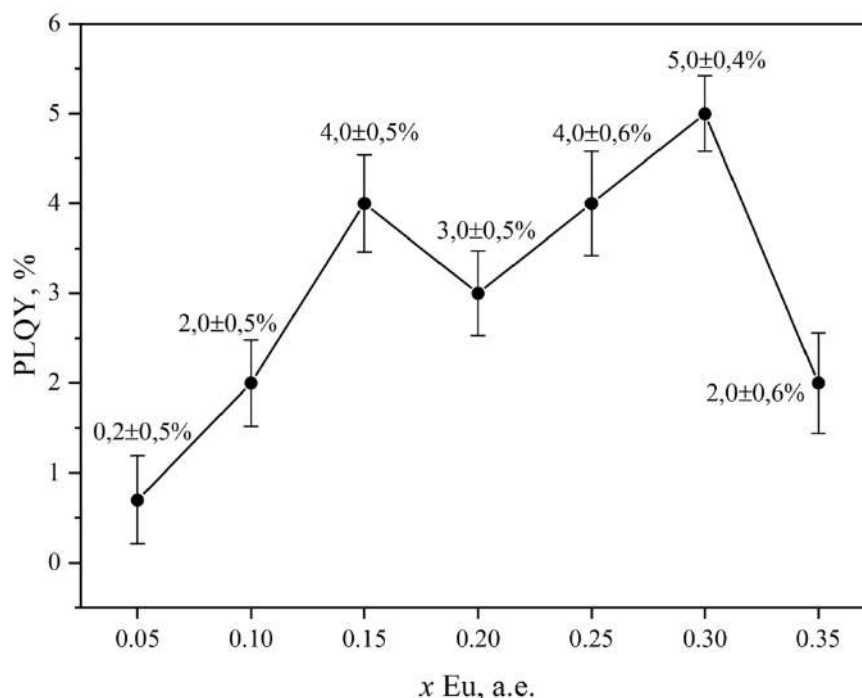


Рис. 46 – Зависимость квантового выхода фотолюминесценции от концентрации  $\text{Eu}^{3+}$

При концентрации  $x = 0,05$  квантовый выход составляет всего 0,7%, что обусловлено малым количеством поглощающих центров. Увеличение содержания  $\text{Eu}^{3+}$  до  $x = 0,15$  сопровождается ростом PLQY до 4,0% благодаря возрастанию числа излучающих ионов. Небольшое снижение квантового выхода при  $x = 0,20$  совпадает с областью, где параметр  $\Omega_2$  резко возрастает, а в спектрах возбуждения через СТВ–полосу наблюдается максимум интенсивности ЭД–перехода (рис. 44). Это позволяет связать данное падение с началом кластеризации, а именно образованием пар и малых кластеров ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , которые создают дополнительные каналы безызлучательной релаксации, временно снижая общую эффективность

люминесценции. Дальнейшее повышение концентрации до  $x = 0,25-0,30$  приводит к новому росту PLQY, достигающему максимума  $5,0 \pm 0,4\%$  при  $x = 0,30$  а.е. Такое поведение можно объяснить тем, что при этих концентрациях, несмотря на продолжающуюся кластеризацию, средние расстояния между ионами становятся оптимальными для эффективной миграции энергии к излучающим центрам, и вклад безызлучательных потерь еще не является доминирующим. Резкое падение квантового выхода до  $2,0\%$  при  $x = 0,35$  а.е. однозначно указывает на включение эффективных механизмов концентрационного тушения, связанных с образованием плотных кластеров и при повышении концентрации – выделением примесной фазы  $\text{EuAlO}_3$ .

Сравнение экспериментальных времен жизни с излучательным временем  $\tau_{\text{rad}}$ , рассчитанным по теории Джадда-Оффельта (табл. 7), позволяет оценить внутренний квантовый выход (1.6), где  $\tau_{\text{exp}}$  – среднее время жизни, определяемое как:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}, \quad (4.2)$$

где  $A_{1,2}$  – величина вклада быстрой и медленной компонент соответственно.

Значения среднего времени жизни и внутреннего квантового выхода представлены в табл. 9.

Таблица 9

Значения экспериментального среднего времени жизни и внутреннего квантового выхода для порошков  $\text{YAG:Eu}$

| $x \text{ Eu, a.e.}$ | $\tau_{\text{exp, мс}}$ | $\eta$ |
|----------------------|-------------------------|--------|
| 0,05                 | 5,95                    | 0,76   |
| 0,10                 | 6,81                    | 0,88   |
| 0,15                 | 6,26                    | 0,82   |
| 0,20                 | 4,79                    | 0,71   |
| 0,25                 | 6,54                    | 0,97   |
| 0,30                 | 5,33                    | 0,73   |
| 0,35                 | 5,23                    | 0,77   |

Из полученных данных видно, что значения внутреннего квантового выхода и PLQY сильно различаются. Такое расхождение объясняется тем, что рассчитанное  $\tau_{\text{rad}}$  соответствует чисто излучательному затуханию в идеальной решетке, тогда как в реальном нанокристаллическом материале значительная часть возбуждений теряется на дефектах и поверхностных состояниях еще до того, как достигнет ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Тем не менее, относительное изменение  $\eta$  с концентрацией качественно согласуется с поведением PLQY.

#### 4.2.5 Цветовые характеристики эмиссии порошков YAG:Eu

Для оценки перспективности полученных люминофоров для практического применения были рассчитаны их колориметрические характеристики: координаты цветности в системе CIE 1931, коррелированная цветовая температура (CCT), чистота цвета (CP), а также координаты в равноконтрастном пространстве CIE Lab. Расчет проводился по спектрам эмиссии, зарегистрированным при возбуждении 395 нм, с использованием стандартных методик (см. раздел 2.7.2). Результаты представлены в табл. 10 и на рис. 47 и 48.

