

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**

Natalija Dubnikova

**LANTANOIDŲ ALIUMINIO GRANATŲ SINTEZĖ  
ZOLIŲ-GELIŲ METODU IR APIBŪDINIMAS**

Daktaro disertacija

Fiziniai mokslai, chemija (03 P)

Vilnius, 2011

Disertacinis darbas atliktas 2007–2011 metais Vilniaus universiteto Bendrosios ir Neorganinės chemijos katedroje.

Moksliniai vadovai:

doc. dr. Darius Jasaitis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2007–2010 m.);

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P); (2010–2011 m.);

## TURINYS

<b>SUTRUMPINIMAI</b>	5
<b>ĮVADAS</b> .....	6
<b>1. LITERATŪROS APŽVALGA</b> .....	9
<b>1.1 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidų sistema</b> .....	9
<b>1.2 Granatų struktūros junginių sintezės metodų apžvalga</b> .....	14
1.2.1 Granatų monokristalų auginimas Czochralski metodu .....	15
1.2.2 Granatų struktūros junginių sintezė bendro nusodinimo metodu .....	18
1.2.3 Granatų struktūros junginių sintezė zolių-gelių metodu.....	21
<b>1.3 Granatų struktūros junginių technologinis taikymas bei savybės</b> .....	26
<b>2. EKSPERIMENTO METODIKA</b> .....	30
<b>2.1 Reagentai</b> .....	30
<b>2.2 Sintezės metodai</b> .....	30
<b>2.3 Aparatūra</b> .....	33
<b>3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</b> .....	35
<b>3.1 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas</b> .....	35
3.1.1 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu.....	35
3.1.2 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu .....	40
3.1.3 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu .....	41
<b>3.2 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas</b> .....	48
3.2.1 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu.....	49
3.2.2 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu....	52
3.2.3 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu.....	53

<b>3.3 Nd įterpto į YAG ir Sm įterpto į YAG sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas.....</b>	<b>56</b>
3.3.1 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu .....	57
3.3.2 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu .....	64
3.3.3 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu.....	69
<b>IŠVADOS .....</b>	<b>74</b>
<b>AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS.....</b>	<b>76</b>
<b>AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, NEĮTRAUKTŲ Į DAKTARO DISERTACIJĄ, SĄRAŠAS.....</b>	<b>78</b>
<b>PADĖKOS.....</b>	<b>79</b>
<b>LITERATŪROS SĄRAŠAS.....</b>	<b>80</b>

## SUTRUMPINIMAI

YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$  – itrio aliuminio granatas;

RE – retųjų žemių elementai;

LuAG – liutecio aliuminio granatas;

LED – šviesos diodas (*angl.* light emitting diode);

GGG – gadolinio galio granatas;

Ln – lantanoidas;

TEPA – tetraetilenpentaminas;

PEG – polietilenglikolis;

EDTA - diaminetantetraacto rūgštis, etilendiamintetraacto rūgštis;

YAG:Ce – itrio aliuminio granatas legiruotas ceriu;

$NdAlO_3$  – perovskitinis neodimio aluminatas;

$SmAlO_3$  – perovskitinis samario aluminatas;

XRD – Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (*angl.* X-ray diffraction);

IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopinė analizė;

SEM – skleidžiamoji elektroninė mikroskopija.

## IVADAS

Pažangių medžiagų bei technologijų kūrimas ir taikymas - tai labai svarbus šiandieninės informacinės visuomenės uždavinys. Granato kristalinės struktūros medžiagos, pasižymėdamos ypatingomis fizikinėmis bei cheminėmis savybėmis, yra plačiai naudojamos informacinių technologijų, kietafazių lazerių, optikos įrenginių gamybose, medicinos įrangose, bei daugelyje kitų sričių. Todėl jos dėl savo unikalių savybių ir plačiai tebetyrinėjamos iki šiol [1, 2].

Itrio aliuminio granatas ( $Y_3Al_5O_{12}$ , YAG), legiruotas pereinamųjų metalų arba lantanoidų jonais, yra svarbi kietojo kūno lazerių medžiaga, plačiai naudojama liuminescencinėse ir optinio pluošto telekomunikacijų sistemose. Be to, visai neseniai YAG, legiruotas įvairiais pereinamųjų metalų jonais ( $Cr^{4+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ), buvo pritaikytas pasyviuose Q-perjungikliniuose kristaluose [3-6]. YAG taip pat yra plačiai taikomas liuminoforu katodiniuose spindulių vamzdžiuose (televizorių projekciniuose nustatymuose), elektroluminescencinėse sistemose, vakuuminio distiliavimo liuminescencinėse sistemose ir pozitronų emisijos tomografijoje. Be to, itrio aliuminio granatas pasižymi santykinai dideliu mechaniniu atsparumu bei atsparumu kaitrai [7-24].

Retųjų žemių elementų (RE) granatai, kaip ir YAG, taip pat pasižymi aukštu mechaniniu stabilumu [25, 26]. Retųjų žemių elementų granatai taip pat naudojami kietafaziuose lazeriuose ir liuminoforuose [27-32]. Liutecio aliuminio granatas ( $Lu_3Al_5O_{12}$ , LuAG) yra optinė šviečiamoji medžiaga (liuminescenciniai milteliai arba monokristalai). LuAG, legiruotas retųjų žemių elementais, taikomas IR lazeriuose, liuminoforuose, LED'uose, Rentgeno spindulių detektoriuose ir lauko emisijos ekranuose. Literatūroje akcentuojama, kad LuAG yra perspektyvi kietafazė matrica šviečiamosioms medžiagoms gauti. Šios matricos kristalinės gardelės, kurių sudėtyje yra retųjų žemių elementų jonų (pvz.,  $Ce^{3+}$ ), dėl virpesių slopinimo yra liuminescenciniai aktyviekiliai. Be to, jie naudojami kaip veiksmingo aukšto atsako scintiliatoriai. Tačiau, LuAG: $Ce^{3+}$  monokristalai yra auginami Czochralski metodu iš lydalo, lėtai jį aušinant brangiame iridžio tiglyje. Taigi, aukštos optinės kokybės LuAG: $Ce^{3+}$  kristalo auginimas yra sudėtingas ir brangus procesas. Taip pat buvo

nustatyta, kad neodimiu pakeisto  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  granato plėvelės (20-30  $\mu\text{m}$ ) pasižymi įdomiomis liuminescencinėmis savybėmis [33].

Taigi, lantanoidų aliuminio granatų sintezė ir tyrimas yra aktualus uždavinys. Šiuolaikinėse technologijose naudojamoms medžiagoms gauti turi būti sukurta naujų, patikimų, ekonomiškų ir nesudėtingų sintezės metodų. Dėl gero homogeniškumo, didelio pradinių medžiagų reakingumo, mažos kaitinimo temperatūros ir mažų išlaidų [34-37] zolių-gelių sintezės metodas yra vienas perspektyviausių granato kristalinės struktūros medžiagoms gauti [38-41]. Mūsų laboratorijoje sukurti nauji zolių-gelių sintezės metodai vandeninėje terpėje, kurių ypatumai leido susintetinti įvairius daugiakomponenčius metalų oksidus, naudojamus elektronikos ir kitose pramonės šakose [42-53]. Todėl, šios disertacijos pagrindinis uždavinys ir buvo vandeniniu zolių-gelių sintezės metodu susintetinti įvairias granato kristalinės struktūros daugiafunkcines medžiagas ir jas apibūdinti. Būtent, įvairūs lantanoidų aliuminio granatai dar nebuvo sintetinti zolių-gelių metodu, o kai kurie iš jų iki šiol dar nėra susintetinti. Šis momentas parodo, kad teikiama daktaro disertacija yra originalus mokslinis darbas.

Šioje daktaro disertacijoje apibendrintų mokslinių tyrimų **tikslas** buvo vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti ir ištirti įvairių lantanoidų aliuminio granatus. Šiam tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie uždaviniai:

1. Zolių-gelių sintezės metodą pirmą kartą panaudoti lantanoidų (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatams sintetinti.
2. Gautus junginius visapusiškai ištirti ir juos apibūdinti.
3. Ištirti itrio aliuminio granate neodimio pakeitimo itrio padėtyje efektą.
4. Ištirti itrio aliuminio granate samario pakeitimo itrio padėtyje efektą.

### **Ginamieji disertacijos teiginiai**

Darbo rezultatai leidžia ginti šiuos svarbiausius teiginius:

1. Zolių-gelių metodas tinkamas ir ekonomišką metodą sintetinti vienfazius polikristalinius  $Tb_3Al_5O_{12}$  (TbAG);  $Dy_3Al_5O_{12}$  (DyAG);  $Ho_3Al_5O_{12}$  (HoAG);  $Er_3Al_5O_{12}$  (ErAG);  $Tm_3Al_5O_{12}$  (TmAG);  $Yb_3Al_5O_{12}$  (YbAG)  $Lu_3Al_5O_{12}$ ; (LuAG) granato kristalinės struktūros junginius, pasižyminčius aukštu homogeniškumo laipsniu.

2. Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O acetatiniai-glikoliatiniai geliai negali būti panaudoti cerio aliuminio granatui  $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , prazeodimio aliuminio granatui  $\text{Pr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir neodimio aliuminio granatui  $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  gauti tokiose pačiose sintezės sąlygose. Vietoje tikėtinų lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų susidaro: (a) cerio atveju - cerio oksido ( $\text{CeO}_2$ ) ir aliuminio oksido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kompozitas; (b) neodimio atveju - perovskitinis neodimio aluminatas ( $\text{NdAlO}_3$ ); (c) prazeodimio atveju - perovskitinis prazeodimio aluminatas ( $\text{PrAlO}_3$ ).
3. Įterpiant Nd ir Sm į  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , granatų fazės  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  1000 °C temperatūroje susidaro tik esant tam tikrai Nd ir Sm koncentracijai. Esant neodimio ir samario koncentracijoms  $x < 1,5$  susiformuoja vienfaziai mišrūs itrio-neodimio ir itrio-samario aliuminio granatai. Esant didesnėms neodimio ir samario koncentracijoms granato struktūros junginiai formuojasi kartu su priemaišinėmis fazėmis, arba susidaro perovskitiniai neodimio ir samario aluminatai ( $\text{NdAlO}_3$  ir  $\text{SmAlO}_3$ ).



# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ oksidų sistema

Pavadinimas granatas yra kilęs iš gamtinių mineralų, kurie pasižymi ta pačia kristaline struktūra, bet nėra taikytini lazeriams. Granatai ilgą laiką buvo naudojami kaip brangakmeniai juvelyriniams dirbiniams dekoruoti. Gamtiniai granatai yra priskiriami neosilikatams, kurių bendroji cheminė formulė yra  $\text{A}_3^{2+}\text{B}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ . Yra labai daug granatų atmainų, bet yra išskiriamos dvi pagrindinės granatų grupės (ugranditai ir piralspitai), kurios suskirstytos į pogrupius (1 lentelė). Ugranditų cheminė sudėtis:  $\text{A}=\text{Ca}$ , o  $\text{B}=\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (uvarovitai  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , grosuliarai  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , andraditai  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ). Piralspitų cheminė sudėtis:  $\text{A} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , o  $\text{B} = \text{Al}^{3+}$  (piropai  $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , almandinai  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , spesartinai  $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) [54, 55].

**1 lentelė.** Gamtinių granatų pavyzdžiai.

			{A <sub>3</sub> }	{B <sub>2</sub> }	{D <sub>3</sub> }	O
			dodekaedrinė	oktaedrinė	tetraedrinė	
Gamtiniai granatai	ugranditai	Uvarovitai	$\text{Ca}_3^{2+}$	$\text{Cr}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$
		Grosuliarai	$\text{Ca}_3^{2+}$	$\text{Al}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$
		Andraditai	$\text{Ca}_3^{2+}$	$\text{Fe}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$
	piralspitai	Piropai	$\text{Mg}_3^{2+}$	$\text{Al}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$
		Almandinai	$\text{Fe}_3^{2+}$	$\text{Al}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$
		Spesartinai	$\text{Mn}_3^{2+}$	$\text{Al}_2^{3+}$	$\text{Si}_3^{4+}$	$\text{O}_{12}$

Gryni granatai gamtoje randami retai. Natūraliuose granatuose mažiausią dislokaciją, tetraedrinę (D), visuomet užima silicis, kurio oksidacijos laipsnis 4+. Oktaedrinėje padėtyje [B] išsidėsto 3+ krūvius turintys Al, Cr, Fe katijonai. Didžiausioje, dodekaedrinėje [A] padėtyje - Ca, Mg, Fe, Mn katijonai, kurių krūviai yra 2+.

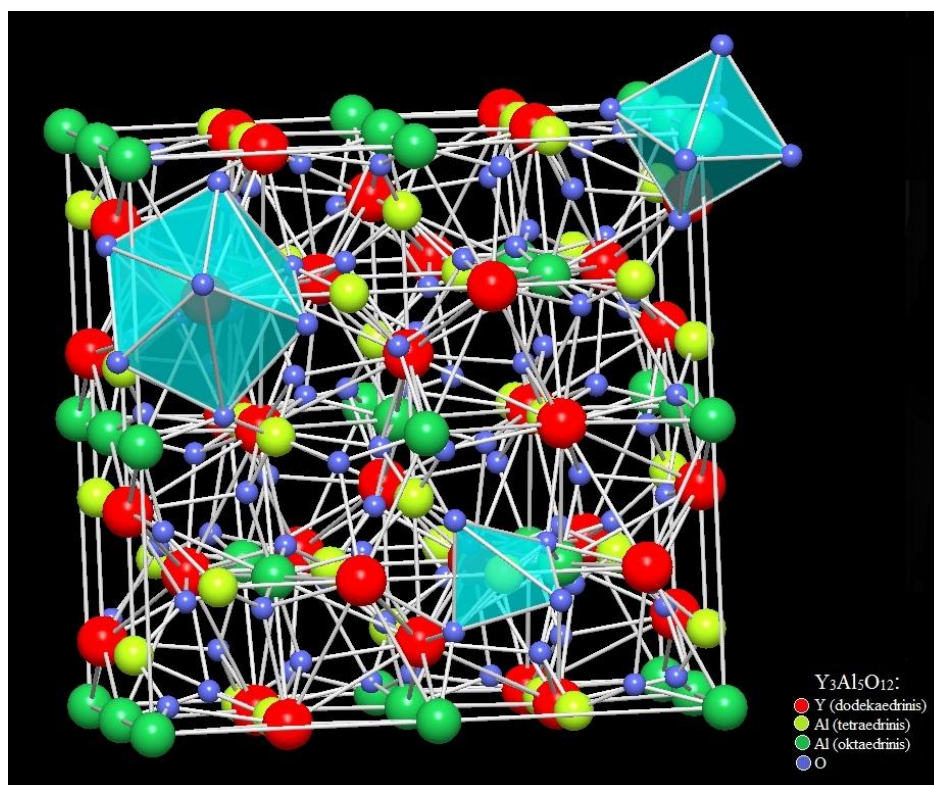
Sintetiniai granatai yra oksidinių kristalų grupė, kurie suvaidino svarbų vaidmenį plėtojant kietojo kūno lazerius, ypač jų miniatiūrizaciją. Pirmą kartą sintetinis granatas buvo atrastas 1950 m., ir jau nuo tada pradėjo sparčiai vystytis elektronikos pramonės technologijos, kur buvo taikomi granato struktūros sintetiniai junginiai. Granatų auginimui iš pradžių buvo naudotos puslaidininkinių sintezės technologijos ir metodai. Tačiau jie reikalavo labai aukštų temperatūrų, sudėtingų operacijų, didelių laiko sąnaudų, todėl neišvengiamai turėjo būti išrasta daug naujų, šiuolaikinių ir modernių sprendimų [56, 57].

Pirmieji granatų struktūros kristalografiniai ypatumai buvo aiškinami, bendrąją granatų cheminę formulę užrašant  $A_3B_2D_3O_{12}$ , čia A, B, D yra katijonai (metalų, silicio) ir O yra deguonies anijonas [56]. Retųjų žemių elementų granatų atveju, A būtų retųjų žemių metalo katijonas, o B, D – pereinamųjų elementų katijonai, tokie kaip Fe, Sc, arba kitų metalų katijonai, Al, Ga. Gali būti, kad B ir D katijonai yra to paties elemento, kaip gerai žinomas  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG), arba skirtingi,  $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ . Sintetinių granatų pavyzdžiai pateikti 2 lentelėje.

**2 lentelė.** Sintetinių granatų pavyzdžiai.

		{A}	[B]	(D)	O
		dodekaedrinė	oktaedrinė	tetraedrinė	
Sintetiniai granatai	Itrio geležies granatas	$Y_3^{3+}$	$Fe_2^{3+}$	$Fe_3^{3+}$	$O_{12}$
	Tulio aliuminio granatas	$Tm_3^{3+}$	$Al_2^{3+}$	$Al_3^{3+}$	$O_{12}$
	Itrio aliuminio granatas	$Y_3^{3+}$	$Al_2^{3+}$	$Al_3^{3+}$	$O_{12}$
	Gadolinio galio granatas	$Gd_3^{3+}$	$Ga_2^{3+}$	$Ga_3^{3+}$	$O_{12}$
	Gadolinio skandžio galio granatas	$Gd_3^{3+}$	$Sc_2^{3+}$	$Ga_3^{3+}$	$O_{12}$

Retųjų žemių granatai kristalizuojasi į kubinę kristalinę struktūrą, kurios erdvinė grupė  $Ia\bar{3}d$ . Tokio granato elementarioje gardelėje yra 8 formuliniai vienetai (160 jonų). Kaip matyti 2-oje lentelėje, granatų kristalinėje struktūroje deguonies jonai suformuoja tris skirtingas katijonų dislokacijas: dodekaedrinę, oktaedrinę ir tetraedrinę. Žymėjimas A, B ir D simbolizuoja katijonus, atitinkamai esančius dodekaedrinėse, apsuptus aštuoniais deguonies jonais, oktaedrinėse, apsuptus šešiais deguonies jonais ir tetraedrinėse, apsuptus keturiais deguonies jonais, padėtyse. Itrio aliuminio granato atveju  $Y^{3+}$  užima dodekaedrinę padėtį,  $Al^{3+}$  užima ir oktaedrinę, ir tetraedrinę padėtis, o deguonis išsidėstęs tarp katijonų, poliedrų viršūnėse. 1 pav. pateikta YAG kristalinė gardelė, kuri yra būdinga ir lantanoidų aliuminio granatams.

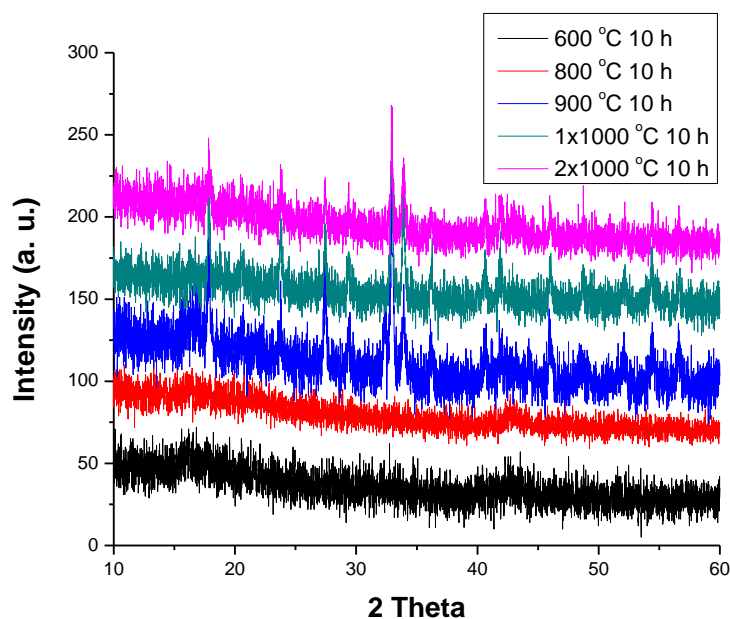


**1 pav.** YAG kristalinė gardelė.

Kaip jau buvo minėta, kiekvienas itrio katijonas turi aštuonis ryšius su deguonies anijonais. Aliuminis, užimantis oktaedrinę padėtį, sudaro šešis ryšius su deguonimi. Kitas aliuminio katijonas, užimantis tetraedrinę padėtį, turi keturis ryšius su deguonimi. Kiekvienas deguonies anijonas priklauso dviem dodekaedrams, vienam oktaedrai ir

vienam tetraedriui. Kitų retųjų žemių granatų kristalografiniai ypatumai yra analogiški [54, 56].

Sintetiniuose granatuose {A} padėtis taip pat gali užimti katijonai, kurių krūvis yra +3. {A} padėtyse gali būti Y, ir dauguma lantanoidų jonų. Padėtyse [B] ir (D) dažniausiai aptinkami Al, Fe, Sc, Cr ir Ga. Tačiau ne visos iš šių elementų kombinacijos yra įmanomos. Jonų spindulio neatitikimas yra pagrindinis parametras, dėl ko kai kurios granatų struktūros negali būti gautos arba jos gali būti deformuotos. Kai [B] ir (D) padėtis užima  $Al^{3+}$  jonai, {A} padėtis gali užimti Y, Ln jonai (kur Ln = Gd,....., Lu). Neseniai zolių-gelių metodu buvo susintetintas ir europio aliuminio granatas (EuAG) [32, 58]. Tačiau šio granato formavimasis buvo gana ypatingas, t. y. granato struktūros susidarymas vyko žemesnėje nei įprastai temperatūroje. Todėl šio junginio sintezė bus aptarta plačiau. Eu-Al-O geliai buvo kaitinami po 10 valandų 600, 800, 900 ir du kartus 1000 °C temperatūroje. 2 pav. pateikta Eu-Al-O gelio, kaitinto 600-1000 °C temperatūrose, XRD difraktogramos.



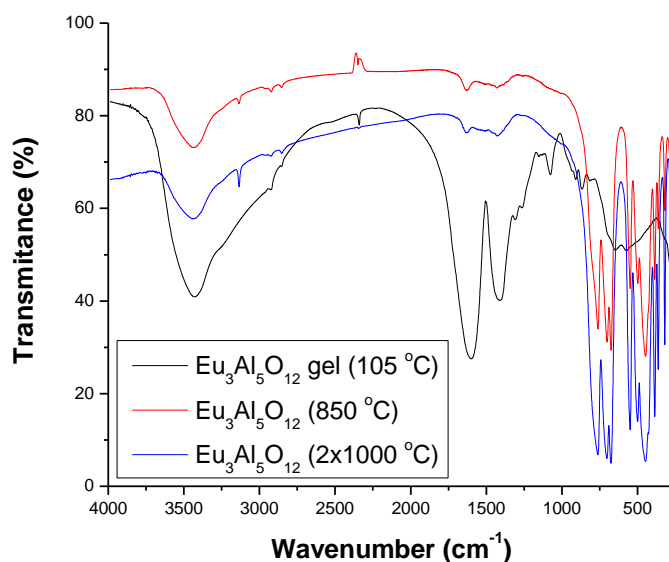
**2 pav.** Eu-Al-O gelio, kaitinto 600-1000 °C temperatūrose, XRD difraktogramos [58].

XRD analizė parodė, kad Eu-Al-O gelį, kaitinus 600 ir 800 °C temperatūrose, buvo gauti amorfiniai junginiai. Tačiau, po kaitinimo 900 °C temperatūroje, junginys

jau sudarė dvi fazes, t.y.  $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $2\theta \approx 17.8^\circ, 27.5^\circ$  ir  $33^\circ$ ) ir  $\text{EuAlO}_3$  ( $2\theta \approx 23^\circ, 34^\circ, 42^\circ$  ir  $49^\circ$ ).