Таблица 10

Цветовые характеристики порошков YAG:Eu

| №        | $x \text{Eu}^{3+}$ | $x$          | $y$          | $L$        | $a$           | $b$          | CCT, K      | CP, %       |
|----------|--------------------|--------------|--------------|------------|---------------|--------------|-------------|-------------|
| 1        | 0,05               | 0,537        | 0,361        | 100        | 80,96         | 15,10        | 1718        | 57,4        |
| 2        | 0,10               | 0,556        | 0,359        | 100        | 89,83         | 10,71        | 1720        | 62,7        |
| 3        | 0,15               | 0,572        | 0,365        | 100        | 92,63         | 18,42        | 1737        | 65,9        |
| <b>4</b> | <b>0,20</b>        | <b>0,605</b> | <b>0,367</b> | <b>100</b> | <b>104,33</b> | <b>20,44</b> | <b>1855</b> | <b>74,1</b> |
| 5        | 0,25               | 0,593        | 0,354        | 100        | 101,05        | 11,71        | 1901        | 71,2        |
| 6        | 0,30               | 0,583        | 0,363        | 100        | 96,25         | 18,84        | 1783        | 68,3        |
| 7        | 0,35               | 0,567        | 0,344        | 100        | 92,39         | 4,71         | 1841        | 65,6        |