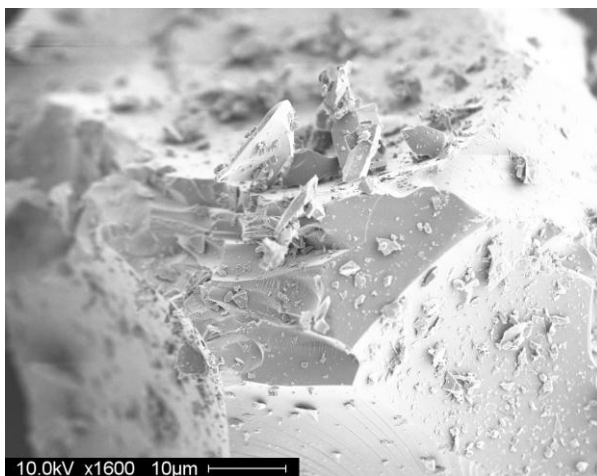
Žinant, kad junginiai, pasižymintys kubinio perovskito kristaline struktūra, yra stabilūs ir šios sintezės sąlygomis išlieka nepakitę aukštesnėse temperatūrose, tolimesnis eksperimentas buvo vykdomas ilgesnį laiką kaitinant Eu-Al-O gelius žemesnėse temperatūrose. Analizuojant Eu-Al-O junginio XRD difraktogramas nustatyta, kad europio granatas pradeda formotis  $850^\circ\text{C}$  temperatūroje. Papildomai kaitinus gelius  $750$  ir  $850^\circ\text{C}$  temperatūrose, buvo pastebėta, kad sintezės produkto kristalų dydis išaugo, tačiau  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje kaitintame pavyzdyje vis dar buvo identifikuoti ir nedideli kiekiai  $\text{EuAlO}_3$ . Apibendrinant šį eksperimentą buvo padaryta išvada, kad  $850^\circ\text{C}$  laipsnių temperatūra yra lemiamą europio aliuminio granato formavimuisi.

Šiame darbe [58] IR spektroskopija buvo panaudota papildomam pradinių gelių ir sintezės produktų apibūdinimui. 3 pav. pavaizduota EAG fazės evoliucija, nustatyta IR spektroskopijos metodu. Gauti rezultatai taip pat patvirtina XRD analizės gautus rezultatus, kad Eu-Al-O gelį kaitinant  $600, 750, 800$ , du kartus  $850, 900$ , ir du kartus  $1000^\circ\text{C}$  temperatūrose, jau  $850^\circ\text{C}$  temperatūroje susidaro vienfazis  $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , pasižymintis granato kristaline struktūra.



**3 pav.** Eu-Al-O gelio,  $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  susintetinto  $850^\circ\text{C}$  temperatūroje ir  $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  kaitinto du kartus po 10 val.  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje IR spektrai [58].

Skleidžiamoji elektroninė mikroskopija buvo panaudota, norint atskleisti gelių bei galutinių sintezės produktų homogeniškumo laipsnį. 4 pav. pavaizduota Eu-Al-O gelio, išdžiovinto 105 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



**4 pav.** Eu-Al-O gelio SEM nuotrauka [58].

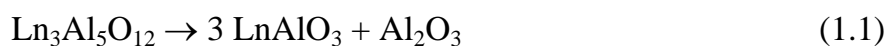
Gauti rezultatai parodė, kad Eu-Al-O gelio paviršius sudarytas iš įvairaus dydžio kristalų, kurie yra aglomeruoti.  $\text{Eu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  kristalitų dydis buvo įvairus - kai kurie kristalai gauti 400-500 nm dydžio, tačiau dauguma mikrono (1000 nm) dydžio. Paviršius nebuvo pakankamai vienalytis ir formavosi skirtingos formos kristalai.

Tačiau granatas negali egzistuoti kartu su lantanoidų jonais, turinčiais didesni joninį spindulį, nes dėl per didelio joninių spindulių skirtumo granato struktūros kristalo formavimas tampa neįmanomas [1, 56, 59].

Dar kitokia situacija stebima, kai [B] ir (D) padėtis užima didesni jonai, pvz. galis. Šiuo atveju susidaro junginiai, turintys granato kristalinę struktūrą su visais lantanoidų jonais, išskyrus  $\text{Ce}^{3+}$ . Vienas iš populiariausių yra gadolinio galio granatas  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) [56].

## **1.2 Granatų struktūros junginių sintezės metodų apžvalga**

Sintetinant retųjų žemių aliuminio granatus tradiciniu kietafazių reakcijų metodu, maišant ir sukepinant metalų oksidus ar karbonatus, priklausomai nuo sintezės parametru, be pagrindinės fazės ( $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) gali susidaryti  $\text{LnAlO}_3$  (LnAP),  $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (LnAM) ir kiti junginiai [60]. Kadangi kietfazė sintezė atliekama aukštoje temperatūroje (>1600 °C), susiformavusi LnAG fazė aukštesnėje temperatūroje gali suskilti į LnAP ir aliuminio oksidą [61]:



Eksperimentiškai patvirtinta, kad sintetinant La, Ce, Pr, Nd Sm aliuminio granatus, granato struktūros formavimasis, matomai, dėl per didelio jono spindulio yra neįmanomas. Šiuo atveju dažniausiai susidaro perovskitinis aluminatas LnAP ir aliuminio oksidas:



Vienfazių LnAG sintezė tampa dar problematiškesnė, kai norima LnAG legiruoti pereinamaisiais elementais ar lantanoidais. Li ir kt. [28] teigė, kad aukštos optinės kokybės LuAG:Ce monokristalui gauti reikia labai sudėtingo ir brangaus sintezės proceso. Todėl šioje dalyje bus apžvelgti pagrindiniai sintezės metodai, naudojami granato struktūros junginiams gauti: granatų monokristalų auginimas Czochralski metodu, sintezė bendro nusodinimo metodu ir sintezė zolių-gelių metodu.

### 1.2.1 Granatų monokristalų auginimas Czochralski metodu

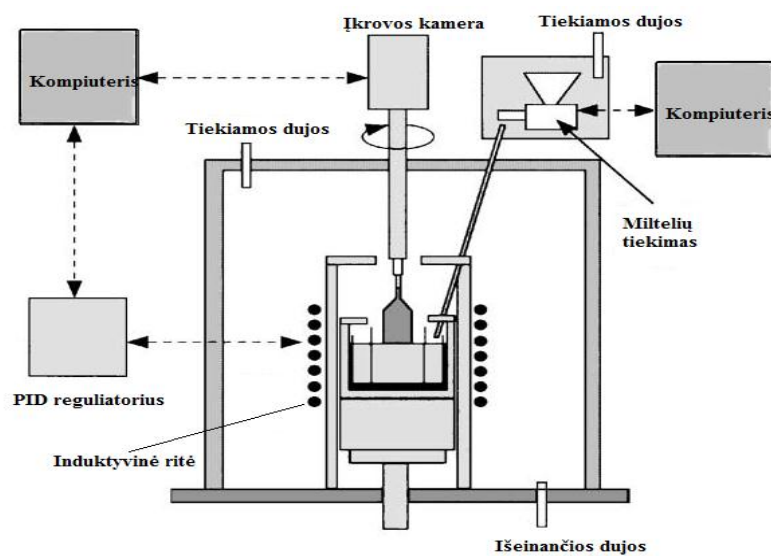
Daugelis retųjų žemių metalų granatų monokristalų gaminami pačiu populiariausiu ir paprasčiausiu Czochralski metodu. Neseniai Scheel'is savo straipsnyje aprašė kristalų auginimo istoriją [62]. Jis rašė, kad J. Czochralski nebuvo gerai žinomo metodo įkūrėjas. Jis taip pat pastebėjo, kad metodas buvo klaidingai pavadintas – Czochralski metodu, ir turėtų būti pervadintas "Teal'io metodas". Tačiau kaip vėliau paaiškėjo šie tvirtinimai yra neteisingi.

J. Czochralski 1916 m. išrado metalų kristalizacijos greičio matavimo būdą. Savo užrašuose jis teigė, kad kristalo augimo greitis turi griežtai atitikti kristalizacijos greitį, kuris skirtingų metalų yra skirtingas. Tokiu būdu gautos vielos buvo apie milimetrą skersmens ir iki 190 mm ilgio. Svarbiausias rezultatas buvo tas, kad šios vielos buvo monokristalai.

1948 m. G. K. Teal'is ir J. B. Little paskelbė, kad jie metalurgijos laboratorijoje sukūrė veiksmingą germanio monokristalo auginimo metodą. Šis metodas buvo išvystytas ir nemetalams auginti, pvz. Si. Taigi, Teal'io išradimas iš esmės perkėlė Czochralski metodą į puslaidininkų sintezės sritį ir suteikė pagrindą silicio gamybai pramoniniu būdu. Taigi, Teal'is ir Little išradimas patobulino Czochralski metodą, o Czochralski yra tebelaikomas monokristalų auginimo metodo išradėju [63].



Retųjų žemių metalų granatų monokristalų Czochralski metodu auginimui naudojami kuo smulkesni pradinių medžiagų stecheometriniai miltelių kiekiai. Milteliai gerai sumaišomi ir supresuojami į tabletes. Tabletės apie 20–24 val. kaitinamos 1200-1800 °C temperatūroje. Tuomet mišinys perdedamas į iridžio tiglį (~50 mm skersmens) kristalo auginimui. Monokristalo auginimo aparatūros schema pavaizduota 5 paveiksle.



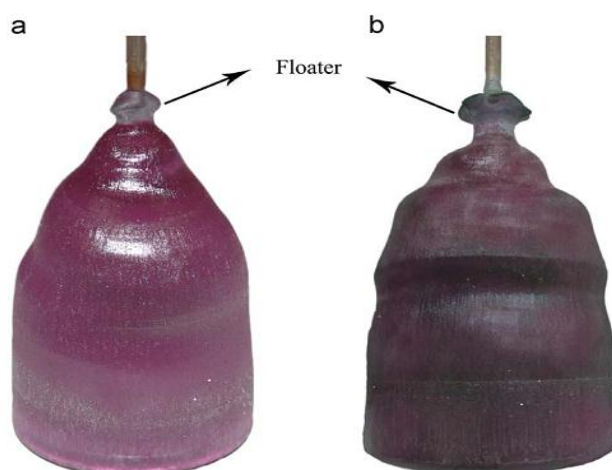
**5 pav.** Monokristalų auginimo aparatūros (su automatinėmis miltelių tiekimo sistema) schema [64].

Monokristalų auginimas vykdomas azoto arba argono atmosferoje. Baigus auginti  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ar  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  monokristalą, labai lėtai ataušinama iki kambario temperatūros. Ir dar pakartotinai kaitinama apie 1400 °C temperatūroje 24 val. [64, 65]. Užaugintų monokristalų dydžiai priklausė nuo granato cheminės sudėties.  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  monokristalo skersmuo buvo lygus 22-27 mm, o ilgis - 185 mm [64].  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  monokristalų skersmuo svyravo nuo 15 mm iki 20 mm, o ilgis buvo lygus apie 30-40 mm [66]. Kimura su bendraautorais [66] užaugino  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  monokristalus Czochralski metodu ir nustatė monokristalų gardelės parametrus bei išmatavo optinius atspindžio spektrus. Buvo nustatyta, kad  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  atspindžio spektrai yra labai panašūs. Taip pat buvo įrodyta, kad šių junginių lūžio rodiklis ir dielektrinė konstanta priklauso nuo gardelės parametru, t.y. retųjų žemių jonų joninio spindulio.



Kadangi  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ir retųjų žemių oksidų lydalo sudėtis labai priklauso nuo  $\text{O}_2$  slėgio, gadolinio galio granatą (GGG) užauginti Czochralski metodu yra labai sunku [67], nors šios medžiagos yra labai perspektyvios lazerių technologijoje. Esant aukštai temperatūrai, po 3-4 valandų  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  suskyla, todėl sunku sudaryti tinkamas augimo sąlygas. Be to, esant aukštai temperatūrai  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  reaguoja su iridžio tigliu. Asadian'as su bendraatoriais [68] sėkmingai augino GGG ir Nd:GGG kristalus. Jie Czochralski metodu užaugino GGG ir Nd:GGG kristalus, ypatingą dėmesį skirdami pradinių medžiagų sudėčiai ir augimo atmosferai.

6 paveikse pateikti du kristalai, užauginti Czochralski metodu. Lyginant su (a) kristalu, (b) kristalas buvo perkaitintas (jo lydymosi temperatūra buvo didesnė). Drumstumas buvo pastebėtas tik proceso pabaigoje ir tai labai apsunkino kristalo augimo procesą.



**6 pav.** Nd:GGG kristalai, auginti Czochralski metodu. Kristalas (a): 0.8% Nd, 130×75 mm; (b): 2.0% Nd, 130×75 mm [68].

Asadian'as su bendraatoriais įrodė, kad padidinus slėgį,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  skilimas sumažėja, tačiau padidėja  $\text{O}_2$  dalinis slėgis, ir todėl pradeda labiau oksiduotis iridžio tiglius. Jie termodinaminiais skaičiavimais įrodė, kad ypatingos svarbos temperatūra yra apie  $2068 \pm 5$  K. Esant aukštesnei augimo temperatūrai, buvo stebima iridžio ir kristalo-lydalo sąveika. Padaryta išvada, kad šių granatų monokristalų augimo temperatūra turi būti atidžiai kontroliuojama ir gali kisti tik labai siaurame temperatūrų intervale.

Lantanoidų aliuminio granatai, legiruoti retųjų žemių elementais, pasižymi dideliu mechaniniu ir cheminiu stabilumu. Jie plačiai naudojami pozitronų emisijos tomografijoje, lazerių gamyboje [69-72]. Ce:LuAG monokristalai pasižymi aukšta šviesos išėiga ir trumpu liuminescencijos mažėjimo laiku (kambario temperatūroje apie 60 ns). Todėl jie yra labai efektyvūs scintiliatoriai medicininiam vizualizavime, pavyzdžiui, gama kameroje ir pozitronų emisijos tomografijoje. Tačiau kai kristale atsiranda defektai, scinciliacinės savybės labai pablogėja. Darbe [73] Czochralski metodu užaugintas 28 mm skersmens ir 60 mm ilgio Ce:LuAG monokristalas. Du pavyzdžiai buvo kaitinti skirtingose sąlygose. Vienas - 1550 °C temperatūroje 6 val. H<sub>2</sub>(10 %) + N<sub>2</sub>(90 %) atmosferoje, o kitas - 1200 °C temperatūroje 40 val. O<sub>2</sub> atmosferoje. Abu pavyzdžiai buvo lėtai atvėsinti iki kambario temperatūros. Buvo iširtos liuminescencinės ir scinciliacinės savybės. Įrodyta, kad skirtingos kaitinimo sąlygos nulėmė ir skirtingas liuminescencines ir scinciliacines savybes. Šios fizikinės savybės buvo prastesnės O<sub>2</sub> atmosferoje kaitinto pavyzdžio. Autoriai šį faktą susiejo su deguonies vakansijomis ir kitais taškiniais defektais, susidariusiais Ce:LuAG monokristale.

Pr:LuAG taip pat yra perspektyvi medžiaga, kuri gali būti naudojama detektoriumi pozitronų emisijos mamografijoje. Iki šiol Czochralski metodu buvo užauginami 4 colių Pr:LuAG kristalai, ir metodas sėkmingai naudojamas šių monokristalų pramoninio masto gamyboje. Vėliau paaiškėjo, kad esant skirtingai prazeodimio koncentracijai kristale, kinta scinciliacinės savybės. Yanagida ir kt. [74] užaugino Pr:LuAG kristalą Czochralski metodu, pasirinkę Pr<sup>3+</sup> koncentracijas: 0,1, 0,18 ir 0,22 mol %. Užauginti kristalai buvo supjaustyti 2,2×2,2×15 mm<sup>3</sup> matmenimis tam, kad galima būtų geriau imituoti taikymą pozitronų emisijos mamografijoje. Atlikus bandymus paaiškėjo, kad esant Pr<sup>3+</sup> 0,22 mol % koncentracijai, yra pasiekama didžiausia šviesos kvantinė išėiga, ir scinciliacinės savybės tada būna geriausios.

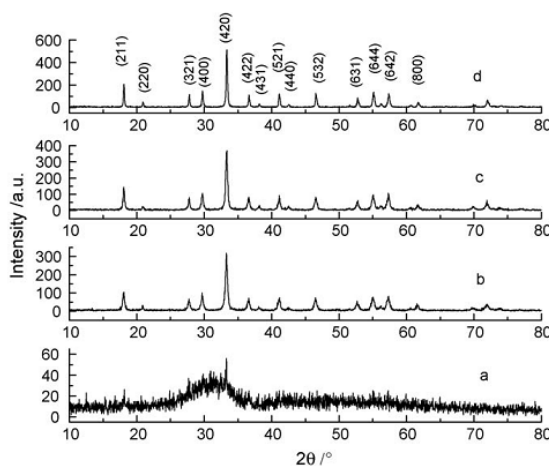
### **1.2.2 Granatų struktūros junginių sintezė bendro nusodinimo metodu**

Czochralski sintezės metodas nėra vienintelis lantanoidų granato struktūros skaidriai keramikai gauti. Tam, kad būtų gauta didelio tankio ir itin skaidri, polikristalinė LnAG keramika, reikia gauti kuo smulkesnius LnAG miltelius [75]. Z.

Wang'as ir kt. susintetino lutecio aliuminio granatą, legiruotą retųjų žemių jonais (ceriu ir europiu) ( $\text{LuAG:RE}^{3+}$  (Ce, Eu)) klasikiniu bendrojo nusodinimo metodu. Nusodikliu tirpiklių sistemoje buvo naudotas amonio-vandenilio karbonatas. Kaitinus miltelius  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, granato dalelių dydis buvo apie  $50\text{ nm}$  [76]. Uhlich'as ir kt. modifikavo klasikinį bendrojo nusodinimo metodą, įvesdami į tirpiklių sistemą 2-propanolį. Panaudojus šį modifikuotą bendro nusodinimo metodą buvo sėkmingai susintetintas europiu legiruotas lutecio aliuminio granatas ( $\text{LuAG:Eu}$ ). Kaitinus miltelius toje pačioje  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, granato dalelių dydis buvo  $20\text{--}50\text{ nm}$ .

Šis metodas taip pat buvo panaudotas sintetinti skirtingos cheminės sudėties nanodydžio granatus, pvz. itrio-gadolinio-cerio aliuminio granatą ( $\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y$ ) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , kuris būtų plačiai taikomas spalvų keitikliu neorganiniuose švietukuose [27]. Lin'as ir kt. tai pat modifikavo klasikinį bendrojo nusodinimo metodą, nusodikliu naudodami amonio-vandenilio karbonatą ir jodą. Naudojant šį metodą jie sėkmingai susintetino nanodydžio YAG miltelius. Jie įrodė, kad įvedus jodą, YAG miltelių kokybė akivaizdžiai pagerėjo. Susintetinto YAG dalelių dydis buvo apie  $30\text{ nm}$  [75]. O Xianxue ir kt. tirpiklių sistemoje panaudojo tetraetilenpentaminą (TEPA). Naudojant amoniaką arba amonio-vandenilio karbonatą yra labai svarbu, kad pH būtų  $7\text{--}9$ . Buvo pademonstruota, kad naudojant TEPA, pH nebuvo labai kontroliuojamas, o  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje jau pradėjo formotis vienfazis YAG, o  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje jau susiformavo vienfazio polikristalinio YAG milteliai, kurių dalelių dydis buvo apie  $50\text{ nm}$  [77].

Bendrojo nusodinimo metodu sėkmingai pavyko susintetinti nanodydžio YAG miltelius, kai be nusodiklio amonio-vandenilio karbonato dar buvo naudojami PEG ir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . PEG yra naudojamas sferiniu stabilizatoriumi, o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  - krūvio stabilizatoriumi. Buvo nustatyta, kad PEG ir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  vaidina svarbų vaidmenį gaminant YAG miltelius ir formuojant skaidrią keramiką. Junginių, sintetintų įvairiose temperatūrose, miltelių Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 7 paveiksle.



**7 pav.** YAG pirmtako miltelių, kaitintų (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 1000 °C, (d) 1100 °C temperatūrose, XRD difraktogramos [78].

XRD analizė parodė, kad YAG pirmtaką, kaitinus 800 °C temperatūroje, buvo gautas amorfinis junginys. Tačiau tą patį YAG pirmtaką kaitinus 900, 1000, 1100 °C temperatūrose, jau gaunasi vienfazis YAG (JCPDS 33-40). Granato dalelių dydis yra 78 nm [78]. G. Xu ir kt. naudojo amonio hidroksikarbonatą, tik paviršiaus aktyvios medžiagos buvo naudojamos dietilenglikolis ir natrio oktilpolioksietileno sulfatas. Buvo nustatyta, kad tokiu būdu galima kontroliuoti YAG miltelių dispersiją. Kaitinus miltelius 1000 °C temperatūroje, granato dalelių dydis buvo 30 nm [79].

H.-L. Li ir kt. susintetino LuAG bendrojo nusodinimo metodu, naudodami tirpiklių sistemoje amoniaką ir amonio sulfatą. Vienfazį LuAG jie sėkmingai susintetino 900 °C temperatūroje. Taip pat jie nustatė, kad amonio sulfato pridėjimas sumažina aglomeraciją ir didina vienodų sferinių dalelių skaičių [80].

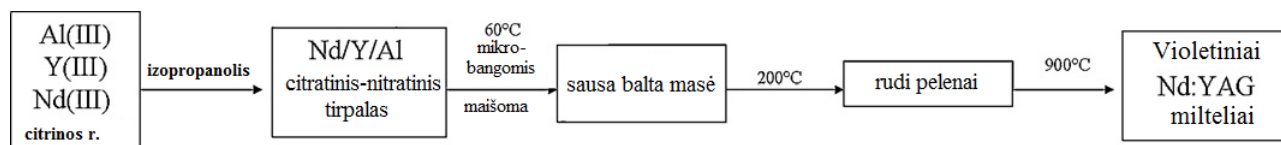
R. Han'as ir kt. YAG:Eu sintetino bendrojo nusodinimo metodu, naudodami įvairių molinių santykių  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ir  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mišinius. Nanokristalinis YAG:Eu sėkmingai susintetintas 900 °C temperatūroje. Optimalus nanokristalinio YAG:Eu emisijos intensyvumas buvo pastebėtas, kai nusodiklių  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ir  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  moliniai santykiai buvo 5:1 arba 1:5. Emisijos spektras susideda iš keturių juostų, kurios priklauso  $\text{Eu}^{3+}$ . Viena iš dominuojančių juostų yra ties 592 nm, kuri atitinka magnetinio dipolio perėjimui  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , kuriam būdinga raudonai oranžinė spalva [81].

C.C. Chiang'as ir kt. bendrojo nusodinimo metodu sėkmingai susintetino terbio aliuminio granatą, legiruotą ceriu (TAG:Ce) 1000 °C temperatūroje. Paaikėjo, kad

didinant  $Ce^{3+}$  koncentraciją, emisijos juosta pasislenka į raudonąją sritį [82]. H. Yucai ir kt. susintetino YAG:Ce bendrojo nusodinimo metodu, naudodami amonio karbonatą ir etanolį. YAG:Ce susidarė jau 900 °C temperatūroje. Tačiau geriausias liuminescencinės savybės stebėtos  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  ( $x=0,06$ ) pavyzdžių, gautų 1000 °C temperatūroje [83].

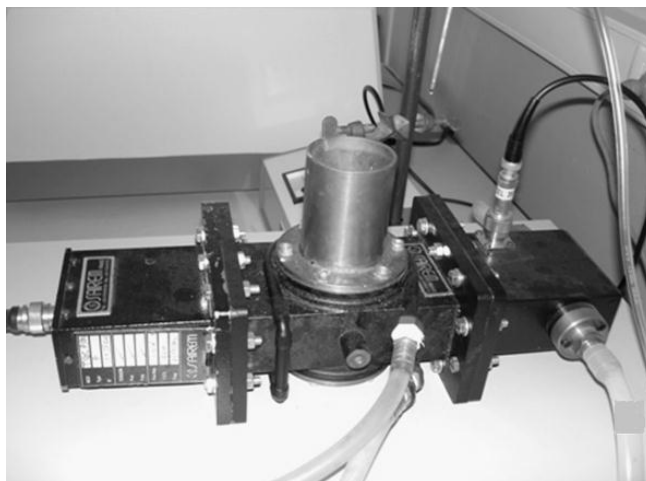
### 1.2.3 Granatų struktūros junginių sintezė zolių-gelių metodu

Trečiasis gana populiarus granatų struktūros junginių sintezės metodas yra zolių-gelių metodas (Pechini metodas) [6, 84, 85]. Saladino su bendraautoriais [85] susintetino neodimiu įterpto smulkiakristalio itrio aliuminio granato YAG:Nd miltelius, naudodami modifikuotą Pechini metodą. Pradinėmis medžiagomis buvo naudojami  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , izopropanolis. Šios modifikuotos Pechini sintezės schema pavaizduota 8 paveiksle.



8 pav. Nd:YAG miltelių sintezės modifikuotu Pechini metodu schema [85].

9 paveiksle pateikta mikrobangų krosnelės, naudotos gelio kaitinimui, nuotrauka.



9 pav. Mikrobangų krosnelės nuotrauka [85].

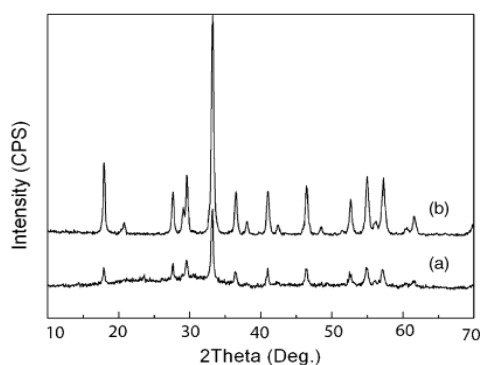
Atlikus sintezę pagal 8 pav. pateiktą schemą ir kaitinus gelius mikrobangų krosnelėje, keraminiai vienfaziai granatai buvo gauti jau po 3 val. kaitinimo, o kristalitų dydis buvo nuo 5 nm [85].

S.A. Hassanzadeh-Tabrizi [86] susintetino YAG:Ce miltelius, pradinėmis medžiagomis naudojant itrio nitrata, aliuminio nitrata, citrinos rūgštį ir etilenglikolį. Po 3 val. miltelių kaitinimo 800 °C temperatūroje, kristalitų dydis buvo apie 70 nm. Didinant etilenglikolio:citrinos rūgšties molinį santykį susidaro mažesnio dydžio dalelės su geresnėmis liuminescencinės savybėmis. R. Praveena ir kt. [87] susintetino LuAG:Ce miltelius, naudodami Pechini metodą. Gautų miltelių dalelių dydis buvo ~22 nm. Emisijos spektre matomos dominuojančios juostos ties 460 nm (žaliai geltona spalva). LuAG:Ce pasiekia geriausią šiluminį liuminescencijos stabilumą ties 460 nm ir 150 °C temperatūros. Visi rezultatai rodo, kad LuAG:Ce pasižymi geresniu šiluminiu stabilumu negu YAG:Ce ir gali būti naudojamas šviesos dioduose (LED-uose). YAG:Eu sintezei buvo naudojamas Pechini metodas ir pradinės medžiagos itrio chloridas, aliuminio chloridas, europio chloridas, etanolis. Kaitinus miltelius 1 val. 800 °C temperatūroje, kristalitų dydis buvo ~40 nm. Buvo pastebėta, kad  $\text{Eu}^{3+}$  jonas aliuminio-itrio matricoje pavaduoja  $\text{Y}^{3+}$  joną [88].

Naudojant nitratinį–citratinį zolių–gelių sudeginimo metodą buvo susintetintas vienfazis kubinis LuAG. Kaitinus miltelius 2 valandas 900 °C temperatūroje, granato dalelių dydis buvo apie 20-30 nm [89]. H. L. Li ir kt. naudodami nitratinį–citratinį zolių–gelių deginimo metodą, susintetino vienfazį LuAG:Ce fosforą 820 °C temperatūroje. Kaitinus LuAG:Ce fosforą 2 valandas 900 °C temperatūroje buvo pasiektas labai aukštas kristalitų dydžio pasiskirstymas. Visų dalelių dydis buvo beveik vienodas apie 30 nm. Liuminescencinis intensyvumas pasiekia maksimumą, kai Ce koncentracija buvo 0,5 %. LuAG:Ce fosforo liuminescencinis intensyvumas didėja didėjant išdeginimo temperatūrai, ir dėl to pagerėja kristalizacija [28]. L. Huili ir kt. [90] taip pat naudodami nitratinį–citratinį zolių–gelių sudeginimo metodą, susintetino vienfazį LuAG:Ce fosforą 900 °C temperatūroje. Granato dalelių dydis buvo apie 30 nm. Emisijos spektrą sudaro dvi juostos, kurios priklauso  $\text{Ce}^{3+}$  jonų emisijai. Dominuojančios juostos yra žaliai geltonos spalvos emisija nuo 470 iki 600 nm, kurios atitinka  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^4\text{F}_1$  perėjimą.

K. Guo ir kt. [91] nitratinu–citratinu zolių–gelių sudeginimo metodu susintetino vienfazį kubinį YAG, kur kompleksus sudarančiais reagentais buvo naudojami citrinos rūgštis, vyno rūgštis, glicinas ir EDTA. Tyrimų rezultatai parodė, kad naudojant EDTA buvo pasiektas mažiausias dalelių dydis (apie 30-40 nm). YAG:Tb susintetinus nitratinu–citratinu zolių–gelių metodu ir kaitinus miltelius 1100 °C temperatūroje, granato dalelių dydis buvo apie 200-300 nm [92]. Fadlalla su bendraautoriais [93] susintetino YAG:Ce irgi nitratinu–citratinu zolių–gelių metodu. Kaitinus miltelius 5 val. 900 °C temperatūroje, kristalitų dydis buvo ~17-27 nm. Pastebėta, kad didėjant Ce koncentracijai nuo 0,1 % iki 1,5 % liuminiscencijos intensyvumo maksimumas pasislenka link trumpesnių bangos ilgių. Citratinu zolių–gelių metodu buvo susintetintas YAG:Eu. Sintezės metu aliuminio šaltiniu buvo naudojamas kalio aliuminio sulfatas heksahidratas ( $KAl(SO_4)_2 \times 6 H_2O$ ). Kaitinus miltelius 5 valandas 1000 °C temperatūroje granato dalelių dydis buvo 23-29 nm [94].

Itrio aliuminio granatas (YAG) buvo sintetinamas “mišriu“ zolių-gelių metodu. Pradinėmis medžiagomis buvo naudojamos  $Al(OPir)_3$ ,  $Y(NO_3)_3 \times 6 H_2O$ ,  $HNO_3$ . Rentgeno spindulių difrakcinė analizė parodė, kad YAG pirmtaką kaitinus iki 800 °C temperatūros, gaunasi amorfinis junginys. Tačiau tą patį YAG pirmtaką kaitinus 850 °C temperatūroje, jau gaunasi vienfazis YAG (10 pav.). Pakėlus temperatūrą iki 950 °C, smailių intensyvumas padidėja, o tai parodo YAG dalelių kristališkumo didėjimą. Galime daryti išvadą, kad 850 °C temperatūra yra pakankamai žema susintetinti vienfazį YAG [95].



**10 pav.** YAG pirmtako miltelių, kaitintų 10 val. (a) 850 °C, (b) 950 °C temperatūrose, XRD difraktogramos [95].

L. Xiujuan ir kt. “mišriu“ zolių-gelių metodu susintetino  $1.4 Y_2O_3 \times 2.5 Al_2O_3 \times 0.1 Tb_2O_3$  amorfinius miltelius palyginti žemoje temperatūroje (650 °C) ir ištyrė

liuminescencines savybes. Emisijos spektras sudarytas iš keturių juostų, kurios priklauso  $Tb^{3+}$ . Viena iš dominuojančių juostų yra ties 549 nm, atitinka perėjimą  $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ , kuriam būdinga žaliai geltona spalva [96]. Sintetinant YbAG:Er "mišriu" zolių-gelių metodu pradinėmis medžiagomis buvo naudojamos  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , etanolis, citrinų rūgštis,  $Er_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ . Rezultatai parodė, kad po miltelių kaitinimo 2 valandas 1200 °C temperatūroje, susiformuoja 2 fazės -  $Yb_3Al_5O_{12}$  ir  $Yb_2O_3$ . Dalelių dydis apie 300 nm. Emisijos spektrą sudaro kelios dominuojančios juostos ties 625-725 nm, kuriom būdinga raudona spalva [97].

V. Venkatramu su bendraautoriais [98] "mišriu" zolių-gelių metodu susintetino liutecio galio granatą, legiruotą erbiu (LuGG:Er) ir ištyrė gauto junginio liuminescencines savybes. Rezultatai parodė, kad nanokristalinių  $Lu_{3(1-x)}Er_{3x}Ga_5O_{12}$  (kai  $x = 0,01, 0,05$  ir  $0,1$ ) miltelių liuminescencinės savybės priklauso nuo  $Er^{3+}$  koncentracijos. Liuminescencinis intensyvumas pasiekia maksimumą, kai Er koncentracija yra 1 %. Emisijos spektre matyti dominuojančios juostos ties 815 nm, kuriam būdinga žalia spalva.

Sintetinant YAG:Ce miltelius zolių-gelių metodu (su LiF) pradinėmis medžiagomis buvo naudojamos  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Oksidai  $Y_2O_3$  ir  $CeO_2$  buvo tirpinami praskiestoje  $HNO_3$  rūgštyje ir nedideliame kiekyje  $H_2O_2$ .  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ištirpinamas distiliuotame vandenyje. Citrinų rūgšties ir azoto rūgšties kiekybinis santykis 1:1 buvo reikalingas, kad susidarytų homogeniškas gelis. Supylus stochiometrinius tirpalų kiekius ir palaikant pastovią 60 °C temperatūrą, buvo tolygiai maišoma magnetiniu maišikliu keletą valandų, kol susiformavo gelsvas zolis. Tuomet temperatūra buvo pakeliama iki 400 °C ir kaitinama iki susidarė purus gelsvas pradinis gelis. LiF nedidelis kiekis buvo pridedamas į jau išdžiovintus pradinio gelio miltelius ir kartu sumalamas prieš galutinį kaitinimą. Gauti milteliai buvo kaitinti 500-800 °C temperatūroje 4 val. (tiksliai reikiama temperatūra priklauso nuo legiravimo ceriu kiekio). Likęs LiF iš produkto buvo pašalintas keletą kartų plaunant miltelius praskiesta  $HNO_3$  rūgštimi ir karštu vandeniu. XRD metodu buvo nustatyta, kad tokiu būdu paruošti milteliai yra vienfazis granatas. SEM nuotraukos parodė, kad susidariusių kristalitų dydis yra nuo 200 nm iki 20 μm, priklausomai nuo kaitinimo temperatūros ir cheminės sudėties [99].



Eksperimentiškai patvirtinta, kad sintetinant La, Ce, Pr, Nd ir Sm aliuminio granatus, granato struktūros formavimasis, matomai, dėl per didelio lantanoido jono spindulio yra neįmanomas. S. Naci Kos su bendraautoriais alkoholiatiniu zolių-gelių metodu susintetino lantano aluminatą ( $\text{LaAlO}_3$ ). Pradinėmis medžiagomis buvo naudoti  $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , aliuminio-sec-butoksidai, izopropanolis, tretbutanolis, etilenglikolio monometileris, etilacetoacetatas. Sintezė buvo vykdoma dviem metodais: 1) buvo imamas  $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  ir aliuminio-sec-butoksido stechiometrinis kiekis. Aliuminio-sec-butoksidai buvo tirpinami 10 ml izopropanolio arba tretbutanolio ir etilacetoacetato mišinyje, santykiu 1:1. Susidaręs gelis buvo džiovinamas 24 val 80 °C temperatūroje. Po geliacijos tretbutanolio pirmtakas buvo džiovinamas žemoje temperatūroje; 2) buvo imamas  $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  ir aliuminio-sec-butoksido stechiometrinis kiekis. Aliuminio-sec-butoksidai buvo tirpinami 10 ml izopropanolio ir 5 ml etilenglikolio monometilerio mišinyje ir maišomas 8 val. 90 °C temperatūroje. Susidaręs gelis buvo džiovinamas 8 val 120 °C temperatūroje. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad 1000 °C temperatūroje, susidaro vienfazis  $\text{LaAlO}_3$ . Atliekant sintezę pagal pirmą metodą lantano aluminatas pradeda formuotis jau 600 °C temperatūroje, ir susidaro romboedro formos kristalitai. Atliekant sintezę pagal antrą metodą susidaro vienodi 20 nm kristalitai [100]. Samario aluminatas ( $\text{SmAlO}_3$ ) buvo susintetintas vandeniniu zolių-gelių metodu. Pradinėmis medžiagomis buvo naudojami  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , obuolių rūgštis, 1,2-etandiolis. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatai parodė, kad 950 °C temperatūroje, susidarė vienfazis  $\text{SmAlO}_3$ . Susidariusios sferinės dalelės yra panašaus dydžio (apie 1  $\mu\text{m}$ ), kurioms būdingas poringumas ir polinkis aglomeruotis [101]. S. A. Hassanzadeh-Tabrizi ir kt. [102] vandeniniu zolių-gelių metodu susintetino 800 °C temperatūroje  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$  kompozitą, dalelių dydis buvo 60-100 nm. Gadolinio aluminatas ( $\text{GdAlO}_3$ ) buvo susintetintas vandeniniu zolių-gelių metodu. Pradinėmis medžiagomis buvo naudojami  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ , 1,2-etandiolis, acto rūgštis. Naudojant gadolinio šaltiniu  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ir kaitinus miltelius 10 valandų 1000 °C temperatūroje, susidarė vienfazis  $\text{GdAlO}_3$ . Perovskitinio aluminato dalelių dydis buvo 5-30  $\mu\text{m}$  [103].

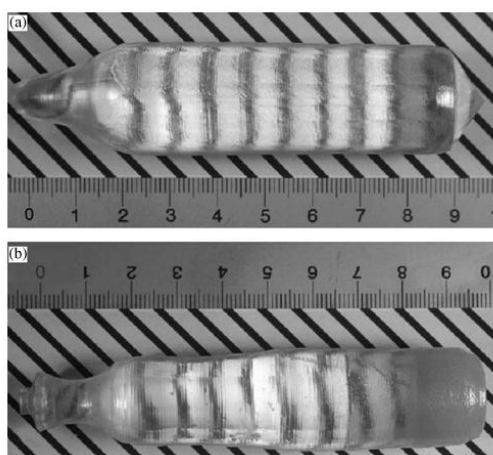
### 1.3 Granatų struktūros junginių technologinis taikymas bei savybės

Ieškant naujų lazerių spinduliuotės šaltinių skirtingose spektro srityse, vis didesnis dėmesys skiriamas granato struktūros junginiams, legiruotiems įvairiais retųjų žemių elementais [104-110]. Kaip jau buvo minėta, Nd:YAG yra naudojamas kietafaze kietojo kūno lazerio medžiaga. Tokie lazeriai plačiai naudojami medicinoje, medžiagų gamyboje, karo pramonėje, biotechnologijoje ir įvairiose mokslo srityse. Mokslininkai teigia, kad lazeriuose gali būti panaudotas ne tik Nd:YAG monokristalas, bet ir skaidrus polikristalinis neodimiu legiruotas YAG. Be to, polikristalinis Nd:YAG yra gaunamas žemesnėje temperatūroje. R. Singh su bendraautoriais susintetino skaidrias Nd:YAG nanodaleles 920 °C temperatūroje. Dalelių kristalizacijos eiga buvo įrodyta Rentgeno spindulių difrakcinės analizės ir diferencinės terminės analizės metodais. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos parodė, kad galutinio susintetinto keraminio produkto dalelių dydis siekia 50–100 nm [104]. W.-X. Zhang su bendraautoriais teigė, kad Tm:YAG netolimoje ateityje bus taip pat labai perspektyvi lazerio medžiaga. Šie mokslininkai sėkmingai susintetino skaidrias  $(Y_{3-x}Tm_x)Al_5O_{12}$  ( $x = 0,0; 0,18; 0,9; 1,5; 3,0$ ) nanodaleles kietafazės reakcijos metodu. Šis  $Y_{2,82}Tm_{0,18}Al_5O_{12}$  titaninio safyro lazeris generuoja 2012 nm bangos ilgio spinduliuotę [107]. Kaip aktyvus lazerio jonas ultravioletinėje, regimojoje ir infraraudonoje spektro srityje įdomus yra  $Er^{3+}$  jonas, kuris egzistuoja  $^4I_{13/2,11/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  ir  $^2P_{3/2}$  metastabiliose multipletinėse būsenose [111, 112]. Pastaraisiais dešimtmečiais sparčiai vystantis telekomunikacijų pramonei, Er:YAG ir Er:YbAG tapo vienos perspektyviausių medžiagų, naudojamų optinių stiprintuvų technologijoje [112-114].

Granato struktūrą turinčios medžiagos naudojamos ne tik kietafaziuose lazeriuose, bet ir šviestukais, liuminoforais, fosforais IR lazeriuose, šviesos dioduose, Rentgeno spindulių detektoriuose, emituojančio lauko ekranuose [27, 115]. Pastaruosius kelis dešimtmečius šviestukai plačiai taikomi didelės energijos fizikoje, branduolinėje fizikoje, beveik visuose medicinos diagnostikos prietaisuose, pramoniniuose matavimo prietaisuose, netgi buvo pirmieji radiacijos jutikliai [90, 116, 117]. Šviestukai yra liuminescencinės medžiagos, kurios sugėrusios didelės energijos fotonus (pvz.: Rentgeno arba gama spindulius), išspinduliuoja regimąją šviesą. Svarbūs reikalavimai šviestukui yra greitas atsakas į sužadimą (10-100 ns), didelis šviesos išspinduliuavimas ir didelis spinduliuotės tankis [90]. Labai patrauklios

liuminescencinės medžiagos, pasižyminčios aukštinamojo šviesos dažnio keitimu, nes jos yra potencialūs kandidatai būti efektyviais biologiniais fluorescuojančiais žymekliais bei infraraudonajai spinduliuotei jautriomis medžiagomis [118].

Taigi, įvertinus šviestukams keliamus reikalavimus, labai daug tikimasi iš liutecio aliuminio granato (LuAG) dėl jo didelio tankio, puikių terminių savybių, cheminio stabilumo, atsparumo smūgiams [90, 116, 117, 119]. Susintetinus LuAG:Ce granatą, naudojant skirtingą kiekį legiruojančio cerio, paaiškėjo, kad įterpus 0,5 %  $Ce^{3+}$ , liuminescencija yra pati intensyviausia [90]. Darbo [120] autoriai taip pat teigia, kad liutecio aliuminio granato legiruoto ceriu liuminescencinės savybės priklauso nuo  $Ce^{3+}$  koncentracijos. Liuminescencinis intensyvumas pasiekia maksimumą, kai Ce koncentracija yra 1 %. Emisijos spektras susideda iš dviejų dominuojančių juostų nuo 450 iki 650 nm, kurios atitinka  $^5D_2 \rightarrow ^4F_0$  perėjimus. H. Ogino su bendraautoriais Czochralski metodu užaugino LuAG:Pr monokristalą (11 pav.) ir ištyrė jo scinciliacines savybes.



**11 pav.** Monokristalų, užaugintų Czochralski metodu, nuotraukos: a) Pr 1% LuAG ir b) Pr 3% LuAG [121]

Mokslininkai nustatė, kad scinciliacijos šviesos išeiga priklauso nuo  $Pr^{3+}$  koncentracijos ir ji pasiekia maksimumą, kai  $Pr^{3+}$  koncentracija kristale yra 0,2-0,3 %. LuAG:Pr taip pat yra efektyvus liuminoforas [121]. LuAG:Yb gesimo trukmė (apie 24 ns) buvo pasiekta esant emisijos intensyvumui 335 nm ir 80 K temperatūrai, o gesimo trukmė ir emisijos intensyvumas priklausė nuo temperatūros [122]. Susintetinti LuAG:Tm ir LuAG:Nd granatai bei ištirtos jų scinciliacinės savybės. Paaiškėjo, kad LuAG:Tm atveju, įterpus 1 %  $Tm^{3+}$ , šviesos išeiga yra 7300 fotonų/MeV, o LuAG:Nd atveju, įterpus 0,5 %  $Nd^{3+}$ , šviesos išeiga yra 7600 fotonų/MeV. Tačiau šios vertės

lyginant su šiuo metu naudojamomis medžiagomis yra labai mažos ir todėl padaryta išvada, kad minėti granatai nėra tinkantys liuminoforai [123, 124]. Retųjų žemių aluminatai ( $\text{LnAlO}_3$ ) taip pat naudojami šviestukų, liuminoforų technologijose, medicinoje, LED'uose, kitose elektronikos pramonės srityse [125-129].

Atsižvelgiant į didesnę konversijos veiksmingumą ir ilgesnę apšvietimo trukmę baltos šviesos diodas (LED) yra laikomas perspektyviu apšvietimo šaltiniu, kuris gali pakeisti įprastas kaitinamąsias ir fluorescencines lempas [130]. Lantanoidų aliuminio granatai, legiruoti retųjų žemių elementais būtent ir randa pritaikymą šviesos dioduose. Pastaraisiais metais baltoji šviesa skirstoma pagal klasifikaciją: šiltai balta (3300 K), šaltai balta (4200 K) ir dienos šviesos baltumo (6400 K) [82, 131]. Nustatyta, kad didinant  $\text{Ce}^{3+}$  koncentraciją TAG:Ce emisijos smailė pasislenka į raudonąją sritį. Taigi, pagal klasifikaciją TAG:Ce 0,03% labiau tinka šiltai balto LED taikymui [82]. Q. Shao su bendraautoriais kietafazės reakcijos metodu susintetino  $(\text{YLu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  ir nustatė temperatūros ir  $\text{Ce}^{3+}$  (1-15 mol %) koncentracijos įtaką  $(\text{YLu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  kristalinei gardelei. Paaiškėjo, kad temperatūrinė absorbcija priklauso nuo  $\text{Ce}^{3+}$  (1-15 mol %) koncentracijos, t.y. nuo pokyčių (defektų) kristalografinėje granato struktūros gardelėje.  $(\text{YLu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  emisijos smailė yra ties mėlynu diapazonu, ir tai parodo, kad ši medžiaga yra labai perspektyvi balto LED'o pritaikyme [130].  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Pr}$  ir  $(\text{YTb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  taip pat yra perspektyvios medžiagos balto ir mėlyno LED'ų pritaikyme. Įvedus į  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  aktyvatorių prazeodimį, emisijos spektro srityje ties 610 nm atsiranda papildomų smailių, ir dėl to dar labiau padidėja emisijos intensyvumas raudonajame diapazone. Dėl šios priežasties pagerėja spalvinės charakteristikos baltos spalvos LED'uose. Įvedus į  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  terbio, gardelės linijinis parametras padidėja nuo 12,012 Å iki 12,089 Å. Todėl emisijos juosta pasislenka link ilgesnių bangų ir pagerėja spalvinės charakteristikos mėlynos spalvos LED'uose [131].

Vis plačiau tyrinėjamos kompozicinės keraminės matricos (oksidiniai keraminiai kompozitai), pasižyminčios aukšta kaitinimo savitąja varža bei aukštose temperatūrose puikiu tamprumu. Tokios medžiagos yra naudojamos mašinų turbinų gamyboje bei panašiose kitose sistemose, o jų produktyvumas tiesiogiai susijęs su šių medžiagų ilgaamžiškumu aukštose temperatūrose [132-135]. M. C. Mesa su bendraautoriais nustatė, kad  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  eutektinė sistema pasižymi charakteringu tamprumu ir

padidintu atsparumu lenkimui bei gniuždymui (iki 2,7 GPa) esant 1300 K temperatūrai ir atmosferiniam slėgiui [136]. Japonų mokslininkai taip pat tyrinėjo  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  eutektinės sistemos terminį stabilumą 1700 °C temperatūroje ir terminę emisiją nuo 1200 iki 1600 °C. Gauti rezultatai parodė, kad  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  eutektinės sistemos emisijos spektre atsiranda intensyvi juosta ties 1,5  $\mu\text{m}$ , kuri sutampa su GaSb PV elemento jautria emisijos sritimi.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$  eutektinės sistemos spinduolis gali būti naudojamas kaip emituojanti medžiaga [133]. Ištyrus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NdAlO}_3$  eutektinę sistemą paaiškėjo, kad ji išsaugo tvirtumą virš 1300 °C temperatūros [137].  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$  kompozitų kokybę užtikrina geras kristališkumo laipsnis, kristalitų dydis, monolitiškumas, tam tikrų defektų buvimas keramikoje [138].