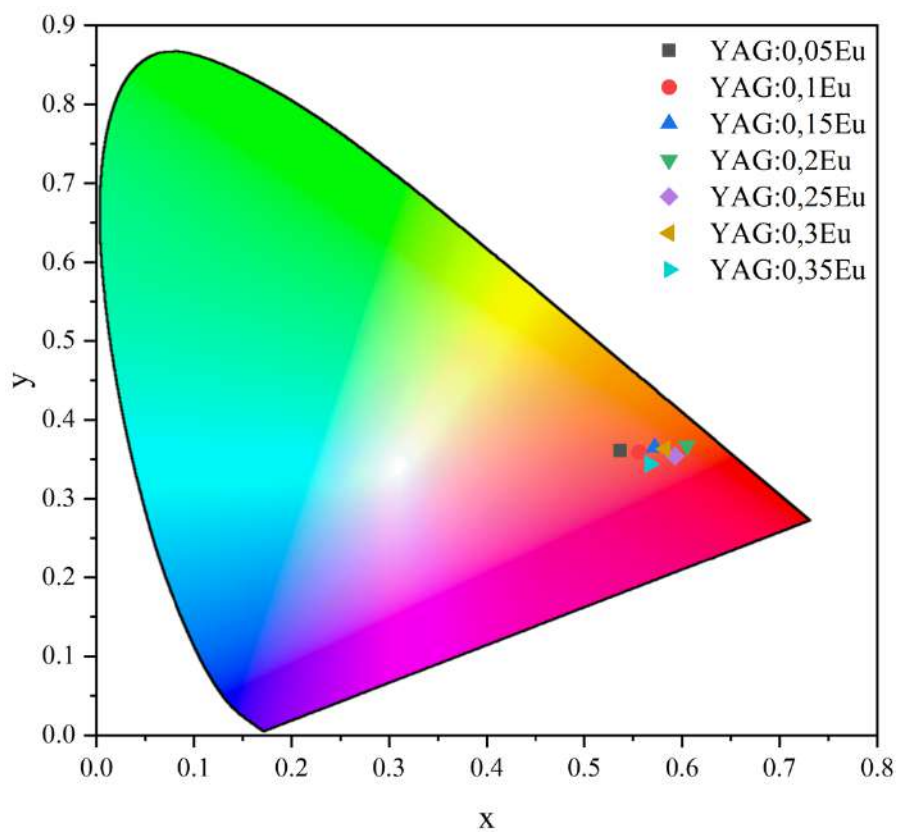


Рис. 47 – Координаты цветности порошков YAG:Eu в цветовом пространстве CIE

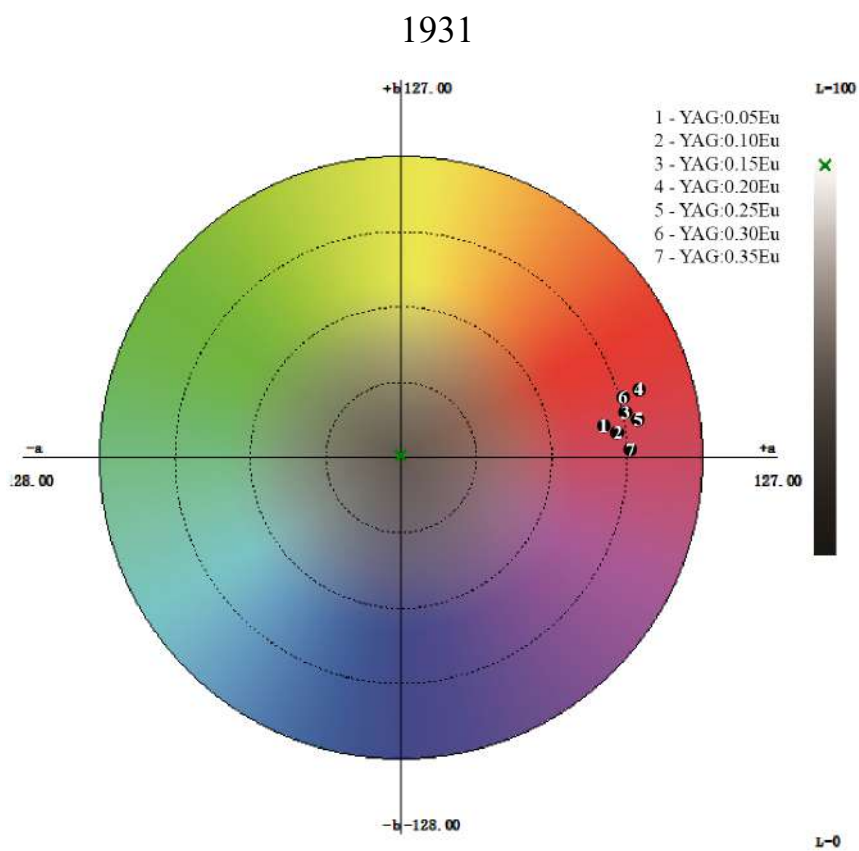


Рис. 48 – Координаты цветности порошков YAG:Eu в цветовом пространстве CIE Lab

Координаты цветности всех образцов лежат в оранжево–красной области диаграммы CIE 1931. С увеличением концентрации  $\text{Eu}^{3+}$  от 0,05 до 0,20 а.е. наблюдается монотонное смещение цветности в сторону более насыщенного красного цвета, что количественно выражается в росте координаты  $x$  от 0,537 до 0,605 и координаты  $a$  в пространстве CIE Lab от 80,96 до 104,33. Координата  $b$ , отвечающая за вклад желтой компоненты, также достигает максимума 20,44 при  $x = 0,20$  а.е. Это свидетельствует о том, что при данной концентрации излучение имеет наиболее сбалансированный спектральный состав с максимальной долей красной составляющей. Дальнейшее увеличение содержания европия приводит к снижению значений  $a$  и  $b$ , что связано с концентрационным тушением и изменением соотношения интенсивностей различных переходов. При  $x = 0,35$  а.е. координата  $a$  падает до 92,39, а  $b$  – до 4,71, что указывает на обеднение спектра и смещение цветности в сторону более холодных оттенков.

Чистота цвета  $CP$ , характеризующая насыщенность излучения, также достигает максимума 74,1% при  $x = 0,20$  а.е. Высокие значения  $CP$  во всем диапазоне концентраций подтверждают, что синтезированные люминофоры обладают хорошей цветовой насыщенностью и могут быть использованы в устройствах, требующих чистого красного свечения. Коррелированная цветовая температура  $CCT$  для всех образцов лежит в диапазоне 1700–1900 К, что соответствует области «теплого» белого света.

Таким образом, оптимальной концентрацией  $\text{Eu}^{3+}$  с точки зрения цветовых характеристик является  $x = 0,20$  а.е. При этой концентрации достигается наиболее насыщенное красное излучение, чистота цвета составляет 74,1%, координаты  $x = 0,605$ ,  $y = 0,367$  в системе CIE 1931; коррелированная цветовая температура  $CCT = 1855$  К. Такие параметры открывают широкие перспективы для практического использования полученного материала. Прежде всего полученный материал является перспективным красным компонентом для белых светодиодов (WLED). Известно, что стандартные WLED на основе синего чипа и желтого люминофора  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  имеют низкий индекс цветопередачи 70–75% из-за недостатка красной составляющей [134]. Добавление люминофора с чистой красной эмиссией

позволяет существенно повысить CRI до значений  $> 85\%$  и получить «теплый» белый свет с цветовой температурой 2700–3500 К, благоприятной для человеческого глаза. Кроме того, наноразмерный характер частиц облегчает их гомогенное диспергирование в полимерных матрицах, позволяя создавать цветообразующие пленки с минимальным светорассеянием [135]. Кроме того, полученный материал пригоден для использования в сцинтилляционной технике и радиационной дозиметрии. Наноразмерные порошки могут служить наполнителем полимерных композитных сцинтилляторов [136]. Чистота красного излучения более 70% хорошо согласуется с максимумом спектральной чувствительности кремниевых фотодетекторов, что увеличивает отношение сигнал/шум в дозиметрических системах. Также люминофор на основе YAG:Eu может применяться в биомедицине, благодаря их химической инертности, низкой токсичности и отсутствию фотообесцвечивания. Нанопорошки с размером частиц 30–100 нм могут быть использованы в противораковых препаратах в сочетании с фотосенсибилизатором, который избирательно накапливается в опухолевых тканях. При возбуждении рентгеновским излучением, легко проникающим в организм, такие люминофоры активируются, излучая видимый свет с длинами волн, необходимыми для стимуляции фотосенсибилизатора, обычно находящимся в красном или ближнем ИК-диапазоне, в результате чего образуется активный синглетный кислород, разрушающий раковые клетки [137].

## ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза катионообменной матрицы на основе сульфированного полистирола, пригодной для получения сложнооксидных структур типа граната. Установлено, что полученный материал представляет собой частично сшитую сульфоновыми мостиками полистиролсульфоокислоту с полной статической обменной емкостью 4,112 мг-экв/г и коэффициентом водопоглощения 97%, что обеспечивает эффективную сорбцию многозарядных катионов.

2. Исследованы процессы сорбции ионов  $Y^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на синтезированной катионообменной матрице. Установлено, что сорбция ионов  $Y^{3+}$  протекает по ионообменному механизму, а ионы  $Al^{3+}$  сорбируются посредством капиллярного впитывания во внутриматричное пространство, что обеспечивает после пиролиза формирование монофазного YAG со стехиометрией  $Y:Al = 3:5$ .