Ypatingai svarbios yra kai kurių granatų magnetinės savybės [139-141]. Taip pat plačiai yra ištirtos ir lantano aluminato ( $\text{LaAlO}_3$ , LAP) magnetinės savybės [142-144]. Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, jog granato struktūros junginiai yra vienos pagrindinių šiuolaikinės elektronikos pramonės medžiagų, pritaikomų ne tik elektronikos pramonėje, bet ir energetikoje, medicinoje ir kt. Naujų, nebrangių, paprastų, ekologiškų metodų jiems sintetinti paieška, neabejotinai, yra labai svarbi ir aktuali neorganinės chemijos mokslo problema.

## 2. EKSPERIMENTO METODIKA

### 2.1 Reagentai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudotos šios medžiagos: itrio oksidas ( $Y_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); amonio cerio nitratas ( $[NH_4]_2[Ce(NO_3)_6]$ ), 99,9 % grynumo (Lachema, Čekija); praeodimio oksidas ( $Pr_6O_{11}$ ), 99,9 % grynumo (Lachema, Čekija); neodimio oksidas ( $Nd_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); samario oksidas ( $Sm_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); terbio oksidas ( $Tb_4O_7$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); disprozio oksidas ( $Dy_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Aldrich, Vokietija); holmio oksidas ( $Ho_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); erbio oksidas ( $Er_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); tulio oksidas ( $Tm_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Merck, Vokietija); iterbio oksidas ( $Yb_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Aldrich, Vokietija); liutecio oksidas ( $Lu_2O_3$ ), 99,9 % grynumo (Aldrich, Vokietija); aliuminio nitratas nonahidratas ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), 99,9 % grynumo (Aldrich, Vokietija); azoto rūgštis ( $HNO_3$ ), 65 % grynumo (Aldrich, Vokietija); acto rūgštis ( $CH_3CO_2H$ ), 99,5 % grynumo (Chempur, Lenkija); 1,2-etandiolis ( $HOCH_2CH_2OH$ ), 99,5 % grynumo (Aldrich, Vokietija).

Acto rūgštis 0,2 mol/l koncentracijos tirpalas buvo ruošiamas skiedžiant ledinę acto rūgštį (99,5 %) distiliuotu vandeniu. Pradiniai itrio acetato, neodimio acetato, samario acetato, disprozio acetato, holmio acetato, erbio acetato, tulio acetato, iterbio acetato ir liutecio acetato tirpalai buvo ruošiami iš atitinkamų itrio, neodimio, samario, disprozio, holmio, erbio, tulio, iterbio, liutecio oksidų, tirpinant karštame (60-65 °C) 0,2 mol/l acto rūgštis tirpale. Cerio nitrato tirpalas buvo ruošiamas amonio cerio nitrato druskos svėrinį tirpinant distiliuotame vandenyje. Terbio ir praeodimio nitrato tirpalai buvo ruošiami tirpinant terbio ir praeodimio oksidus karštoje (60-65 °C) koncentruotoje (65 %) azoto rūgštyje. Pradinis aliuminio nitrato tirpalas buvo ruošiamas iš  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  svėrinio, tirpinant distiliuotame vandenyje.

### 2.2 Sintezės metodai

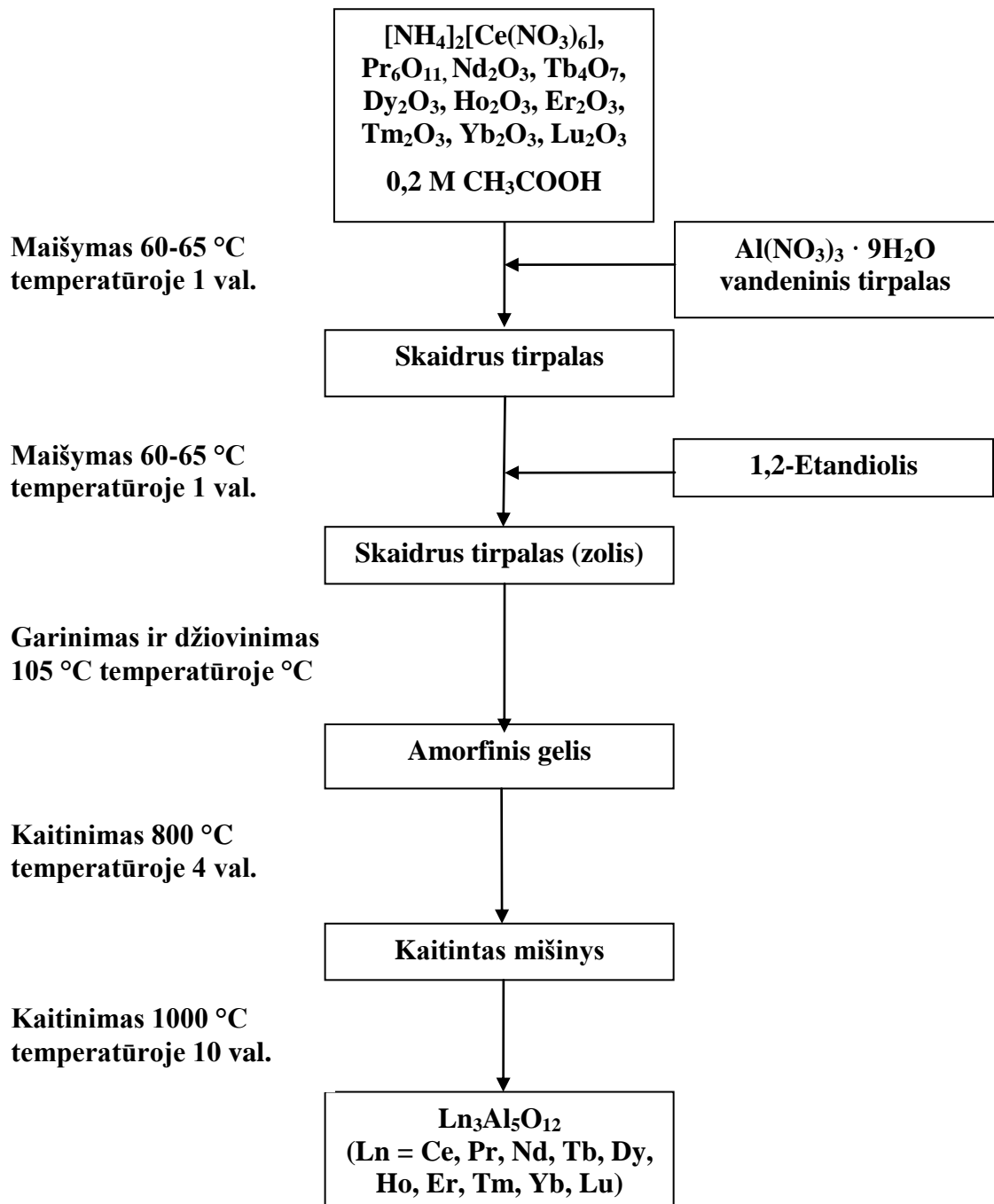
Gerai žinoma zolių-gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose metodika [145] buvo naudota cerio aliuminio granatui ( $Ce_3Al_5O_{12}$ , CeAG), praeodimio aliuminio granatui

(Pr<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, PrAG), neodimio aliuminio granatui (Nd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, NdAG), terbio aliuminio granatui (Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, TbAG), disprozio aliuminio granatui (Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DyAG), holmio aliuminio granatui (Ho<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, HoAG), erbio aliuminio granatui (Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ErAG), tulio aliuminio granatui (Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, TmAG), iterbio aliuminio granatui (Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YbAG) ir liutecio aliuminio granatui (Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, LuAG), sintetinti. Stechiometriniai (neodimio, disprozio, holmio, erbio, tulio, iterbio, liutecio) oksidų kiekiai buvo tirpinami 0,2 M acto rūgštyje. Po 10-12 val. intensyvaus maišymo magnetine maišykle uždengtose dengiamuoju stiklu laboratorinėse stiklinėse, esant 60-65 °C temperatūrai, buvo gauti visiškai skaidrūs metalų druskų tirpalai.

Kadangi terbio ir prazeodimio oksidai 0,2 M acto rūgštyje netirpsta, tai atitinkami jų kiekiai buvo tirpinami karštoje (60-65 °C) 65 % azoto rūgštyje. Po to, tirpalai buvo išgarinami iki sausumo, vėl įpilama 20-25 ml distiliuoto vandens ir vėl garinami. Procesas buvo kartojamas tol, kol tirpalų garų pH vertė buvo ~ 6-7.

Amonio cerio nitratas buvo tirpinamas nedideliame kiekyje distiliuoto vandens.

Į gautus tirpalus, intensyviai maišant, priklausomai nuo sintetinamo junginio sudėties, buvo pilamas vandeninis aliuminio nitrato tirpalas. Supylus visus tirpalus, gauti mišiniai buvo 1 valandą maišomi toje pačioje temperatūroje, po to, nenutraukiant maišymo, į juos buvo pridėdama kompleksus sudarančio reagento 1,2-etandiolio ir dar maišoma uždengtose stiklinėse 1 valandą. Gauti skaidrūs, bespalviai tirpalai buvo koncentruojami atvirose stiklinėse maišant 60–70 °C temperatūroje. Gauti purūs geliai buvo džiovinami 10 valandų 105 °C temperatūroje įprastinėje džiovinimo spintoje ir kruopščiai sutrinami agato grūstuvėje. Tokie geliai buvo 4 valandas kaitinami krosnyje esant 800 °C temperatūrai. Gauti produktai buvo dar kartą kruopščiai sutrinami agato grūstuvėje ir kaitinami 10 valandų krosnyje esant 1000 °C temperatūrai. Po kiekvieno kaitinimo produktai buvo smulkinami agato grūstuvėje. Sintezės schematinis vaizdas yra pateiktas 12 paveiksle.



**12 pav.** Lantanoidų (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų zolių-gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose schema

Neodimiu įterpto itrio aliuminio granato ( $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YNdAG) ( $x = 0,1, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 1,5, 2, 2,5, 3$ ) ir samariu įterpto itrio aliuminio granato ( $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YSmAG) ( $x = 0,1, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$ ) keraminiai mėginiai taip pat buvo sintetunami vandeniniu zolių-gelių metodu. Stechiometriniai (itrio, neodimio, samario) oksidų kiekiai buvo tirpinami 0,2 M acto rūgštyje. Po 10-12 val. intensyvaus maišymo magnetine maišykle uždengtose dengiamuoju stiklu



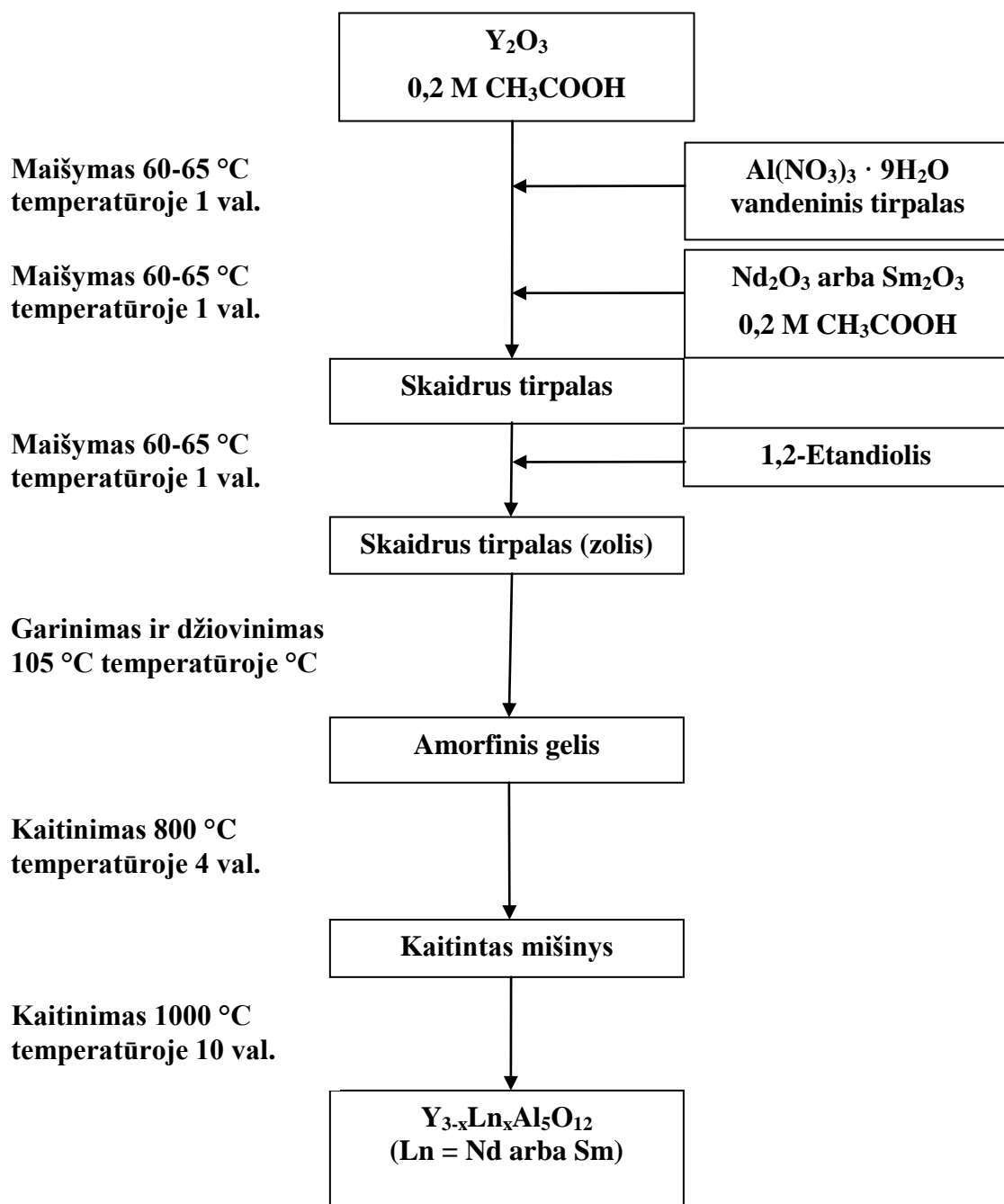
laboratorinėse stiklinėse, esant 60-65 °C temperatūrai, buvo gauti visiškai skaidrūs metalų druskų tirpalai.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ištirpintas 50 ml distiliuoto vandens, ir tirpalas supiltas į pradinį tirpalą. Gautas mišinys buvo maišomas esant tokiai pat temperatūrai 1 valandą. Paskui į reakcijos tirpalą buvo pridedama kompleksus sudarančio reagento 1,2-etandiolio, ir dar maišoma uždengtose stiklinėse 1 valandą. Gauti skaidrūs, bespalviai tirpalai buvo koncentruojami atvirose stiklinėse maišant 60–70 °C temperatūroje. Gauti purūs geliai buvo džiovinami 10 valandų 105 °C temperatūroje įprastinėje džiovinimo spintoje ir kruopščiai sutrinami agato grūstuvėje. Tokie geliai buvo 4 valandas kaitinami krosnyje esant 800 °C temperatūrai. Gauti produktai buvo dar kartą kruopščiai sutrinami agato grūstuvėje ir kaitinami 10 valandų krosnyje esant 1000 °C temperatūrai. Po kiekvieno kaitinimo produktai buvo smulkinami agato grūstuvėje. Sintezės schematinis vaizdas yra pateiktas 13 paveiksle.

### 2.3 Aparatūra

Miltelių Rentgeno spindulių difrakcijos matavimai atlikti Philips Xpert ( $\text{CuK}\alpha$  spinduliuotė;  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (tirti  $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginiai, aprašyti atitinkamai 3.1.1. ir 3.2.1. dalyse), Bruker AXE D8 Focus Diffractometer, LynxEye detector ( $\text{CuK}\alpha$  spinduliuotė;  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (tirti  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginiai, aprašyti 3.1.1. ir 3.3.1. dalyse) difraktometrais kambario temperatūroje.

Infraraudonųjų spindulių spektrai  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  srityje užrašyti Perkin-Elmer FT-IR Spektrum BX II arba Bruker EQUINOX 55/S/NIR FTIR spektrometrais. Mėginiai suspausti į tabletes tiriamąjį pavyzdį sumaišius su 100 °C temperatūroje išdžiovintu KBr (~1,5 masės %).

Mėginių paviršiaus morfologija tirta naudojant skleidžiamuosius elektroninius mikroskopus (SEM) CAM SCAN S4 (tirti  $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginiai, aprašyti atitinkamai 3.1.1. ir 3.2.1. dalyse), FE-SEM Zeiss Ultra 55, In-Lens detector (tirti  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginiai, aprašyti 3.1.1. ir 3.3.1. dalyse).



**13 pav.**  $Y_{3-x}Ln_xAl_5O_{12}$  ( $Ln = Nd$  arba  $Sm$ ) granatų zolių-gelių sintezės vandeniniuose tirpaluose schema

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas

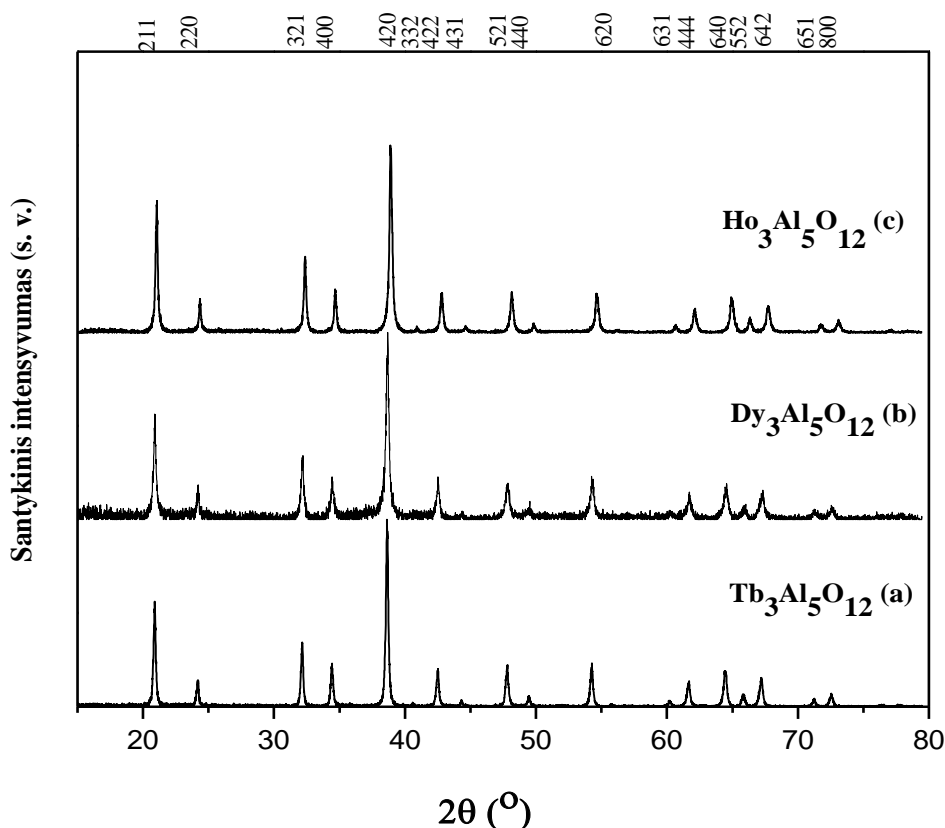
Šioje daktaro disertacijos dalyje pasiūlyta lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų sintezė vandeniniu zolių-gelių metodu. Pirmą kartą vandeniniu zolių-gelių metodu susintetinti ir išsamiai apibūdinti  $Tb_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $Ho_3Al_5O_{12}$ ,  $Er_3Al_5O_{12}$ ,  $Tm_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}$  ir  $Lu_3Al_5O_{12}$  junginiai.

Pateikti mokslinių tyrimų rezultatai terbio jonų šaltiniu naudojant terbio oksidą, disprozio – disprozio oksidą, holmio – holmio oksidą, erbio – erbio oksidą, tulio – tulio oksidą, iterbio – iterbio oksidą, lutecio – liutecio oksidą. Komplexus sudarančiu reagentu buvo pasirinktas 1,2-etandiolis.

##### 3.1.1 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu nustatytas lantanoidų aliuminio granatų (LnAG) fazinis grynumas ir cheminės sudėties pokyčiai, keičiant sintezės parametrus. Kaip jau buvo paminėta eksperimentinėje dalyje, susintetinti 65 °C temperatūroje Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O, Lu-Al-O pradiniai geliai buvo išdžiovinti 105 °C temperatūroje, po to 4 valandas kaitinti 800 °C temperatūroje ir galutinai kaitinti 10 valandų 1000 °C temperatūroje. Taip gautų sintezės produktų Rentgeno spindulių difraktogramos yra pateiktos 14–16 paveiksluose. Tb-Al-O, Dy-Al-O ir Ho-Al-O gelių, kaitintų 1000 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 14 paveiksle. Iš 14 (a) paveiksle pateiktos difraktogramos matyti, kad Tb-Al-O gelį kaitinus 1000 °C temperatūroje susidaro vienfazis terbio aliuminio granatas ( $Tb_3Al_5O_{12}$ ). XRD difraktograma buvo lyginama su duomenų bazėje esančiais  $Tb_3Al_5O_{12}$  kristalografiniais duomenimis (PDF [17-735]). 14 (a) paveiksle stebimos smailės prie apytikslių 2θ verčių 21; 24; 32; 34; 38; 40.5; 42; 44; 48; 49; 54; 56; 60; 62; 65; 66; 68; 71 ir 73° atitinka terbio aliuminio

granato fazės pagrindinius difrakcinius atspindžius. Todėl galima daryti išvadą, kad šios zolių-gelių sintezės sąlygos tinkamos  $Tb_3Al_5O_{12}$  sintetinti.

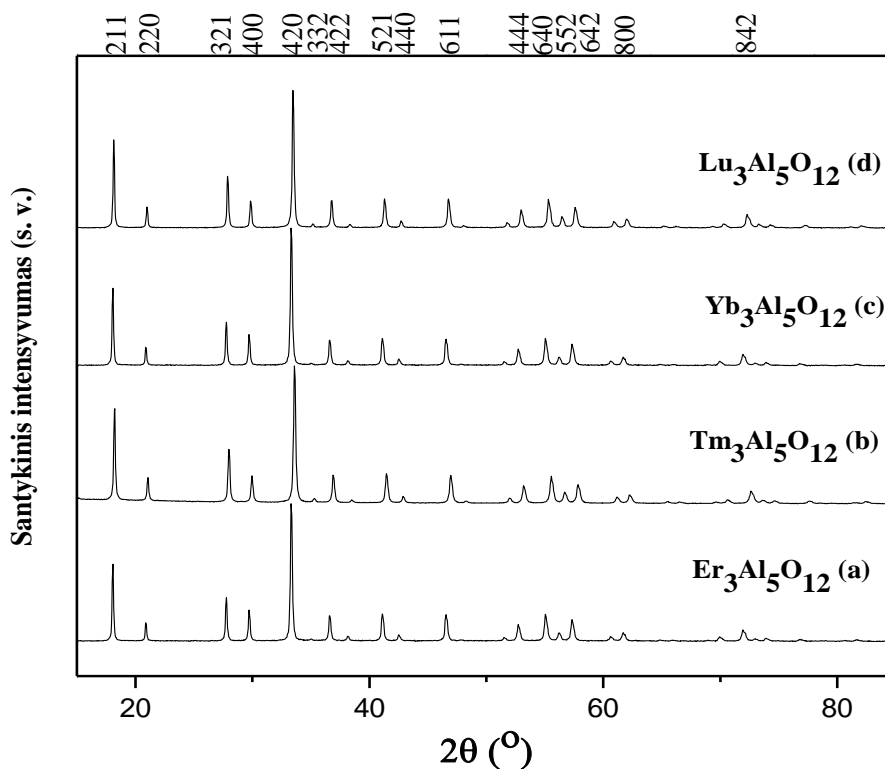


**14 pav.** Tb-Al-O (a), Dy-Al-O (b) ir Ho-Al-O (c) gelių, kaitintų  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos

Dy-Al-O gelio, kaitinto toje pačioje temperatūroje, XRD difraktograma pavaizduota 14 (b) paveiksle. Šiuo atveju galutinis sintezės produktas yra taip pat vienfazis granato kristalinės struktūros junginys, t. y.  $Dy_3Al_5O_{12}$  (ICSD [00-022-1093]). Iš XRD difraktogramos nustatyta, kad smailės prie  $2\theta$  verčių 21; 24; 32; 34; 38; 40,5; 43; 45; 48; 49; 54; 60; 62; 65; 66; 68; 72 ir  $73^\circ$  yra charakteringosios  $Dy_3Al_5O_{12}$  granato fazės smailės. Taigi šiose sintezės sąlygose buvo gautas ir vienfazis  $Dy_3Al_5O_{12}$  granatas. Ho-Al-O gelio, kaitinto  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktograma pateikta 14 (c) paveiksle. Visos difraktogramoje matomos smailės atitinka  $Ho_3Al_5O_{12}$  granato struktūros smailes, pateiktas duomenų bazėje (ICSD [00-076-0112]). Charakteringos holmio aliuminio granato fazės smailės yra ties tokiais  $2\theta$  vertėmis: 18; 21; 28; 29; 33; 35; 36; 38; 41; 42; 46; 47; 51; 52; 55; 56; 57; 60; 61; 65; 66; 69; 70; 72;  $73^\circ$ .

Taigi, vėl parinkti tikslūs zolių-gelių sintezės metodo parametrai leido susintetinti norimą junginį.

Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O ir Lu-Al-O gelių, kaitintų 1000 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 15 paveiksle.

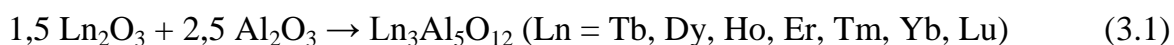


**15 pav.** Er-Al-O (a), Tm-Al-O (b), Yb-Al-O (c) ir Lu-Al-O (d) gelių, kaitintų 1000°C temperatūroje, XRD difraktogramos

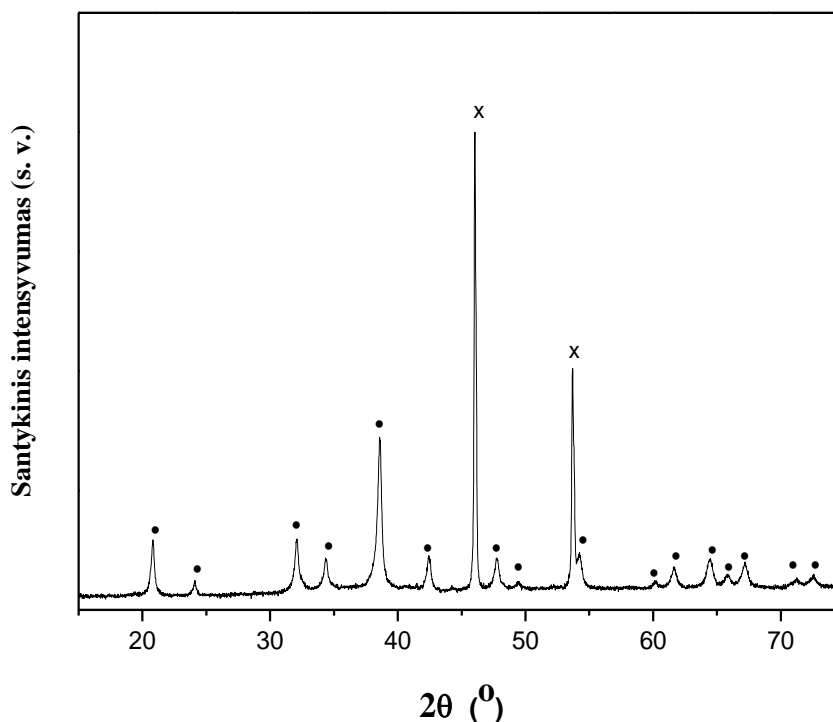
Iš 15 paveiksle pateiktų difraktogramų akivaizdžiai matyti, kad kaitinant Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O ir Lu-Al-O gelius 1000 °C temperatūroje susidaro granato struktūros junginiai. 15 (a) paveiksle pateiktoje difraktogramoje matomos smailės atitinka  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granato struktūros smailes, pateiktas duomenų bazėje (PDF [32-12]). Charakteringos erbio aluminio granato fazės smailės yra ties tokiais  $2\theta$  vertėmis: 21; 24; 32,5; 34; 39; 41; 43; 48; 49; 54; 60; 62; 65; 66; 68; 72 ir 73°. Labai panašios smailės yra stebimos ir tulio aluminio granato atveju. Tm-Al-O gelio, kaitinto 1000 °C temperatūroje, XRD difraktogramoje (15 (b) paveikslas) būdingų difrakcinių smailių  $2\theta$  vertės yra: 18; 21; 28; 30; 33,5; 35; 36; 38; 41; 42; 46; 48; 51;

53; 55; 56,5; 57; 61; 62; 65; 66; 69; 70; 72; 73; 74; 77°. Šias vertes palyginus su literatūros duomenimis (ICSD [04-001-9712]), galima daryti išvadą, kad taip pat susidarė vienfazis tulio aliuminio granatas ( $Tm_3Al_5O_{12}$ ). Yb-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma pavaizduota 15 (c) paveiksle. XRD difraktograma yra beveik analogiška erbio ir tulio aliuminio granatų atvejams. Tomis pačiomis sintezės sąlygomis taipogi susidarė vienfazis iterbio aliuminio granatas. Smailių 2 $\theta$  vertės: 18; 21; 28; 30; 33; 35; 37; 38,5; 41,5; 43; 47; 48; 52; 53; 55; 56; 58; 61; 62; 65,5; 66,5; 69; 71; 73; 74; 77° atitiko iterbio aliuminio granato fazės pagrindinius standartinius difrakcinius atspindžius (ICSD [00-023-1476]). Todėl galima daryti išvadą, kad tas pats sintezės metodas yra tinkamas ir iterbio aliuminio granatui ( $Yb_3Al_5O_{12}$ ) susidaryti. 15 (d) paveiksle pateikta Lu-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma. Liutecio atveju galutinis sintezės produktas yra taip pat vienfazis granato kristalinės struktūros junginys, t. y.  $Lu_3Al_5O_{12}$ . Iš XRD analizės duomenų nustatytos smailės ties tokiomis 2 $\theta$  vertėmis: 18; 21; 28; 30; 33; 35; 37; 38,5; 41,5; 43; 47; 48; 52; 53; 55,5; 56; 58; 61; 62; 65; 66,5; 69; 70; 72; 73; 74; 77; 78,5; 81,5; 82,5 ir 85° yra charakteringieji  $Lu_3Al_5O_{12}$  (ICSD [04-001-9996]) difrakciniai atspindžiai. Todėl galima daryti išvadą, kad šios sintezės sąlygos yra tinkamos ir lutecio aliuminio granatui susidaryti.

Apibendrinant Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatus galima daryti išvadą, kad pasirinktų lantanoidų (terbio, disprozio, holmio, erbio, tulio, iterbio ir liutecio) aliuminio granatų formavimasis vyksta pagal šią kietafazės reakcijos lygtį:



Norėdami įsitikinti, ar galima susintetinti  $Tb_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $Ho_3Al_5O_{12}$ ,  $Er_3Al_5O_{12}$ ,  $Tm_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}$  ir  $Lu_3Al_5O_{12}$  ir žemesnėje temperatūroje, Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O ir Lu-Al-O geliai buvo kaitinami 10 valandų 900 °C temperatūroje. Tačiau visais septyniais atvejais XRD difraktogramos parodė, kad susidaro daugiafaziai sintezės produktai. Rezentacinė Er-Al-O gelio, kaitinto 900 °C temperatūroje, XRD difraktograma yra pateikta 16 paveiksle.



**16 pav.** Er-Al-O gelio, kaitinto 900°C temperatūroje, XRD difraktograma.

Priemaišinės fazės pažymėtos: • -  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , x -  $\text{ErAlO}_3$ .

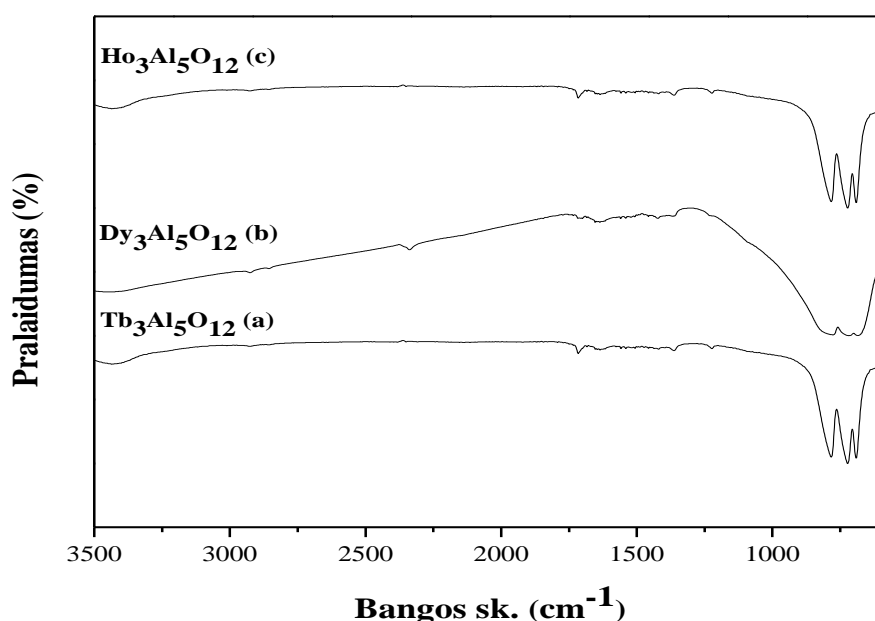
Iš 16 paveikslo duomenų nustatyta, kad susintetintas 900°C temperatūroje pavyzdys, yra sudarytas iš dviejų skirtingų fazių: iš perovskitinio erbio aluminato ( $\text{ErAlO}_3$ ) fazės, kurio intensyviausios smailės yra prie  $2\theta \approx 46$  ir  $54^\circ$ , ir EAG fazės. Taigi, galima daryti išvadą, kad mažinant kaitinimo temperatūrą nuo 1000°C iki 900°C, nėra gaunamas vienfazis sintezės produktas. Matomai,  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  fazių pasiūlytu zolių-gelių sintezės metodu optimali susidarymo temperatūra yra 1000°C.

Apibendrinant Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenis galime daryti išvadą, kad pasiūlytas zolių-gelių sintezės metodas vandeniniuose tirpaluose yra tinkamas (efektyvus, ekonomiškąs, draugiškąs aplinkai) ir patrauklus lantanoidų granatams ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) sintetinti gana žemoje (1000°C) temperatūroje.

### 3.1.2 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu

IR spektroskopijos metodas buvo papildomai panaudotas zolių-gelių sintezės produktams apibūdinti. Žinoma, kad infraraudonosios spektroskopijos analizės duomenys, vadinamieji „pirštų atspaudai“, leidžia nustatyti medžiagų cheminę prigimtį ir įvertinti susintetintų junginių struktūrinės savybes [146-148].

$Tb_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $Ho_3Al_5O_{12}$ ,  $Er_3Al_5O_{12}$ ,  $Tm_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}$  ir  $Lu_3Al_5O_{12}$  granatų IR spektrai pateikti atitinkamai 17 ir 18 paveiksluose.

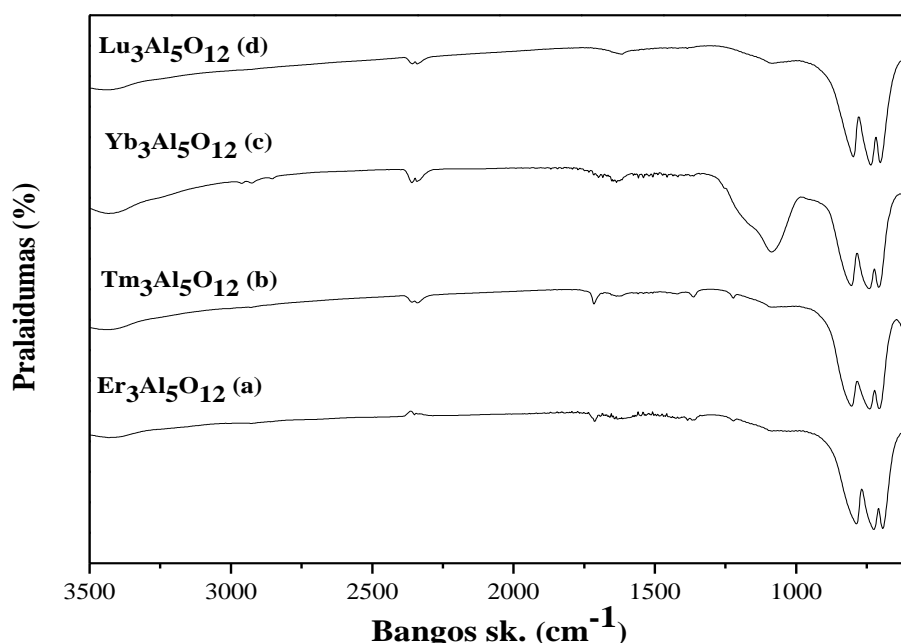


17 pav.  $Tb_3Al_5O_{12}$  (a),  $Dy_3Al_5O_{12}$  (b) ir  $Ho_3Al_5O_{12}$  (c) granatų IR spektrai.

Akivaizdu, kad visi šie IR spektrai labai panašūs. Plati absorbcijos juosta 3400–3300  $cm^{-1}$  srityje ir mažiau intensyvios smailės apie 1600  $cm^{-1}$  yra priskiriamos O–H virpesiams, kurios keraminių pavyzdžių paviršiuje atsiranda dėl adsorbuotos drėgmės [149]. Visuose IR spektruose matoma smailė ties 2350  $cm^{-1}$ , atsirandanti dėl matavimų atmosferoje esančio anglies dioksido (C=O virpesiai) [146, 147]. Svarbiausias IR spektrų bruožas yra tas, kad plati absorbcijos juosta bangos skaičių intervale nuo 950 iki 450  $cm^{-1}$  yra išsiskaidžiusi į kelias smailes (780  $cm^{-1}$ , 747  $cm^{-1}$ , 650  $cm^{-1}$ , 460  $cm^{-1}$ ). Būtent toks IR spektro bruožas, kaip teigiama literatūroje, atsiranda dėl granato struktūroje esančio tetraedriškai koordinuoto  $[AlO_4]$  ir



oktaedriškai koordinuoto  $[\text{AlO}_6]$  virpesių, t. y. patvirtina  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  kristalų formavimąsi [30-32]. Nežymus IR spektrų skirtumas skirtumas tarp susintetintų pavyzdžių yra tik dėl lantanoidų jonų išsidėstymo dodekaedrinėse padėtyse. Tačiau skirtumas tarp  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  ir  $\text{Lu}^{3+}$  joninių spindulių yra labai mažas (skiriasi tik nuo 0, 92 Å  $\text{Tb}^{3+}$  iki 0,86 Å  $\text{Lu}^{3+}$ ).  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  IR spektre vienos plačios ir intensyvios juostos ties  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  prigimtį, deja, paaiškinti gana sudėtinga.

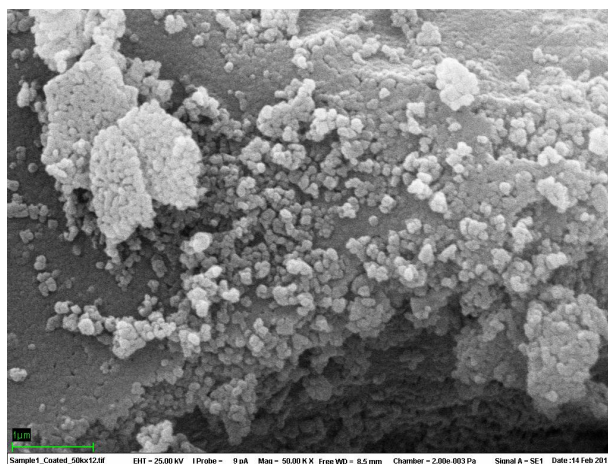
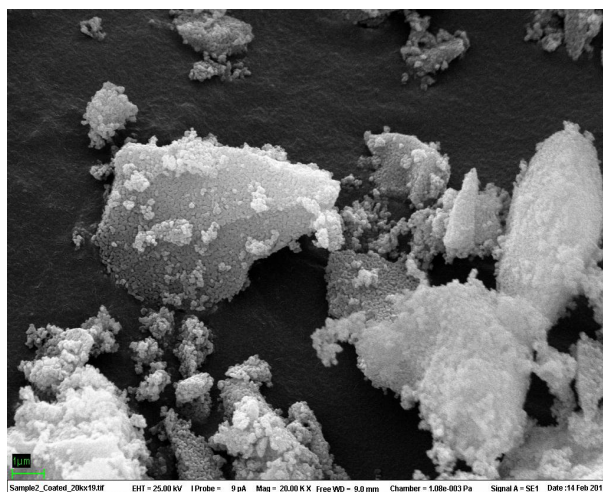
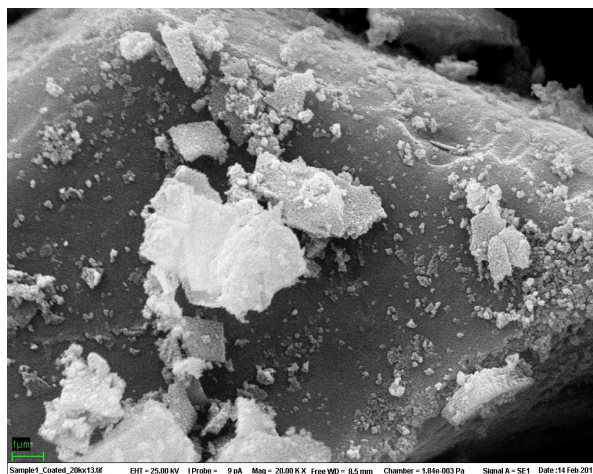


**18 pav.**  $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (a),  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (b),  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (c) ir  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (d) granatų IR spektrai.

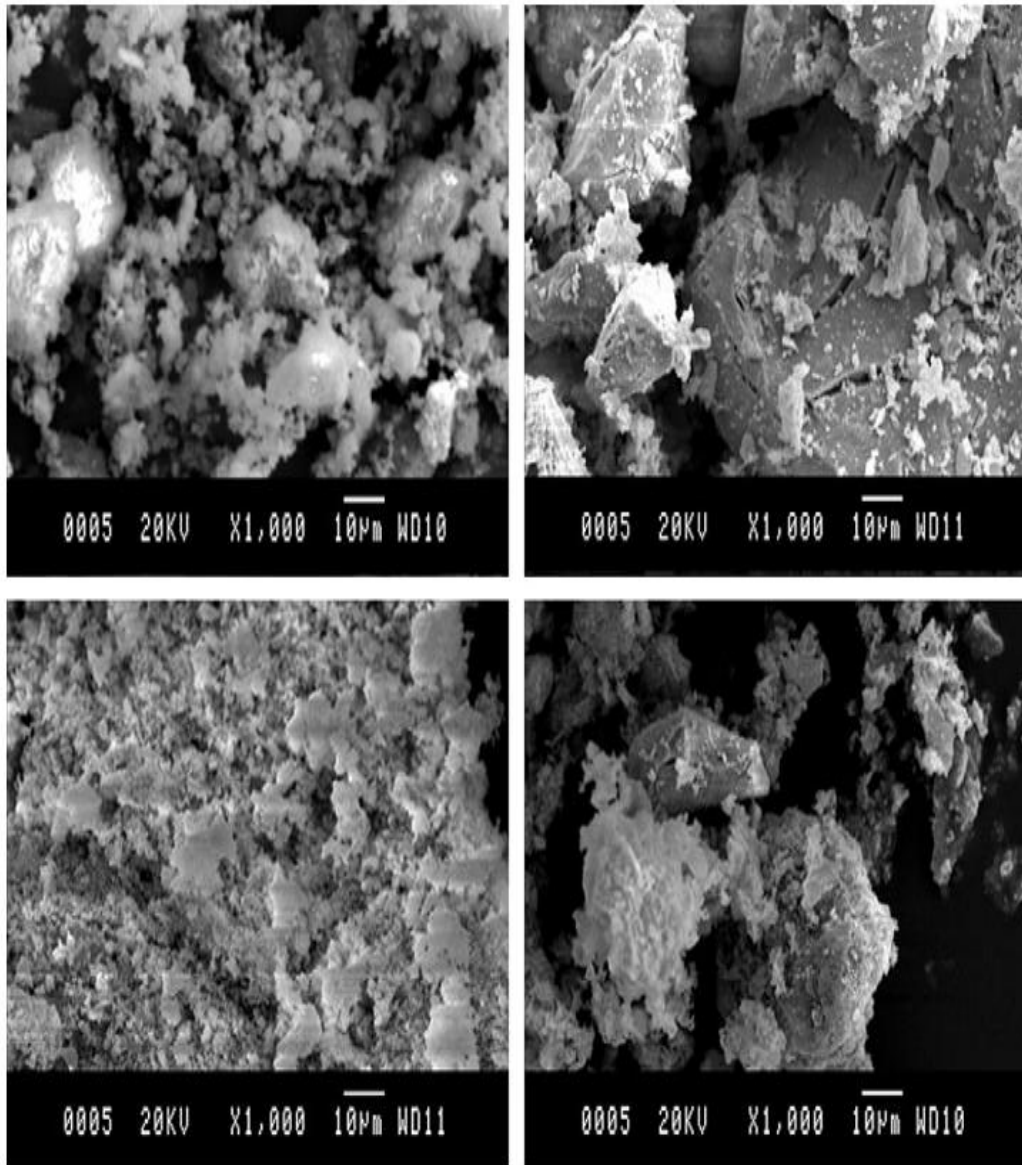
Apibendrinant galime pasakyti, kad IR spektroskopinės analizės rezultatai patvirtina ir papildo anksčiau nagrinėtus XRD analizės duomenis.

### 3.1.3 Lantanoidų (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu

Skleidžiamoji elektroninė mikroskopija (SEM) yra panaudota galutinių sintezės produktų paviršiaus morfologiniams ypatumams apibūdinti. 19 ir 20 paveiksluose pateiktos atitinkamai Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O, Lu-Al-O gelių, kaitintų 5 valandas 800 °C temperatūroje, SEM nuotraukos.



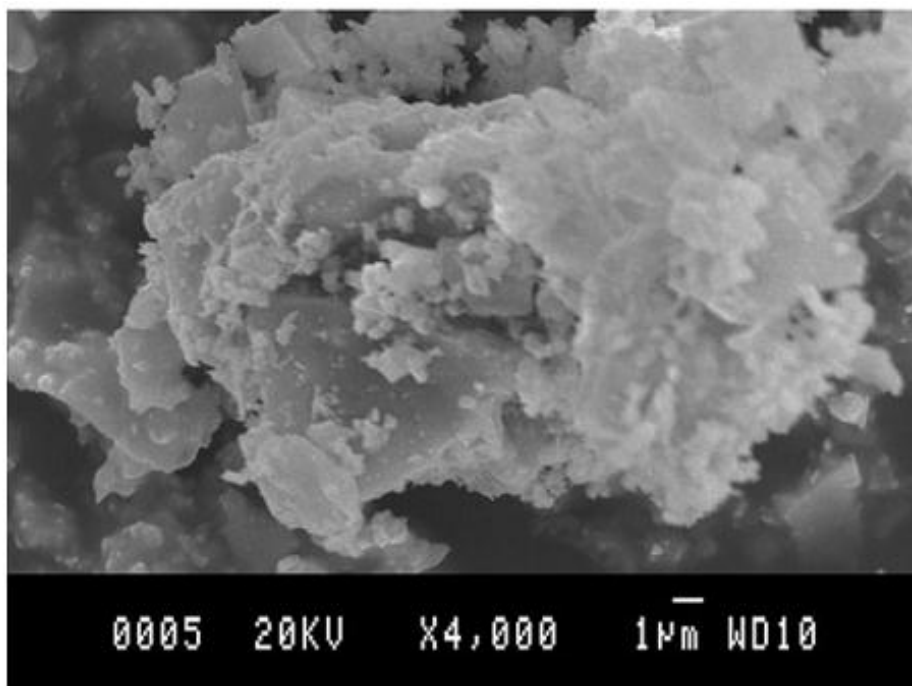
**19 pav.** Tb-Al-O (a, viršuje), Dy-Al-O (b, viduryje) ir Ho-Al-O (c, apačioje) gelių, kaitintų 5 valandas 800°C temperatūroje, SEM nuotraukos.