3. Определены оптимальные условия ионообменного синтеза монофазных нанопорошков YAG с выходом ~99%: термообработка при 850 °C в течение 5 часов или при 1000 °C в течение 3 часов. Аналогичным образом получены твердые растворы состава  $Y_{3-x}Eu_xAl_5O_{12}$  сохраняющие кубическую структуру граната (пр. гр. Ia3d) вплоть до концентрации  $x = 0,35$  а.е. включительно. Превышение концентрации  $x > 0,35$  а.е. приводит к образованию примесной фазы  $EuAlO_3$ .

4. По результатам комплексного исследования люминесцентных свойств образцов YAG:Eu установлено, что ионы  $Eu^{3+}$  с увеличением концентрации распределяются неравномерно по регулярным позициям в решетке YAG с образованием кластеров с низкой локальной симметрией, что подтверждается появлением дополнительной полосы, соответствующей переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  на спектрах эмиссии при  $x > 0,20$  а.е., немонотонным изменением параметров Джадда-Оффельта и параметра асимметрии R.

5. Показано, что при  $x = 0,20$  а.е. достигается максимальное значение чистоты цвета (74,1%), и наиболее насыщенное красное излучение. Коррелированная цветовая температура всех образцов находится в области «теплого» свечения (1700–1900 К), что делает их перспективными для

использования в качестве красной компоненты в светодиодных источниках света, а также в дисплейных технологиях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geller, S. Crystal chemistry of the garnets // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1967. – V. 125. – №. 1-6. – P. 1-47.
2. Cockayne, B. et al. The growth and laser characteristics of yttrium-gadolinium-aluminium garnet single crystals // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1968. – V. 29. – №. 6. – P. 905-910.
3. Geusic, J. E., Marcos, H. M., Van Uitert, L. G. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets // Applied Physics Letters. – 1964. – V. 4. – №. 10. – P. 182-184.
4. Poulos, M. et al. Lattice dynamics and thermodynamic properties of  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – V. 162. – P. 110512.
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Foundations of Crystallography. – 1976. – V. 32. – №. 5. – P. 751-767.
6. Lakshminarayana, G., Wang, Y., Yoon, J. The role of co-dopant  $Ce^{3+}$  on the spectral properties of  $Dy^{3+}$  activated YAG single crystal for yellow green laser application // Optical Materials. – 2024. – V. 150. – P. 115252.
7. Zhu, K. et al. Optical temperature sensing characteristics of  $Yb^{3+}/Nd^{3+}$  co-doped YAG single crystal fiber based on up-conversion luminescence // Journal of Luminescence. – 2024. – V. 267. – P. 120347.
8. Wu, L. et al. Preparation and up-conversion luminescence properties of Er: YbAG and Er: YAG single crystals // Journal of Materials Science & Technology. – 2024. – V. 185. – P. 1-8.
9. Milisavljevic, I., Zhang, G., Wu, Y. Solid-state single-crystal growth of YAG and Nd: YAG by spark plasma sintering // Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – V. 106. – P. 118-127.
10. Zhang, G. et al. Growth mechanism of YAG single crystal in planar waveguide by solid-state crystal growth method // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 15. – P. 18949-18954.

11. Bao, R. et al. Compact and sensitive Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on up-conversion luminescence // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – V. 269. – P. 182-187.
12. Yu, L. et al. Sensitivity-enhanced Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped YAG single crystal optical fiber thermometry based on upconversion emissions // *Optics Communications*. – 2018. – V. 410. – P. 632-636.
13. Bera, S. et al. Growth and lasing of single crystal YAG fibers with different Ho<sup>3+</sup> concentrations // *Optical Materials*. – 2018. – V. 75. – P. 44-48.
14. Rao, R., Yadava, V. Multi-objective optimization of Nd: YAG laser cutting of thin superalloy sheet using grey relational analysis with entropy measurement // *Optics & Laser Technology*. – 2009. – V. 41. – №. 8. – P. 922-930.
15. Sharma, A., Yadava, V., Rao, R. Optimization of kerf quality characteristics during Nd: YAG laser cutting of nickel based superalloy sheet for straight and curved cut profiles // *Optics and Lasers in Engineering*. – 2010. – V. 48. – №. 9. – P. 915-925.
16. Chagnot, C., De Dinechin, G., Canneau, G. Cutting performances with new industrial continuous wave Nd: YAG high power lasers: For dismantling of former nuclear workshops, the performances of recently introduced high power continuous wave Nd: YAG lasers are assessed // *Nuclear engineering and design*. – 2010. – V. 240. – №. 10. – P. 2604-2613.
17. Yan, Y. et al. Nano-second pulsed DPSS Nd: YAG laser striation-free cutting of alumina sheets // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2012. – V. 53. – №. 1. – P. 15-26.
18. Nakhal, R. et al. Tracheal schwannoma: A pseudo-asthmatic syndrome with successful laser Nd-YAG resection as first-line therapy // *International Journal of Surgery Case Reports*. – 2025. – P. 111706.
19. Farghal, A. E. et al. Impact of Nd: YAG laser, cold plasma, and conventional surface pretreatment on bond strength of 3Y-TZP and 5YSZ ceramics to dentin // *Ceramics International*. – 2025. – V. 51. – №. 13. – P. 18244-18253.