**20 pav.** Er-Al-O (a, viršuje, kairėje), Tm-Al-O (b, viršuje, dešinėje), Yb-Al-O (c, apačioje, kairėje) ir Lu-Al-O (d, apačioje, dešinėje) gelių, kaitintų 5 valandas 800°C temperatūroje, SEM nuotraukos.

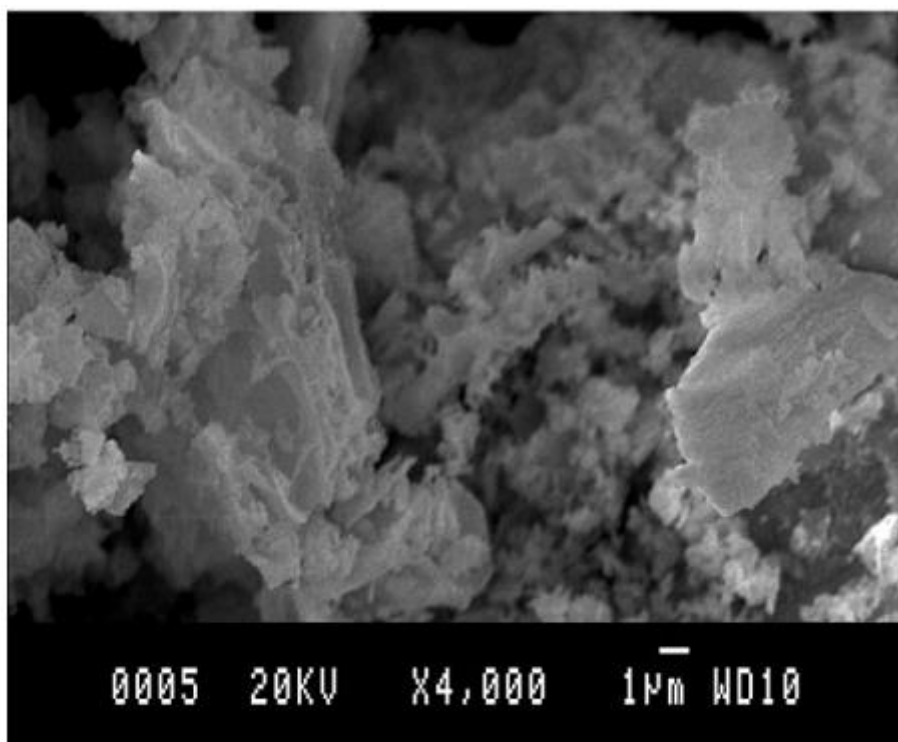
Iš šiuose paveiksluose pateiktų SEM nuotraukų matyti, kad visų susintetintų 800°C temperatūroje produktų paviršius sudarytas iš skirtingos formos kristalinių ir įvairios formos amorfinių dalelių, kurios dalinai yra aglomeruotos. Taigi, šie SEM rezultatai parodo, kad 800°C temperatūroje dar susidaro daugiafaziai sintezės produktai.

21–27 paveiksluose pateiktos atitinkamai  $Tb_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$ ,  $Ho_3Al_5O_{12}$ ,  $Er_3Al_5O_{12}$ ,  $Tm_3Al_5O_{12}$ ,  $Yb_3Al_5O_{12}$  ir  $Lu_3Al_5O_{12}$  granatų SEM nuotraukos.



**21 pav.** Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

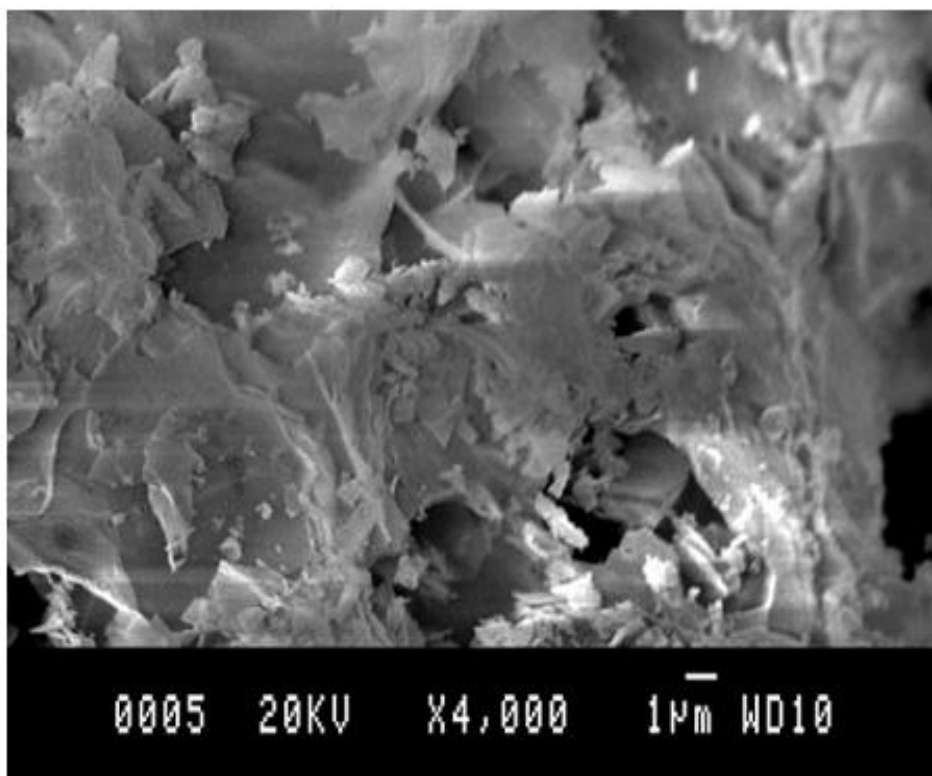
21 paveiksle pavaizduota Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> SEM nuotrauka. Iš šios nuotraukos matyti, kad terbio aliuminio granato, susintetinto zolių-gelių metodu, plokštuminių kristalitų dydis kinta nuo 1,5 µm iki 5 µm. Dalelės pasižymi grublėtu paviršiumi, o kristalitai yra suaugę tarpusavyje, sudarydami agregatus. Iš Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> granato SEM nuotraukos (22 pav.) matyti, kad taip pat susidarė skirtingo dydžio plokštuminiai kristalitai (0,5–6 µm). Taip pat šio granato paviršiaus morfologijai yra būdingas kristalitų aglomeracijos reiškinys. 23 paveiksle pavaizduota Ho<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> SEM nuotrauka. Morfologinė nuotrauka parodo, kad holmio aliuminio granatas yra sudarytas iš vienodos formos plokštuminių kristalitų. Kristalitų dydis taip pat nėra tolygiai pasiskirstęs – vyrauja 4-8 µm dydžio kristalitai. Tačiau kai kurių kristalitų dydis svyruoja tarp 1 ir 2 µm, o nedaugelis yra mažesni nei 1 µm. SEM nuotrauka, pavaizduota 24 paveiksle, rodo, kad Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> granato, susintetinto zolių-gelių metodu, kristalitų dydis yra panašus (3-8 µm). Iš nuotraukos matyti, kad paviršius nėra pakankamai vienalytis ir formuojasi skirtingos formos kristalitai. Tačiau dominuoja plokštuminiai kristalitai.



**22 pav.**  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



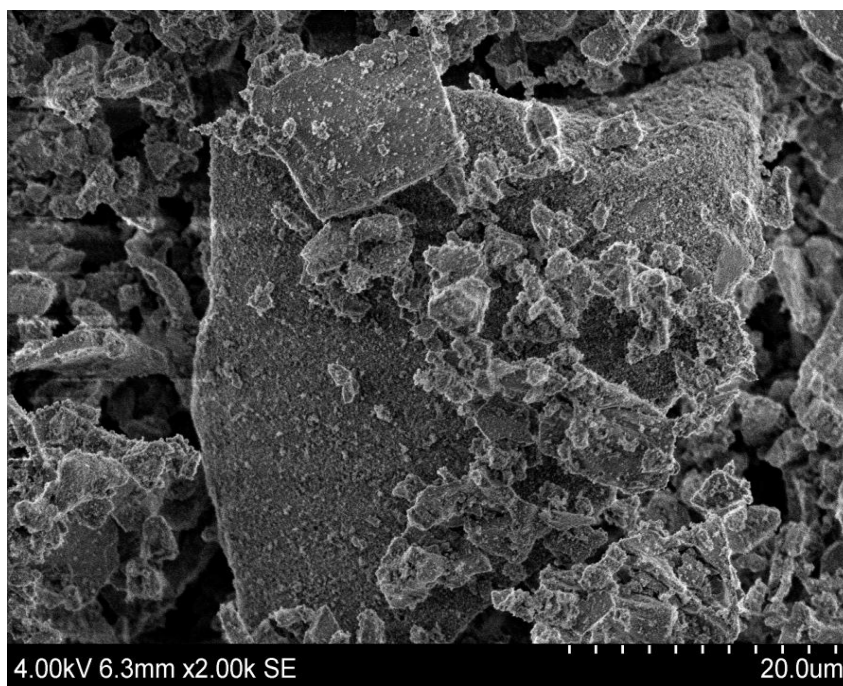
**23 pav.**  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



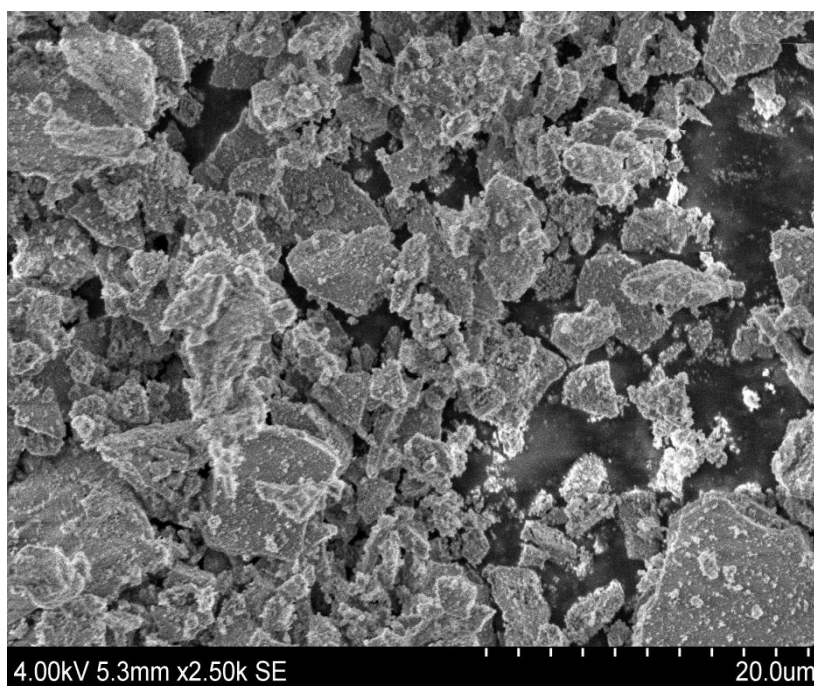
**24 pav.** Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> SEM nuotrauka (25 paveikslas) labai panaši į holmio aliuminio granato SEM nuotrauką (žr. 23 paveikslą). Didesni plokštuminiai kristalitai (~10 µm) yra padengti mažesniais (~1-3 µm). Iterbio aliuminio granato SEM nuotrauka pavaizduota 26 paveiksle. Vėlgi aiškiai matyti, kad susidarę kristalitai yra plokštuminiai, o kristalitų dydis svyruoja intervale 1–10 µm. 27 paveiksle pavaizduota Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> granato SEM nuotrauka. Iš 27 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos matyti, kad kristalitų dydis labai skirtingas, svyruoja plačiame intervale - nuo vos kelių mikrometrų iki 50 mikrometrų. Tačiau, kaip ir ankstesniais atvejais, taip pat dominuoja plokštuminiai kristalitai. Taigi, Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ho<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Er<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Tm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Yb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ir Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> granatų SEM nuotraukos parodo, zolių-gelių sintezės metu, taikant vienodas sintezės sąlygas, susidaro labai panašios mikrostruktūros medžiagos. Junginių morfologija beveik nepriklauso nuo lantanoido, esančio granato kristalinėje gardelėje, prigimties. Šios sintezės sąlygos leidžia sukurti plokštuminių, mikrometrinių lantanoidų granatų kristalitų dizainą.

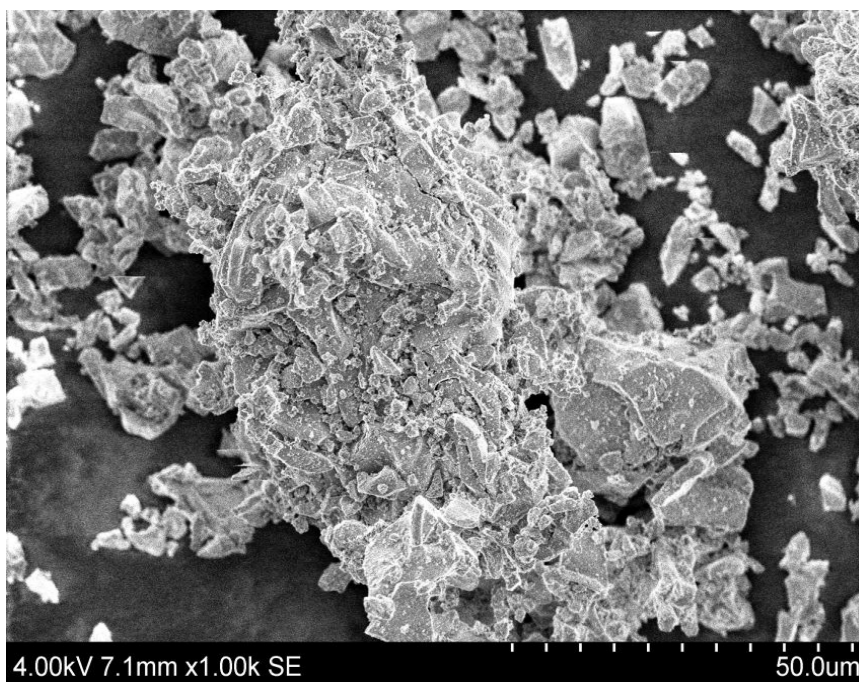




**25 pav.**  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



**26 pav.**  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



**27 pav.** Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Apibendrinant galima pasakyti, kad morfologiniai sintetintų granatų pavyzdžių tyrimai, bei šių duomenų interpretacija, svariai papildė rezultatus, gautus XRD analizės ir IR spektroskopijos tyrimais.

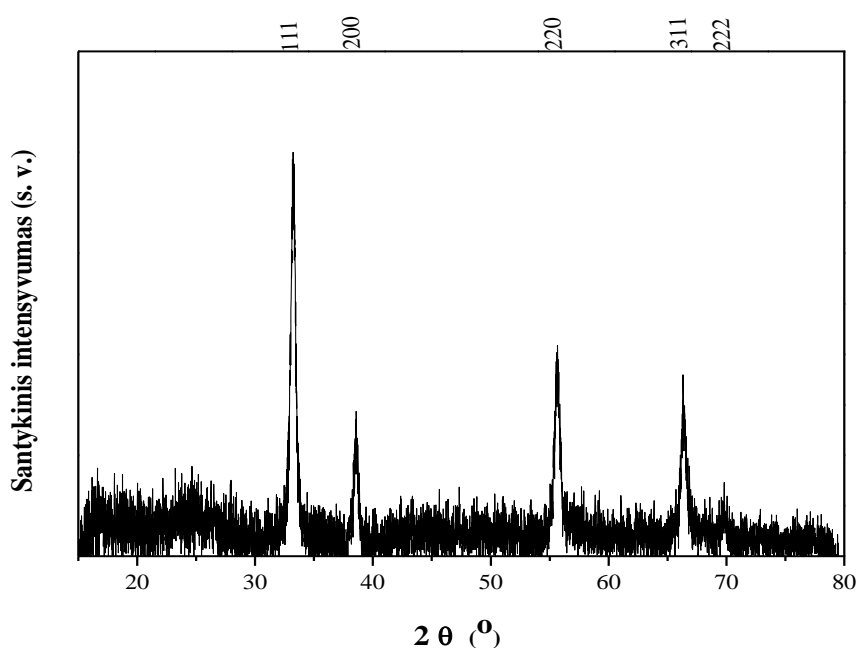
### **3.2 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas**

Šioje daktaro disertacijos dalyje lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatams Ce<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Pr<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Nd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sintetinti pirmą kartą pasiūlytas vandeninis zolių-gelių metodas. Šioje dalyje apibendrinti mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant Ce<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Pr<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ir Nd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cerio jonų šaltiniu naudojant cerio oksidą, prazeodimio jonų šaltiniu – prazeodimio oksidą, neodimio jonų šaltiniu – neodimio oksidą, kompleksus sudarančiu reagentu – 1,2-etandiolį. Gauti sintezės produktai apibūdinoti įvairiais tyrimo metodais.



### 3.2.1 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu

Visi trys pradiniai Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O geliai, susintetinti 65 °C temperatūroje ir išdžiovinti 105 °C temperatūroje, buvo 4 valandas kaitinti 800 °C temperatūroje ir pakartotinai kaitinti 10 valandų 1000 °C temperatūroje. Susintetinti keraminiai produktai buvo tiriami Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu. Ce-Al-O gelio, kaitinto 10 val. 1000 °C temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktograma pateikta 28 paveiksle.

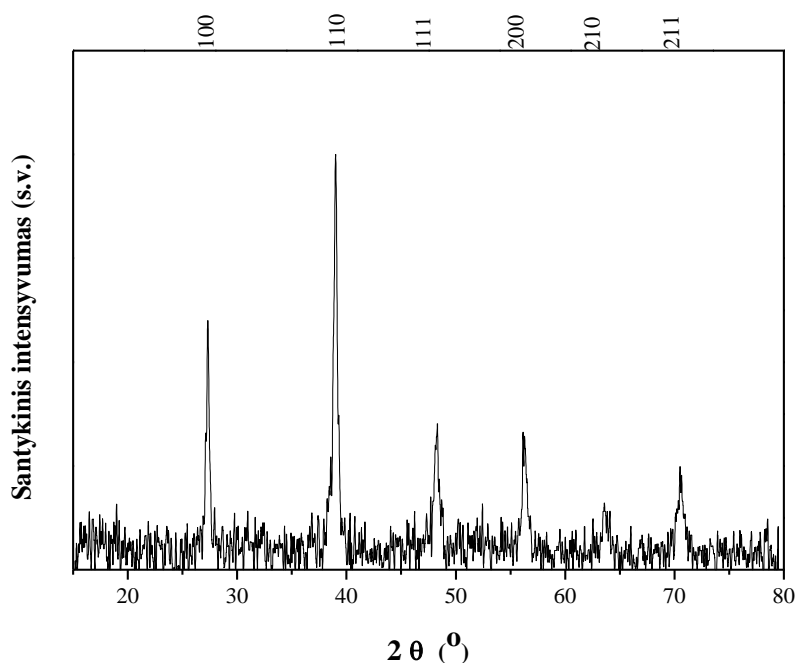


**28 pav.** Ce-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma.

Iš 28 paveiksle pateiktos difraktogramos matyti, kad Ce-Al-O gelį kaitinus 10 valandų 1000 °C temperatūroje, tikėtinas cerio aliuminio granatas nesusidaro. Vietoje kristalinės granato fazės susidarė cerio oksidas (CeO<sub>2</sub>). Visos difraktogramoje stebimos smailės priklauso CeO<sub>2</sub> fazei (šie rezultatai gerai sutinka su PDF rinkmenose susistemintais duomenimis PDF [34-394]). Aišku, kad turėjo susidaryti ir kažkuri aliuminio oksidinė fazė, kadangi aliuminis šiose kaitinimo sąlygose negalėjo išgaruoti. Kaip matyti, XRD spektrui yra būdingas aukštas foninis triukšmas, kuris liudija apie produkto žemą kristališkumo laipsnį. Todėl galima daryti išvadą, kad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksido

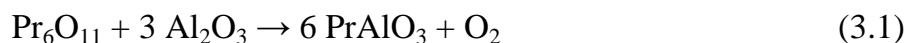
charakteringosios smailės arba pasislepia foniniame triukšme, arba susidaręs aliuminio oksidas yra amorfinis.

Pr-Al-O gelio, kaitinto 10 val. 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma pavaizduota 29 paveiksle.

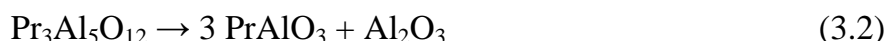


**29 pav.** Pr-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma.

Prazeodimio atveju, iš XRD difraktogramos (29 pav.) matyti, kad tose pačiose sintezės sąlygose  $\text{Pr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatas taip pat nesusidarė. Smailės prie  $2\theta$  reikšmių 27; 38; 48; 56; 63; 70 yra priskirtinos perovskitinio prazeodimio aluminato ( $\text{PrAlO}_3$ ) fazei. Taigi, atsižvelgus į gautus XRD duomenis, galima teigti, kad šiuo atveju, vyksta perovskitinio prazeodimio aluminato susidarymas pagal šią reakciją:

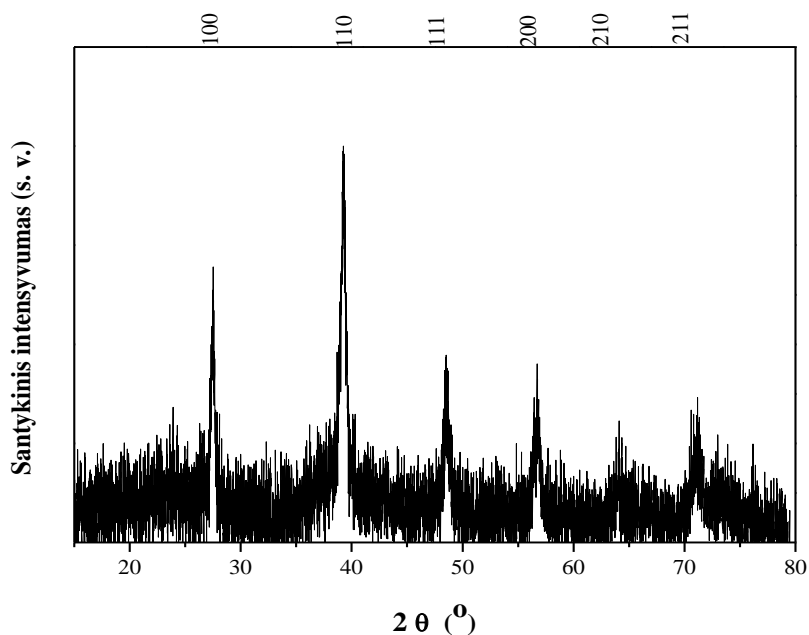


Arba vyksta metastabilaus šiose sintezės sąlygose prazeodimio aliuminio granato terminės disociacijos procesas pagal šią reakciją:



Jei vyksta pastaroji reakcija, vietoje norimo prazeodimio aliuminio granato, susidarė dviejų fazių sistema – prazeodimio aluminato ir aliuminio oksido kompozitas. Tačiau aliuminio oksido smailės difraktogramoje neišryškėja, greičiausiai, kaip ir ankstesniu atveju, dėl per žemo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristališkumo.

Panašūs efektai stebimi ir neodimio aliuminio granato atveju. Nd-Al-O gelio, kaitinto 10 val. 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma pavaizduota 30 paveiksle.