20. Takamaru, N. et al. Single non-contact Nd: YAG laser irradiation treatment for venous malformations in the oral cavity // *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology*. – 2017. – V. 29. – №. 5. – P. 415-419.
21. Campos, J. C. et al. Experimental study of pig dislocated intraocular lens shift after Nd: YAG laser capsulotomy // *Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología (English Edition)*. – 2011. – V. 86. – №. 5. – P. 145-148.
22. Urfalioglu, S. et al. The evaluation of the effect of Nd-YAG capsulotomy on posterior ocular vascular structures by Optical coherence tomography angiography // *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*. – 2023. – V. 42. – P. 103323.
23. Upasani, M. et al. Effect of Si codoping on thermoluminescence properties of undoped and RE (RE: Ce/Tb/Pr/Eu/Yb/Nd) doped YAG phosphor under UV, and  $\gamma$ -ray irradiation // *Optical Materials*. – 2017. – V. 73. – P. 799-804.
24. Okazaki, K. et al. X-ray-induced scintillation properties of Nd-doped calcium niobium gallium garnet single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2024. – V. 547. – P. 165197.
25. Bando, K. et al. Development of high-bright and pure-white LED lamps // *Journal of Light & Visual Environment*. – 1998. – V. 22. – №. 1. – P. 12-15.
26. Abd, H. R. et al. Ce-doped YAG single-crystals prepared by continuous wave (CW)-CO<sub>2</sub> laser combustion technique with attractive characteristics and moderate white LED performance // *Optics & Laser Technology*. – 2020. – V. 132. – P. 106506.
27. Zhang, J. et al. Optical characteristics of Ce, Eu: YAG single crystal grown by Czochralski method // *Journal of Rare Earths*. – 2019. – V. 37. – №. 2. – P. 145-150.
28. Yang, C. et al. The growth and luminescence properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> single crystal by doping Gd<sup>3+</sup> for W-LEDs // *Materials Letters*. – 2016. – V. 170. – P. 58-61.
29. Liu, S. et al. Multiphonon assisted upconversion violet emissions of Er<sup>3+</sup> high-lying excited Stark sub-levels in Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped YAG transparent ceramics // *Ceramics International*. – 2025. – V. 51. – №30. – P. 62685-62694.

30. Motohiro, T., Hasegawa, K. Assessment of possible performances of compact solar-pumped lasers using transparent Cr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>-co-doped YAG ceramics micro rods // *Optik*. – 2023. – V. 284. – P. 170942.
31. Li, Y. et al. Intense 1064 nm emission by the efficient energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Nd<sup>3+</sup> in Ce/Nd co-doped YAG transparent ceramics // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – №. 9. – P. 1223-1226.
32. Zhou, J. et al. Optical properties of Er, Yb co-doped YAG transparent ceramics // *Ceramics International*. – 2011. – V. 37. – №. 2. – P. 513-519.
33. Malyavin, F. F. et al. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG: Yb ceramics // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – №. 4. – P. 4418-4423.
34. Kaminskii, A. A. et al. High quality Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> doped transparent ceramics for laser applications, role of sintering additives // *Optical Materials*. – 2017. – V. 71. – P. 103-108.
35. Silveira, L. G. D. et al. Processing and luminescence properties of Ce: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Eu: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics for white-light applications // *Materials Letters*. – 2012. – V. 89. – P. 86-89.
36. Jain, A. et al. Covering the optical spectrum through different rare-earth ion-doping of YAG nanospheres produced by rapid microwave synthesis // *Ceramics International*. – 2018. – V. 44. – №. 2. – P. 1886-1893.
37. Rezende, M. V. S., Paschoal, C. W. A. Radioluminescence enhancement in Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphors by Ga substitution // *Optical Materials*. – 2015. – V. 46. – P. 530-535.
38. Jain, M., Singh, P. Luminescence: types and mechanism // *Mechanoluminescence in Organic and Inorganic Compounds*. – Elsevier, 2024. – P. 1-18.
39. Гайдук, М. И. Спектры люминесценции европия / М. И. Гайдук, В. Ф. Золин, Л. С. Гайгерова. – М. : Наука, 1974. – 256 с.

40. Dieke, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals / G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, B. Crosswhite. – New York : Interscience Publishers, 1968. – 401 p.
41. Miyakawa, T., Dexter, D. L. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids // Physical Review B. – 1970. – V. 1. – №. 7. – P. 2961.
42. Бурштейн, А. И. Квазирезонансный перенос энергии. Ч. 1. Статическое тушение люминесценции // Автометрия. – 1978. – №. 5. – С. 65-84.
43. Van Uitert, L. G. Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions // Journal of the electrochemical society. – 1967. – V. 114. – №. 10. – P. 1048-1053.
44. Bünzli, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – V. 293. – P. 19-47.
45. Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – V. 295. – P. 1-45.
46. Judd, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions / B. R. Judd // Physical Review. – 1962. – V. 127, № 3. – P. 750–761.
47. Ofelt, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions / G. S. Ofelt // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – V. 37, № 3. – P. 511–520.
48. Walsh, B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices // Advances in spectroscopy for lasers and sensing. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2006. – P. 403-433.
49. Carnall, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub> // The Journal of chemical physics. – 1989. – V. 90. – №. 7. – P. 3443-3457.
50. Görrler-Walrand, C., Binnemans, K. Rationalization of crystal-field parametrization // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – 1996. – V. 23. – P. 121-283.

51. Gandhi, A. S., Levi, C. G. Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  compositions // Journal of materials research. – 2005. – V. 20. – №. 4. – P. 1017-1025.
52. Tsai, M. S., Fu, W. C., Liu, G. M. Effect of pre-aging pH on the formation of yttrium aluminum garnet powder (YAG) via the solid state reaction method // Journal of alloys and compounds. – 2007. – V. 440. – №. 1-2. – P. 309-314.
53. Zych, Ł., Lach, R. The effect of powders homogenisation conditions on the synthesis of yttrium aluminium garnet (YAG) by a solid-state reaction // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – №. 5. – P. 4029-4036.
54. Song, Z. et al. Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction // Journal of crystal growth. – 2013. – V. 365. – P. 24-28.
55. Liu, J. et al. Influence of non-stoichiometry on solid-state reactive sintering of YAG transparent ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – №. 11. – P. 3127-3136.
56. Kupp, E. R. et al. Particle size effects on yttrium aluminum garnet (YAG) phase formation by solid-state reaction // Journal of Materials Research. – 2014. – V. 29. – №. 19. – P. 2303-2311.
57. Tinkova, V. et al. Preparation of monophasic YAG raw material by multi-stage process // Discover Applied Sciences. – 2024. – V. 6. – №. 3. – P. 73.
58. Jing, Y. et al. Co-precipitation synthesis and sintering of 4.5 at.% Sm: YAG nano-powders for cladding ceramics // Ceramics International. – 2025. – V. 51. – №. 19. – P. 29088-29097.
59. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. 2 : учеб. пособие для вузов / П. С. Киндяков, В. Е. Плющев, С. Б. Степина [и др.] ; под ред. К. А. Большакова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1976. – 352 с.
60. Ali, H., Giba, A. E., Khedr, M. A. Influence of calcination temperature on the photoluminescence spectral response of Sm-doped YAG nanocrystals as red-emitting phosphor // Optik. – 2020. – V. 218. – P. 165106.

61. Li, J. et al. A homogeneous co-precipitation method to synthesize highly sinterability YAG powders for transparent ceramics // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – №. 2. – P. 3283-3287.
62. Li, J. et al. Influence of ammonium sulfate on YAG nanopowders and Yb: YAG ceramics synthesized by a novel homogeneous co-precipitation method // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – V. 36. – №. 9. – P. 981-985.
63. Li, J. et al. Photoluminescence properties of  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$  ( $x=0.005-0.03$ ) nanophosphors and transparent ceramic by a homogeneous co-precipitation method // *Journal of Luminescence*. – 2019. – V. 206. – P. 364-369.
64. Țucureanu, V. et al. Effect of process parameters on YAG: Ce phosphor properties obtained by co-precipitation method // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – №. 15. – P. 23802-23812.
65. Meidan, Q. U. E. et al. Enhanced photoluminescence property of sulfate ions modified YAG:  $Ce^{3+}$  phosphor by co-precipitation method // *Journal of Rare Earths*. – 2017. – V. 35. – №. 3. – P. 217-222.
66. Ji, C. et al. Synthesis of high quality Ce: YAG nanopowders by graphene oxide nanosheet-assisted co-precipitation method // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – V. 36. – №. 2. – P. 130-134.
67. Serantoni, M. et al. Crystallization behaviour of Yb-doped and undoped YAG nanoceramics synthesized by microwave-assisted urea precipitation // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – №. 8. – P. 11837-11844.
68. Wang, L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:  $Ce^{3+}$  phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 661. – P. 148-154.
69. Rebolledo-Perales, L. E. et al. Electrochemical determination of heavy metals in food and drinking water using electrodes modified with ion-imprinted polymers // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2021. – V. 168. – №. 6. – P. 067516.
70. Singlard, M. et al. Sol-gel synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG): effects of the precursor nature and concentration on the crystallization // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – V. 87. – №. 2. – P. 496-503.

71. Boukerika, A. et al. Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu<sup>3+</sup> thin films grown by sol-gel dip-coating technique // *Thin solid films*. – 2019. – V. 683. – P. 74-81.
72. Chang, K. C. et al. Novel broadband Cr<sup>4+</sup>: YAG chip fabricated by sol-gel technique for optical amplifiers // *RSC advances*. – 2025. – V. 15. – №. 20. – P. 15694-15700.
73. Hora, D. A. et al. Effect of the PVA (polyvinyl alcohol) concentration on the optical properties of Eu-doped YAG phosphors // *Optical Materials*. – 2016. – V. 60. – P. 495-500.
74. Jiang, J. et al. Effects of sintering atmosphere on the densification and microstructure of yttrium aluminum garnet fibers prepared by sol-gel process // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – №. 16. – P. 5332-5337.
75. Hora, D. A. et al. X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol-gel route // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – №. 8. – P. 10516-10519.
76. Su, X. et al. Low temperature synthesis and characterization of YAG nanopowders by polyacrylamide gel method // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – №. 15. – P. 17497-17502.
77. Yu, S. et al. Fabrication of Nd: YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 772. – P. 751-759.
78. Pakalniskis, A. et al. Sol-gel synthesis and study of praseodymium substitution effects in yttrium aluminium garnet Y<sub>3-x</sub>Pr<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *Optical Materials*. – 2021. – V. 111. – P. 110586.
79. Inkrataite, G. et al. Sol-gel synthesis and characterization of praseodymium-doped and calcium-, titanium-substituted yttrium aluminium garnets Pr:Y<sub>3-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>5-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>12</sub> // *Materials Science and Engineering: B*. – 2022. – V. 285. – P. 115963.
80. Wu, W. et al. Rare-earth-free Te<sup>4+</sup> doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> blue-emission nanophosphors // *Surfaces and Interfaces*. – 2024. – V. 51. – P. 104822.