**30 pav.** Nd-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma.

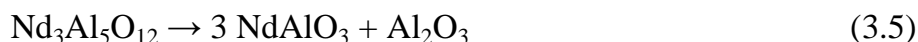
30 paveiksle charakteringosios difrakcinės smailės yra stebimos ties 2θ reikšmėmis 27; 38; 48; 56; 64; 71. Lyginant su literatūros duomenimis, vėlgi galima daryti išvadą, kad vietoje Nd<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> susidarė perovskitinis neodimio aluminatas NdAlO<sub>3</sub>. Aukštatemperatūrio kaitinimo metu vietoje norimos reakcijos, kurios metu susidarytų neodimio aliuminio granatas:



vyksta perovskitinio neodimio aluminato susidarymas pagal šią reakciją:



Teoriškai, galimas ir atvejis, kai susidaręs tam tikru metu metastabilus neodimio aliuminio granatas iškart skyla į tuos pačius produktus:



Taigi, vietoje norimo neodimio aliuminio granato, šiomis sintezės sąlygomis galėjo susidaryti dvifazė sistema – perovskitinio neodimio aluminato ir aliuminio oksido kompozitas. Kadangi sintezės produkto, gauto 1000°C temperatūroje, difraktogramoje stebimi tik NdAlO<sub>3</sub> difrakciniai atspindžiai ir didelis foninis

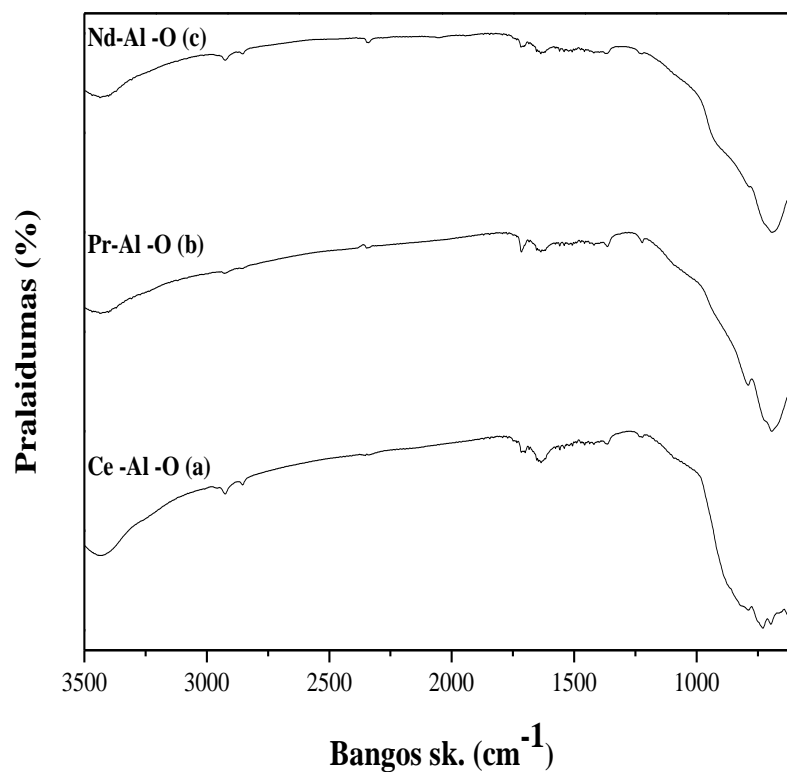
“triukšmas”, galima daryti išvadą, kad aliuminio oksidas pasižymi nedideliu kristališkumo laipsniu.

Norint įrodyti, kad lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų fazės nesiformuoja nei aukštesnėje, nei žemesnėje temperatūrose, Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O geliai buvo kaitinami 10 valandų 800 °C ir 1200°C temperatūroje. Tačiau XRD rezultatai parodė, kad nei 800 °C, nei 1200°C temperatūrose lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų fazės nesiformuoja, o formuojasi  $\text{CeO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{LnAlO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$  (Ln = Pr, Nd) mišiniai. Tačiau tokie mišiniai, legiruoti kitais lantanoidais, irgi gali būti potencialios luminescencinės medžiagos. Šie tyrimai bus atlikti ateityje.

### **3.2.2 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu.**

Iš literatūros duomenų ir eksperimentinių rezultatų, apibendrintų 3.1 dalyje, yra žinoma, kad granato kristalinės struktūros junginiams yra charakteringas plačios adsorbcijos juostos bangos skaičių intervale nuo 950 iki 450  $\text{cm}^{-1}$  išsiskaidymas į kelias smailes. Jos priskirtinos granato struktūros tetraedrinės [Al-O] ir oktaedrinės [Al-O] aplinkos virpesiams [8, 150]. Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O gelių, kaitintų 10 val. 1000 °C temperatūroje, IR spektrai pateikti 31 paveiksle. Tačiau, nei Ce-Al-O, nei Pr-Al-O, nei Nd-Al-O gelių, kaitintų 1000°C temperatūroje, IR spektruose tokio minėtos juostos išsiskaidymo į kelias sudedamąsias smailes nėra. Be to, matome, kad Pr-Al-O, Nd-Al-O gelių, kaitintų 1000°C temperatūroje, IR spektrai yra labai panašūs. Tai leidžia daryti išvadą, kad šių sintezės produktų cheminė prigimtis yra labai panaši. Tačiau, Ce-Al-O gelio, kaitinto 1000°C temperatūroje, IR spektras, intervale nuo 664 iki 455  $\text{cm}^{-1}$ , skiriasi nuo Pr-Al-O, Nd-Al-O gelių kaitinimo produktų IR spektrų. Ši sritis būdinga (M-O) virpesiams, ir tai parodo, kad cerio atveju, susidarė ne perovskitas, o cerio oksidas ( $\text{CeO}_2$ ).

Be to, stebima plati juosta IR spektrų 3600–3300  $\text{cm}^{-1}$  srityje ir mažiau intensyvios smailės apie 1600  $\text{cm}^{-1}$  yra priskiriamos O–H virpesiams. Tai liudija, kad keraminių pavyzdžių, laikomų įprastinėse atmosferos sąlygose, paviršius adsorbuoja drėgmę. Visuose IR spektruose matoma neintensyvi smailė ties ~2350  $\text{cm}^{-1}$  priklauso atmosferoje esančiam anglies dioksidui (C=O virpesiai).

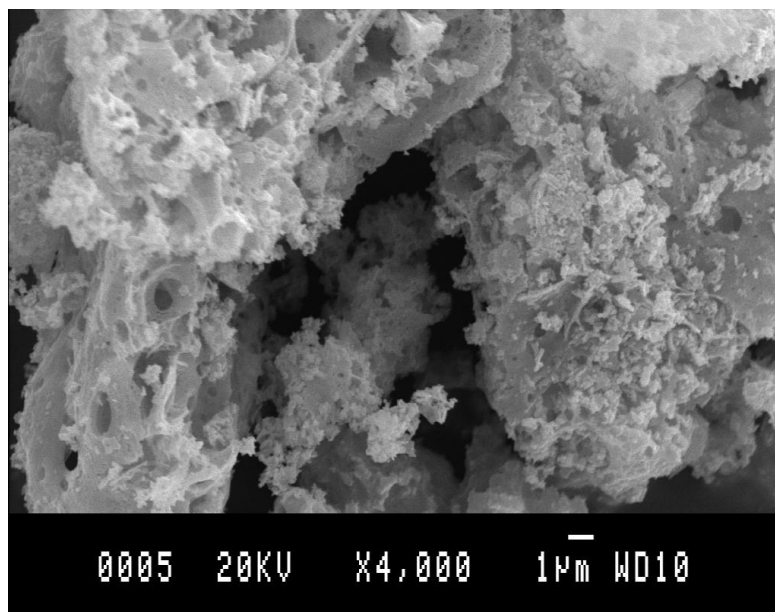


**31 pav.** Ce-Al-O (a), Pr-Al-O (b) ir Nd-Al-O (c) gelių, kaitintų 1000 °C temperatūroje, IR spektrai.

Taigi, šie infraraudonosios spektroskopijos rezultatai labai akivaizdžiai patvirtina anksčiau išnagrinėtus Rentgeno spindulių difrakcinės analizės rezultatus. Vadinasi, galima daryti išvadą, kad IR spektroskopijos metodas gali būti efektyviai naudojamas granato ir perovskito struktūros junginiams identifikuoti.

### **3.2.3 Lantanoidų (Ce, Pr, Nd) aliuminio granatų pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu**

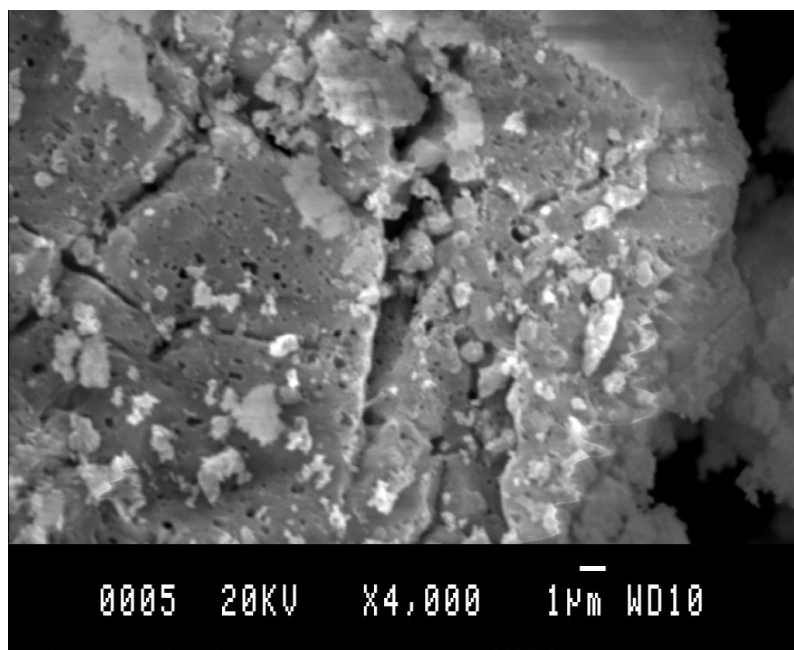
Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O gelių, kaitintų 10 val. 1000°C temperatūroje, paviršiaus morfologija buvo tirta skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu. Ce-Al-O gelio, kaitinto 1000 °C temperatūroje ore, SEM nuotrauka pateikta 32 paveiksle.



**32 pav.**  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gauto zolių-gelių metodu  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, SEM nuotrauka.

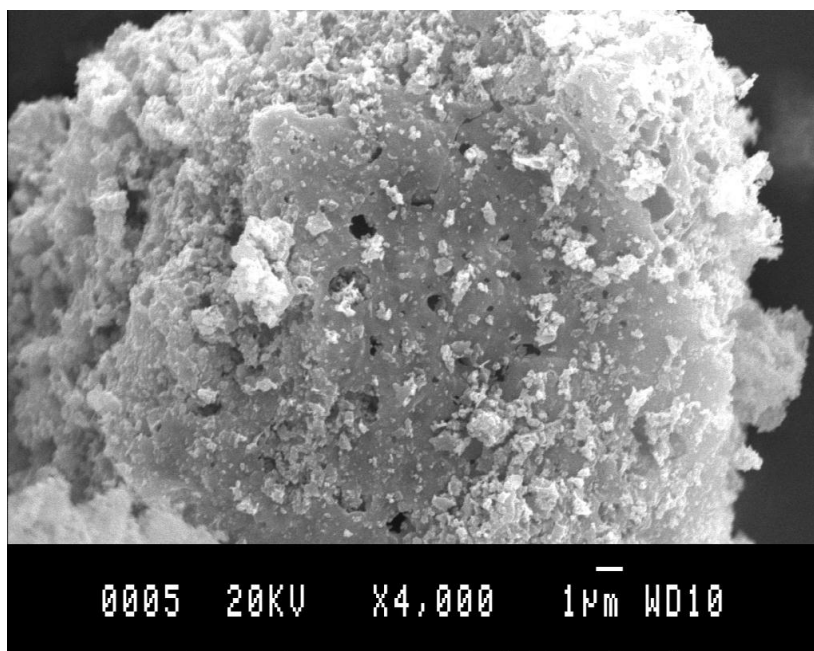
Iš 32 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos matyti, kad Ce-Al-O gelį kaitinus  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, gauto sintezės produkto paviršius sudarytas iš gana didelių ( $10\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$ ) plokštuminių kristalitų, kurie yra padengti įvairaus dydžio ( $1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ ) bei įvairios formos kristalinėmis ir amorfinėmis dalelėmis, kurios yra dalinai aglomeruotos. Taip pat, sintezės produktui yra būdinga akyta mikrostruktūra. Taigi, ir SEM rezultatai patvirtina Rentgeno spindulių difrakcinės analizės bei IR spektroskopijos rezultatus, kad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje vietoje tikėtinos  $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granato fazės susidaro atskiros cerio bei aliumino oksidų fazės.

33 paveiksle pateikta Pr-Al-O gelio, kaitinto  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje ore, SEM nuotrauka. Šiuo atveju gauti SEM rezultatai yra artimi, pavaizduotiems 32 paveiksle. Akivaizdu, kad susidarė dviejų rūšių skirtingo dydžio dalelės. Mažesni ( $0,1\text{-}1\text{ }\mu\text{m}$ ) kristalitai yra išsidėstę ant didesnių ( $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ ) poringų dalelių. Pr-Al-O gelio, kaitinto  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramoje buvo identifikuotos  $\text{PrAlO}_3$  fazės smailės [151, 152].



**33 pav.** PrAlO<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kompozito, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

34 paveiksle pateikta Nd-Al-O gelio, kaitinto 1000 °C temperatūroje ore, SEM nuotrauka.



**34 pav.** NdAlO<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kompozito, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Iš 34 paveiksle pateiktos SEM nuotraukos matyti, kad ir šiuo atveju stebimas aukštas zolių-gelių sintezės atsikartojamumas, t. y. sintezės produkto paviršius

sudarytas iš mažiausiai dviejų morfologinių segmentų. Pagrindinėje amorfinio pobūdžio matricoje yra pasiskirstę skirtingo dydžio kristalitai (kai kurie jų yra nanoeilės, tačiau dauguma yra kelių mikrometrų dydžio). Taip pat paviršiaus struktūroje yra mikroporų, kurios susidaro, greičiausiai, dėl dujų skyrimosi aukštatemperatūrio kaitinimo metu [153, 154]. Galima daryti išvadą, jog visų sintezės produktų paviršiaus morfologiniai tyrimų rezultatai papildė rezultatus, gautus XRD analizės ir IR spektroskopijos eksperimentiniais tyrimais.

Taigi zolių-gelių sintezės metodu, kompleksus sudarančiu reagentu naudojant 1,2-etandiolį, buvo susintetinti prazeodimio bei neodimio aluminatų ( $\text{LnAlO}_3$ , LNAP) pavyzdžiai, disperguoti aliuminio oksido matricoje. Aukšto kristališkumo kompozicinių medžiagų susidarymą 1000 °C temperatūroje patvirtino Rentgeno spindulių difrakcinės (XRD) analizės ir SEM rezultatai. Ši temperatūra yra viena žemiausių temperatūrų tokiems junginiams sintetinti. Padarytos prielaidos apie kompozicinių medžiagų susidarymo reakcijų prigimtį. Ateityje, neabejotinai, reikia tirti tokių kompozitų, legiruočių lantanoidais, liuminescencines savybes.

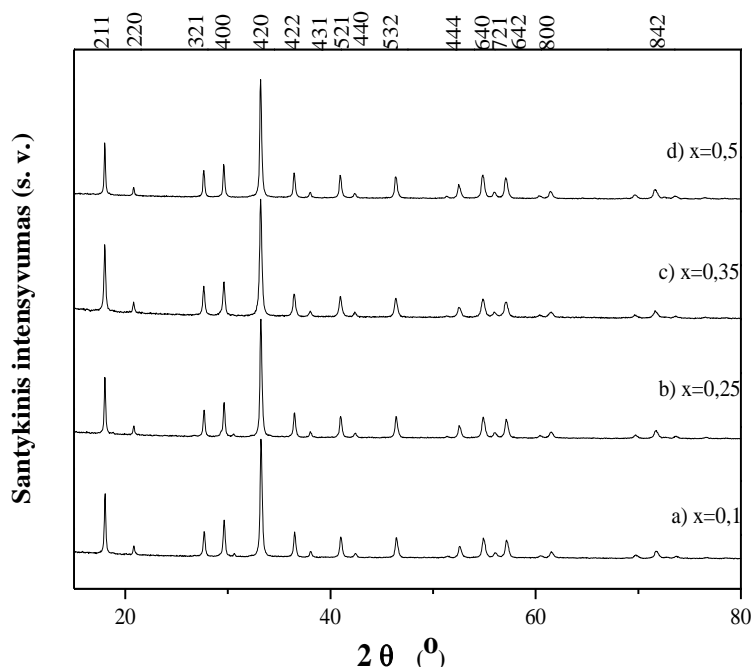
### **3.3 Nd įterpto į YAG ir Sm įterpto į YAG sintezė zolių-gelių metodu ir apibūdinimas**

Šioje disertacijos dalyje apibendrinami mokslinių tyrimų rezultatai, gauti sintetinant ir tiriant neodimiu ir samariu įterptus itrio aliuminio granato pavyzdžius ( $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), itrio jonų šaltiniu naudojant itrio oksidą, neodimio – neodimio oksidą, samario – samario oksidą, aliuminio – aliuminio nitrata nonahidrata, o kompleksą sudarančiu reagentu - 1,2-etandiolį. Kaip jau buvo minėta ir parodyta eksperimentinių tyrimų duomenimis, iki šiol dar nėra susintetinti  $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatai. Todėl buvo įdomu ištirti kokią dalį itrio YAG'e galima pakeisti neodimiu ar samariu nepažeidžiant granato kristalinės struktūros. Taigi, šioje daktaro disertacijos dalyje bus tiriama, koks neodimio ir samario kiekis  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginiuose ( $x = 0,1, 0,15, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,75, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$ ) dar nepakeičia YAG kristalinės gardelės.



### 3.3.1 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu

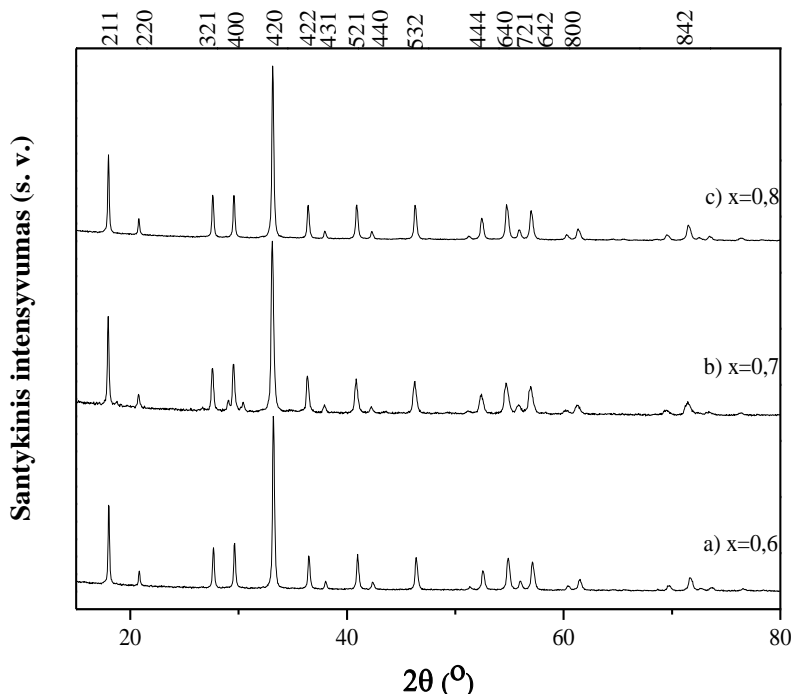
Visi pradiniai Y(Nd)-Al-O geliai, susintetinti 65 °C temperatūroje ir išdžiovinti 105 °C temperatūroje, buvo 4 valandas kaitinti 800 °C temperatūroje, sutrinti agatinėje grūstuvėje ir vėl 10 valandų kaitinti 1000 °C temperatūroje. Susintetinti keraminiai produktai buvo tiriami Rentgeno spindulių difrakcinės analizės metodu. Junginių, kurių nominali cheminė sudėtis buvo  $Y_{2,9}Nd_{0,1}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,75}Nd_{0,25}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,65}Nd_{0,35}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,4}Nd_{0,6}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,3}Nd_{0,7}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,2}Nd_{0,8}Al_5O_{12}$ , Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 35 ir 36 paveiksluose.



**35 pav.**  $Y_{2,9}Nd_{0,1}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,75}Nd_{0,25}Al_5O_{12}$  (b),  $Y_{2,65}Nd_{0,35}Al_5O_{12}$  (c) ir  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (d) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 1000°C temperatūroje, XRD difraktogramos.

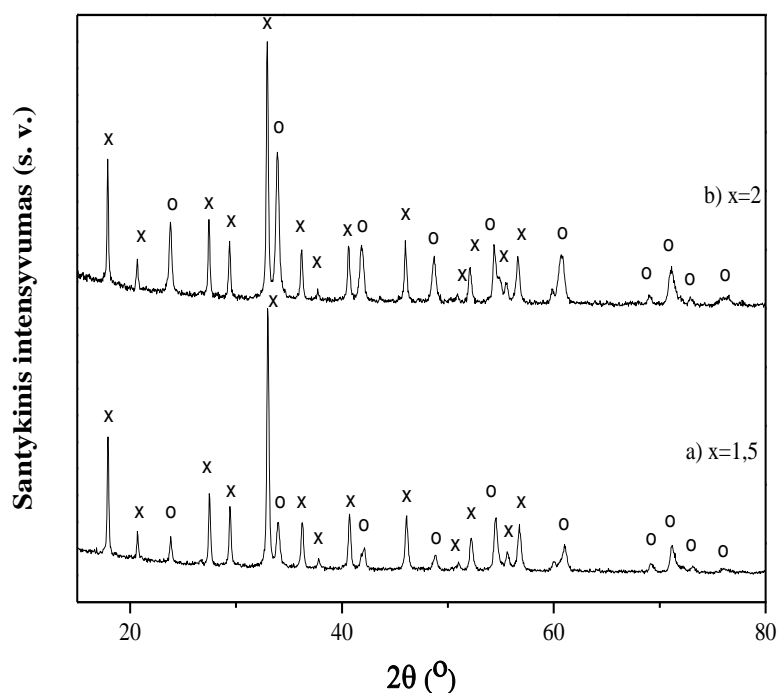
Iš 35 pav. pateiktos Rentgeno spindulių difraktogramos matyti, kad įvedus 16,67% neodimio vietoje itrio dar susidaro vienfazis neodimiu pakeistas itrio aliuminio granatas. Visos difraktogramose stebimos smailės priskiriamos itrio aliuminio granatui ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) (ICSD 00-033-0040). 36 paveiksle stebimos difraktogramos yra beveik analogiškos pateiktoms 35 paveiksle. Visos

difraktogramose stebimos smailės vėlgi priskiriamos itrio aliuminio granato fazei. Todėl galima daryti išvadą, kad esant nedideliame neodimio kiekiui ( $x = 0,1, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ ), susidaro tik vienfazis  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ .



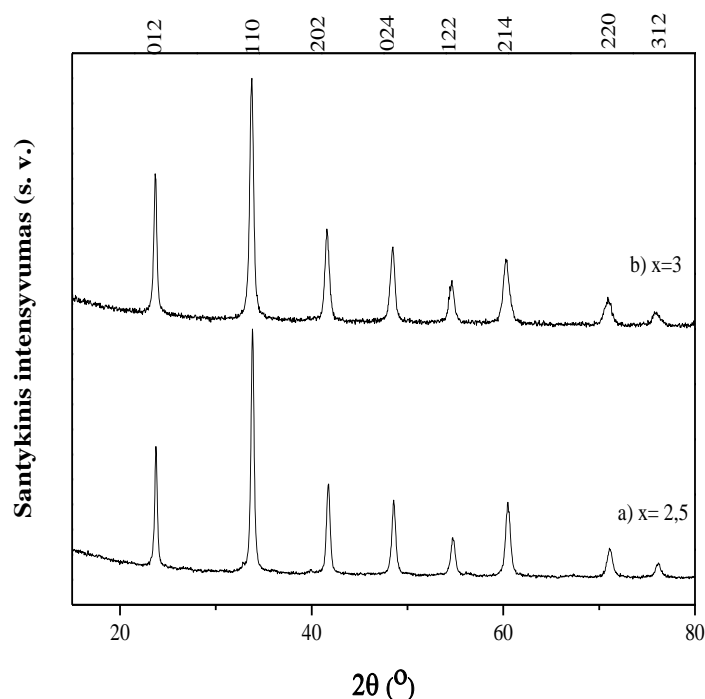
**36 pav.**  $Y_{2,4}Nd_{0,6}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,3}Nd_{0,7}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{2,2}Nd_{0,8}Al_5O_{12}$  (c) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos.