81. Boukerika, A., Guerbous, L., Belamri, M. Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce<sup>3+</sup>-doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method // *Optik*. – 2016. – V. 127. – №. 13. – P. 5235-5239.
82. Skaudzius, R., Juestel, T., Kareiva, A. Luminescence properties of Ln<sup>3+</sup>-doped (Ce<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> or Er<sup>3+</sup>) Mixed-Metals Y<sub>3</sub>(Al, In)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>4.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>O<sub>12</sub> garnets synthesized by Sol-Gel method // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 170. – P. 229-238.
83. Guo, Q. et al. Luminescence characterizations of YAG: Ce crystal via sol-gel method for radiotherapy // *Optical Materials*. – 2020. – V. 109. – P. 110297.
84. Sundarakannan, B., Kottaisamy, M. Sol-gel derived flux assisted synthesis of fine particles YAG: Ce<sup>3+</sup> phosphor for remote phosphor converted white light emitting diodes // *Materials Research Bulletin*. – 2016. – V. 74. – P. 485-490.
85. Butkute, S. et al. Sol-gel combustion synthesis of high-quality chromium-doped mixed-metal garnets Y<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 739. – P. 504-509.
86. Dong, X. et al. Sol-gel synthesized Cr<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>MgAl<sub>3</sub>SiO<sub>12</sub> broadband near-infrared phosphor for high-efficiency pc-LEDs // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – V. 1032. – P. 181235.
87. Byrappa, K. *Handbook of Hydrothermal Technology* / K. Byrappa, M. Yoshimura. – 2nd ed. – Oxford : William Andrew Publishing, 2013. – 805 p.
88. McMillen, C. D. et al. Revisiting the Hydrothermal growth of YAG // *Journal of crystal growth*. – 2012. – V. 356. – P. 58-64.
89. Yang, H. et al. Preparation and luminescent properties of Y<sub>2.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nano-phosphors by hydrothermal treatment and post-annealing process // *Materials Letters*. – 2012. – V. 88. – P. 9-11.
90. Sahraneshin, A. et al. Synthesis and morphology control of surface functionalized nanoscale yttrium aluminum garnet particles via supercritical hydrothermal method // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2012. – V. 58. – №. 1. – P. 43-50.

91. Zhang, X. et al. Novel synthesis of YAG by solvothermal method // Journal of Crystal growth. – 2005. – V. 275. – №. 1-2. – P. 1913-1917.
92. Zhang, X. et al. Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method // Journal of alloys and compounds. – 2004. – V. 372. – №. 1-2. – P. 300-303.
93. Li, X. et al. Solvothermal synthesis and luminescent properties of YAG: Tb nano-sized phosphors // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – №. 1. – P. 201-205.
94. Li, X. et al. Ethanol-dependent solvothermal synthesis of monodispersed YAG powders with precursor obtained through bubbling ammonia // Ceramics International. – 2014. – V. 40. – №. 10. – P. 16317-16321.
95. Huang, B. et al. Luminescent properties of low-temperature-hydrothermally-synthesized and post-treated YAG: Ce (5%) phosphors // Optical Materials. – 2014. – V. 36. – №. 9. – P. 1561-1565.
96. Hakuta, Y. et al. Continuous production of phosphor YAG: Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water // Materials research bulletin. – 2003. – V. 38. – №. 7. – P. 1257-1265.
97. Xu, T. et al. Synthesis and characterization of monodisperse yttrium aluminum garnet (YAG) micro-crystals with rhombic dodecahedron // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 762. – P. 537-547.
98. Хельфферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена : пер. с англ. / Ф. Хельфферих ; под ред. С. М. Черноброва. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 492 с.
99. Вулих, А. И. Ионообменный синтез / А. И. Вулих. – Москва : Химия, 1973. – 232 с.
100. Khalipova, O. S. et al. Template assisted synthesis and application of hollow spherical metal oxide materials: A review // Applied Materials Today. – 2025. – V. 43. – P. 102648.

101. Al-Lami, H. S., Al-Marzok, M. A. Regenerating of consuming ion-exchange resin by graft polymerization for steam boiler wastewater treatment // *Desalination and Water Treatment*. – 2021. – V. 222. – P. 127-136.
102. Pashkov, G. L. et al. Anion-exchange synthesis of yttrium-aluminum garnet powders // *Glass and Ceramics*. – 2016. – V. 73. – №. 3. – P. 107-110.
103. Pashkov, G. L. et al. Anion exchange synthesis of spinel-type cobalt-containing pigments // *Glass and Ceramics*. – 2013. – V. 70. – №. 5. – P. 225-228.
104. Сайкова, С. В. и др. Получение железо-гадолиниевого граната с применением анионообменного осаждения // *Журнал неорганической химии*. – 2019. – Т. 64. – №. 10. – С. 1013-1019.
105. Сайкова, С. В., Пашков, Г. Л., Пантелеева, М. В. Анионообменный синтез оксалата кобальта (II) с помощью анионита в  $C_2O_4$ -форме // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2009. – Т. 2. – №. 2. – С. 150-155.
106. Сайкова, С. В. и др. Анионообменный синтез оксалата никеля (II) с помощью анионита в  $C_2O_4$ -форме // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2010. – Т. 3. – №. 1. – С. 27-35.
107. Kuznetsova, S. A. et al. Synthesis of nanostructured composite materials of  $MoO_3/TiO_2-SiO_2$  with spherical shape prepared with resins // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2021. – Т. 12. – №. 2. – С. 232-245.
108. Khaydarov, R. et al. Silver-containing cation exchange resin: synthesis and application // *Materials Science*. – 2022. – V. 28. – №. 1. – P. 89-92.
109. Кравченко, Т. А., Шевцова, Е. А., Крысанов, В. А. Наноразмерные эффекты металл-ионообменных композитов в электрохимическом восстановлении растворенного в воде кислорода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Т. 21. – №. 5. – С. 630-644.
110. Калганов, Д. А. и др. Синтез и высокочастотные свойства наночастиц феррита висмута // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2019. – Т. 4. – №. 4. – С. 481-486.

111. Белая, Е. А. и др. Катионообменный синтез феррита никеля на органической матрице // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – №. 10. – С. 104-110.
112. Шергин, А. В. и др. Ионообменный синтез алюмината цинка // Вестник НИЯУ МИФИ. – 2023. – Т. 11. – №. 1. – С. 80-86.
113. Белая, Е. А., Грязнова, М. С., Колмогорцев, А. М. Ионообменный синтез наноразмерного феррита никеля // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. – 2018. – Т. 7. – №. 5. – С. 376-382.
114. ГОСТ 2059–95 (ИСО 351–84). Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод сжигания при высокой температуре. – Взамен ГОСТ 2059–75 ; введ. 1997–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1996. – 12 с.
115. ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – Взамен ГОСТ 4650-80 ; введ. 2015–07–01. – М. : Стандартиформ, 2014. – 13 с.
116. Белая, Е. А. Патент № 2853506 РФ, Способ получения алюмоиттриевого граната (опубл. 2025).
117. Kraus, W., Nolze, G. POWDER CELL—a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // Applied Crystallography. – 1996. – V. 29. – №. 3. – P. 301-303.
118. Rightsell, C. et al. Synthesis of Er<sup>3+</sup>: YAG Nanocrystals and Comparative Spectroscopic Analysis with Bulk Counterparts // Micromachines. – 2023. – V. 14. – №. 2. – P. 255.
119. ГОСТ 2604.13-82. Чугун легированный. Методы определения алюминия. – Взамен ГОСТ 2604.13-71 ; введ. 1983-07-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1982. – 11 с.
120. ГОСТ 11739.22-90. Сплавы алюминиевые литейные и деформируемые. Методы определения редкоземельных элементов и иттрия : межгосударственный стандарт : издание официальное : введен в действие 01.07.91. – Москва : Издательство стандартов, 1990. – 7 с.

121. Sato, M. et al. Rare earth-doped phosphors for white light-emitting diodes // Handbook on the physics and chemistry of rare earths. – Elsevier, 2016. – 128 p.
122. McCamy, C. S. Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates // Color Research & Application. – 1992. – V. 17. – №. 2. – P. 142-144.
123. Wang, S., Xu, C., Qiao, X. High thermal stability and color purity of red-emitting phosphor  $Y_2SiWO_8: Eu^{3+}$  for w-LEDs: synthesis and photoluminescence properties // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – №. 1. – P. 1063-1075.
124. Kausar, A. Fabrication and characteristics of poly (benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide)/sulfonated polystyrene/silica nanoparticle-based proton exchange membranes doped with phosphoric acid // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2015. – V. 64. – №. 4. – P. 184-191.
125. Singare, P. U., Lokhande, R. S., Madyal, R. S. Thermal degradation studies of polystyrene sulfonic and polyacrylic carboxylic cationites // Russian Journal of General Chemistry. – 2010. – V. 80. – №. 3. – P. 527-532.
126. Мархол, М. Ионообменники в аналитической химии. Часть 2. – Москва: Мир, 1985.
127. Foo, K. Y., Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chemical engineering journal. – 2010. – V. 156. – №. 1. – P. 2-10.
128. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – Москва : Наука, 1971. – 400 с.
129. Kunikata, T. et al. Eu concentration dependence of photoluminescence and scintillation properties on Eu-doped  $Y_3Al_5O_{12}$  single crystals // Radiation Physics and Chemistry. – 2024. – V. 216. – P. 111454.
130. Nakanishi, A. et al. Emission modulation of  $Eu^{3+}$  via symmetry around dodecahedron in garnet-type  $Ca_2EuZr_{2-x}Sn_xGa_3O_{12}$  ( $x= 0, 0.5, 1, 1.5,$  and  $2$ ) phosphors // Journal of Luminescence. – 2024. – V. 266. – P. 120269.
131. Kolesnikov, I. E. et al. Asymmetry ratio as a parameter of  $Eu^{3+}$  local environment in phosphors // Journal of Rare Earths. – 2018. – V. 36. – №. 5. – P. 474-481.

132. Kolesnikov, I. E. et al.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped ratiometric optical thermometers: Experiment and Judd-Ofelt modelling // *Optical Materials*. – 2021. – V. 112. – P. 110797.
133. Zhang, W. W. et al. Optical properties of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Eu depending on its odd structure // *Journal of colloid and interface science*. – 2003. – V. 262. – №. 2. – P. 588-593.
134. Niu, X., Xu, J., Zhang, Y. The spectroscopic properties of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) phosphors for white LED // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2015. – V. 25. – №. 3. – P. 209-214.
135. Țucureanu, V., Matei, A., Avram, A. The effect of the polymeric matrix on the emission properties of YAG-based phosphors // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 844. – P. 156136.
136. Nikl, M. et al. Optical ceramics for fast scintillator materials // *Recent Advances in Ceramic Materials Research*. – 2013. – P. 127-176.
137. Bakhmetyev, V. V. et al. Synthesis and surface characterization of nanosized  $\text{Y}_2\text{O}_3$ : Eu and YAG: Eu luminescent phosphors which are useful in photodynamic therapy of cancer // *European Journal of Nanomedicine*. – 2016. – V. 8. – №. 4. – P. 173-184.