37 paveiksle pateiktos junginių, kurių pradinė sudėtis atitinka šias formules  $Y_{1,5}Nd_{1,5}Al_5O_{12-\delta}$ ,  $Y_1Nd_2Al_5O_{12-\delta}$ , ir kaitintų 10 valandų  $1000^\circ C$  temperatūroje, Rentgeno spindulių difraktogramos. Iš 37 paveiksle pateiktų difraktogramų matyti, kad  $1000^\circ C$  temperatūroje sintetinti  $Y_{1,5}Nd_{1,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_1Nd_2Al_5O_{12}$  produktai jau yra sudaryti iš dviejų kristalinių fazių. Be pagrindinės itrio aliuminio granato ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) ( $2\theta \approx 18; 20; 27; 29; 33; 36; 38; 41; 46; 47; 51; 52; 55; 56; 57^\circ$ ) fazės, susidaro ir perovskitinio neodimio aluminato ( $NdAlO_3$ ) (ICSD 00-039-0487) ( $2\theta \approx 23; 33; 41,5; 48,5; 54; 60; 70,7; 71,5; 74; 76$ ) fazė. Taigi, didėjant neodimio kiekiui ( $x = 1,5$  ir  $2$ ), produktų XRD difraktogramose stebime vis mažiau granato kristalinei struktūrai priklausančių difrakcinių atspindžių.



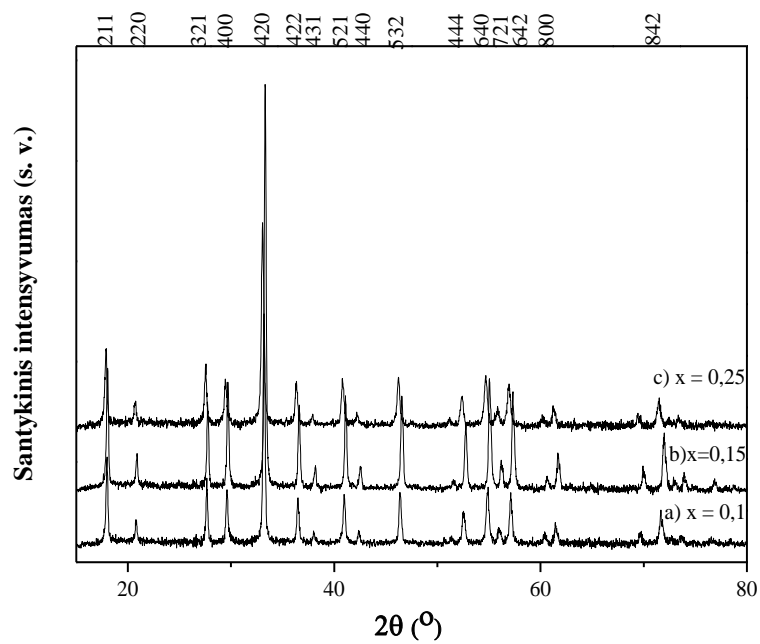
**37 pav.**  $Y_{1.5}Nd_{1.5}Al_5O_{12}$  (a) ir  $Y_1Nd_2Al_5O_{12}$  (b) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Kristalinės fazės pažymėtos: x -  $Y_3Al_5O_{12}$ , o -  $NdAlO_3$ .

Junginių, kurių cheminė stochiometrija turėtų būti ši:  $Y_{0.5}Nd_{2.5}Al_5O_{12}$  ir  $Nd_3Al_5O_{12}$ , XRD difraktogramos pateiktos 38 paveiksle. Akivaizdu, kad dar didėjant neodimio kiekiui, granato struktūrai priklausančių smalių XRD difraktogramose visai nebeliko. Įdomu pabrėžti, kad susidarė tik vienfazis perovskitinis neodimio aluminatas ( $NdAlO_3$ ; ICSD 00-039-0487).

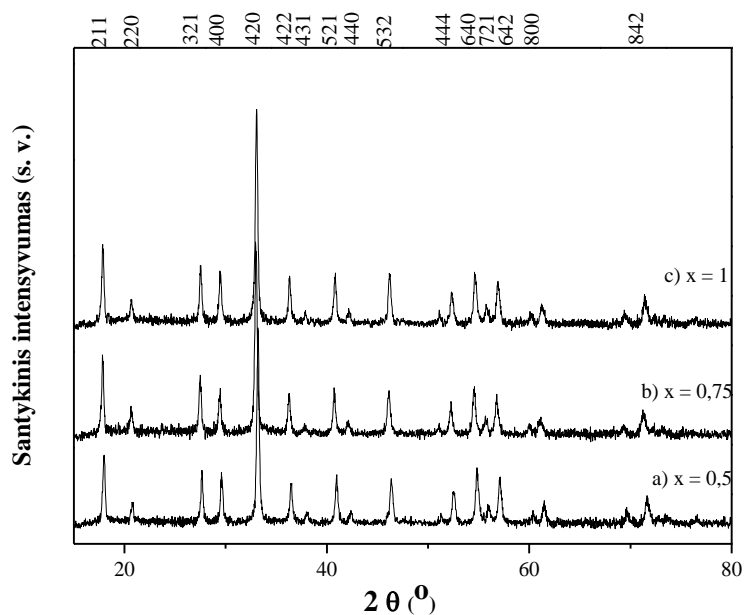


**38 pav.**  $Y_{0,5}Nd_{2,5}Al_5O_{12}$  (a) ir  $Nd_3Al_5O_{12}$  (b) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos.

Visi pradiniai Y(Sm)-Al-O geliai taip pat buvo susintetinti  $65^\circ C$  temperatūroje ir išdžiovinti  $105^\circ C$  temperatūroje. Po to, buvo 4 valandas kaitinti  $800^\circ C$  temperatūroje ir pakartotinai kaitinti 10 valandų  $1000^\circ C$  temperatūroje. Junginių, kurių cheminė sudėtis atitinka  $Y_{2,9}Sm_{0,1}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,85}Sm_{0,15}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,75}Sm_{0,25}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_{2,25}Sm_{0,75}Al_5O_{12}$ ,  $Y_2Sm_1Al_5O_{12}$  formules, Rentgeno spindulių difraktogramos pateiktos 39 ir 40 paveiksluose. Iš XRD difraktogramų, pavaizduotų 39 pav. matyti, kad didinant samario koncentraciją iki 8,33%, susidaro vienfaziai  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  junginiai. Analogiškos difraktogramos yra ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  medžiagų, kai samario jonais pakeista 33,33% itrio. (40 pav.). Smalių  $2\theta$  apytikrės reikšmės:  $18; 21; 28; 29,5; 33,5; 38; 41; 42,5; 46,5; 48; 53; 55; 56; 57; 60,5; 62; 70; 72; 74^\circ$  atitinka itrio aluminio granato fazės pagrindinius difrakcinius atspindžius (ICSD 00-033-0040). Gauti rezultatai leidžia padaryti išvadą, kad esant santykinai nedideliame samario kiekiui ( $x = 0,1, 0,15, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ ), susidaro tik vienfaziai granato kristalinės struktūros junginiai ( $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ).

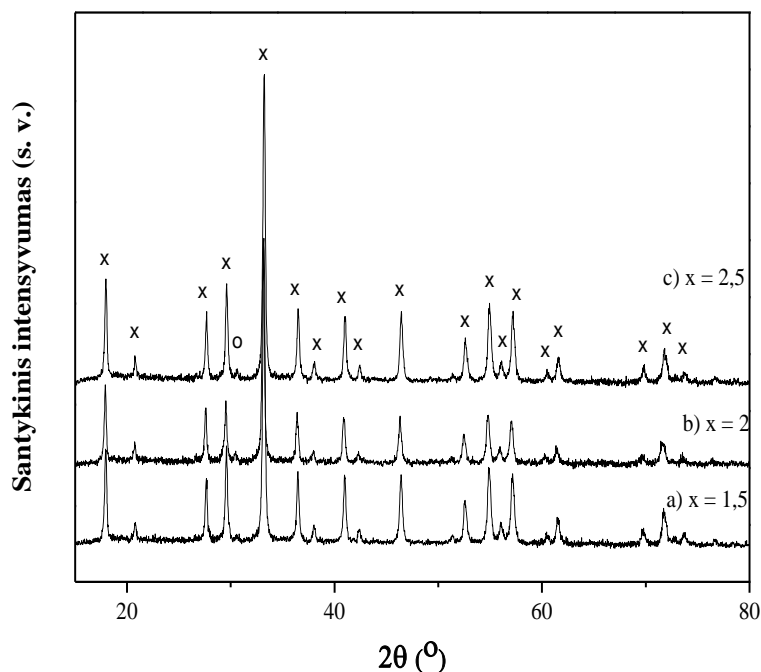


**39 pav.**  $Y_{2,9}Sm_{0,1}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,85}Sm_{0,15}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{2,75}Sm_{0,25}Al_5O_{12}$  (c) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos.



**40 pav.**  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,25}Sm_{0,75}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_2Sm_1Al_5O_{12}$  (c) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ C$  temperatūroje, XRD difraktogramos.

41 paveiksle pateiktos junginių, kurių nominali cheminė sudėtis atitinka  $Y_{1,5}Sm_{1,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$  ir  $Y_{0,5}Sm_{2,5}Al_5O_{12}$  formules, Rentgeno spindulių difraktogramos.

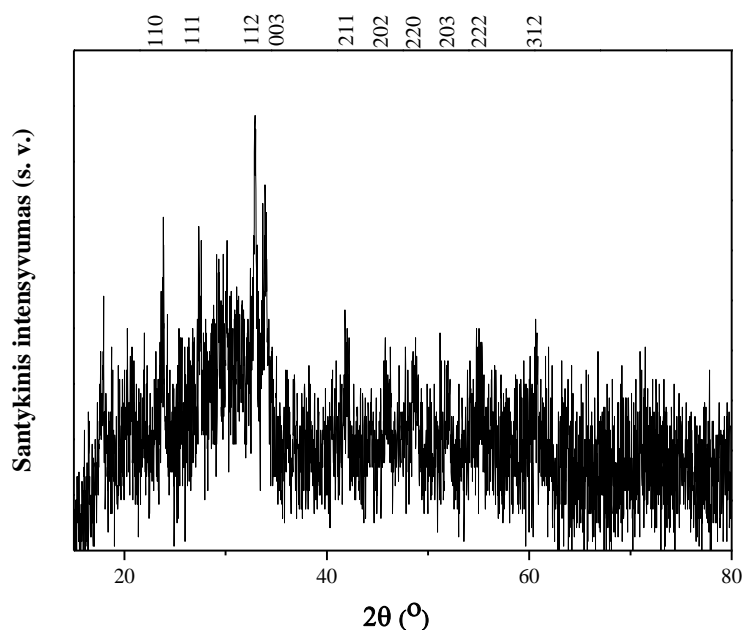


**41 pav.**  $Y_{1,5}Sm_{1,5}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{0,5}Sm_{2,5}Al_5O_{12}$  (c) miltelių, susintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje, XRD difraktogramos. Kristalinės fazės pažymėtos: x -  $Y_3Al_5O_{12}$ , o -  $SmAlO_3$ .

Taigi, iš difraktogramų matome, kad visais trim atvejais dominuoja  $Y_{1,5}Sm_{1,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$  ir  $Y_{0,5}Sm_{2,5}Al_5O_{12}$  fazės. Tačiau atsiranda ir nedidelis kiekis priemaišinės perovskitinio samario aluminato ( $SmAlO_3$ ) ( $2\theta \approx 33,9^\circ$ ) fazės. Priešingai nei neodimio atveju, granato kristalinė struktūra formuojasi net esant pakankamai dideliame samario kiekiui ( $x = 1,5, 2, 2,5$ ).

Zolių-gelių metodu sintetinto  $1000^\circ\text{C}$  temperatūroje gryno samario aluminio granato ( $Sm_3Al_5O_{12}$ ) XRD difraktograma pateikta 42 paveiksle. Iš šios difraktogramos matome, kad itrį visiškai pakeitus samariu, susidaro tik perovskitinis samario aluminatas. Smailių apytikrės  $2\theta$  reikšmės: 24; 26,5; 34; 36; 42; 48,5; 50;

55; 56; 60,5°, atitiko perovskitinio samario aluminato fazės pagrindinius difrakcinius atspindžius (ICSD [00-046-0394]).



**42 pav.**  $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  miltelių, sintetintų zolių-gelių metodu ir kaitintų 1000°C temperatūroje, XRD difraktograma.

Apibendrinant galima pasakyti, kad įterpiant nedidelius tiek neodimio, tiek samario kiekius ( $x = 0,1, 0,15, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,75, 0,8, 1$ ), itrio aluminio granato gardelė dar lieka nepakitusi. Tačiau, neodimio atveju, didėjant sintetiname produkte neodimio kiekiui ( $x = 1,5, 2$ ), atsiranda žymus kiekis pašalinės fazės. O sintetinant  $\text{Y}_{0,5}\text{Nd}_{2,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  susidaro vienfazis  $\text{NdAlO}_3$ . Samario atveju, esant didesniems pakaito kiekiams ( $x = 1,5, 2, 2,5$ ), sintezės produktų fazinės sudėties pakitimai yra labai nežymūs. Tik sintetinant gryną  $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , vėlgi susidarė vienfazis perovskito struktūros samario aluminatas  $\text{SmAlO}_3$ . Taigi, galima teigti, kad lantanoidų jonų spindulio neatitikimas yra pagrindinis parametras, dėl ko kai kurios granatų struktūros negali būti gautos arba jos gali būti deformuotos. Ateityje dar galima tikėtis, kad keičiant įvairius sintezės parametrus, gal būt pavyktų susintetinti  $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

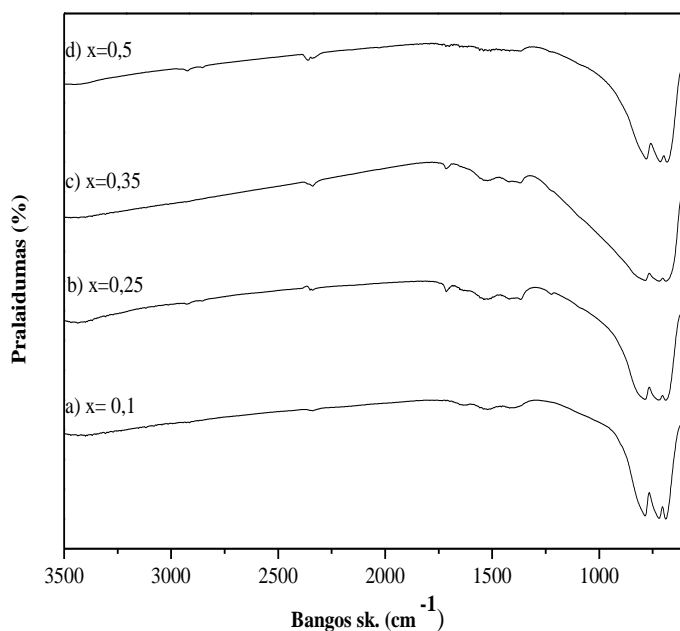
Akivaizdu, kad ateityje turi būti tęsiami šių mišrių itrio-lantanoidų granatų legiravimo kitais lantanoidais sintezės zolių-gelių metodu darbai. Gautų naujų

$Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}:Ln^{2+/3+}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}:Ln^{2+/3+}$  junginių luminescencinių savybių tyrimai neabejotinai atskleistų įdomias ir naujas tokių junginių optines savybes.

### 3.3.2 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai IR spektroskopinės analizės metodu

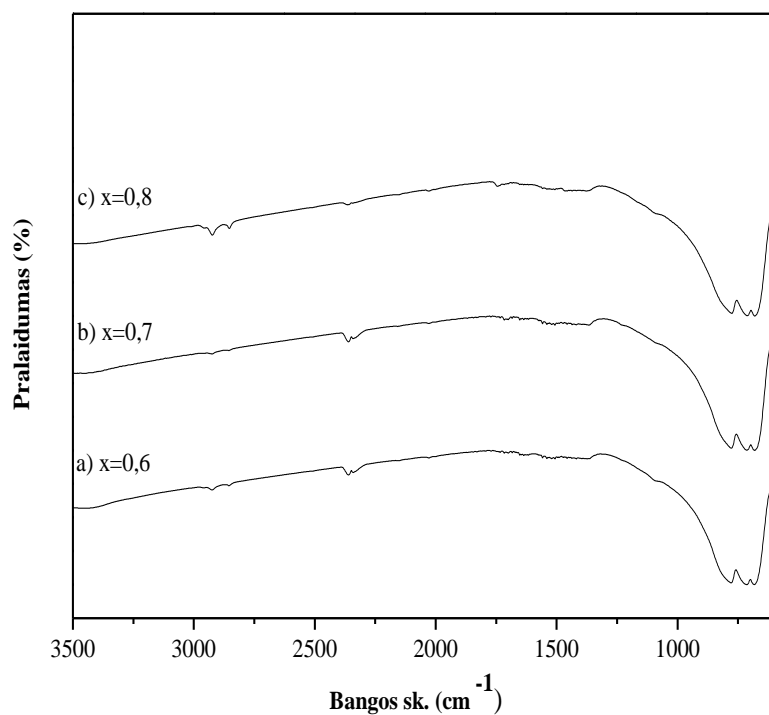
Infraraudonos spektroskopijos tyrimų rezultatai vertingai papildė gautus XRD duomenis.  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  junginių ( $x = 0,1, 0,15, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,75, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$ ) IR spektrai pateikti 43-50 paveiksluose.

43-46 paveiksluose pateikti  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  junginių, kuriuose yra nedideli pakaito kiekiai, IR spektrai. Kaip ir buvo tikėtasi (kadangi visais atvejais buvo gauti vienfaziai junginiai), visi šie spektrai yra panašūs. Juose intensyvios smailės nuo  $950$  iki  $450\text{ cm}^{-1}$  yra išsiskaidžiusios į kelias smailes, kurios, kaip žinome, atsiranda dėl granato struktūroje esančio tetraedriškai koordinuoto  $[AlO_4]$  ir oktaedriškai koordinuoto  $[AlO_6]$  virpesių.

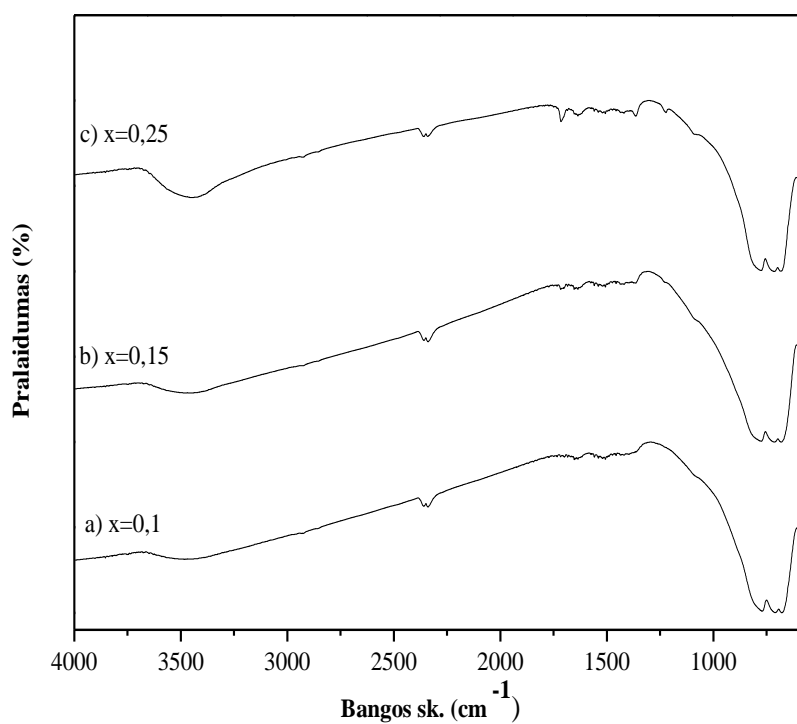


**43 pav.**  $Y_{2,9}Nd_{0,1}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,75}Nd_{0,25}Al_5O_{12}$  (b),  $Y_{2,65}Nd_{0,35}Al_5O_{12}$  (c) ir  $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$  (d) IR spektrai.

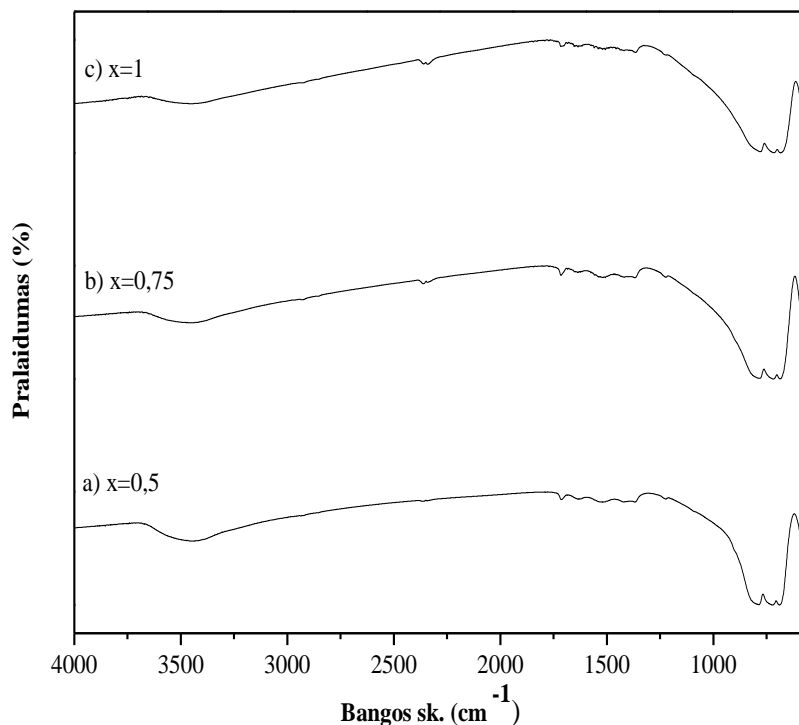




**44 pav.**  $Y_{2,4}Nd_{0,6}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,3}Nd_{0,7}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{2,2}Nd_{0,8}Al_5O_{12}$  (c) IR spektrai.



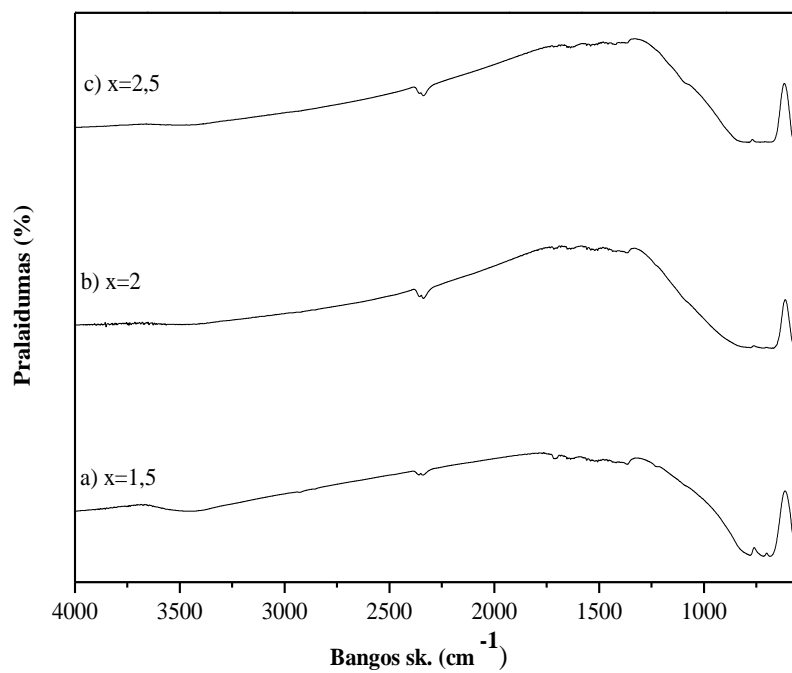
**45 pav.**  $Y_{2,9}Sm_{0,1}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,85}Sm_{0,15}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{2,75}Sm_{0,25}Al_5O_{12}$  (c) IR spektrai.



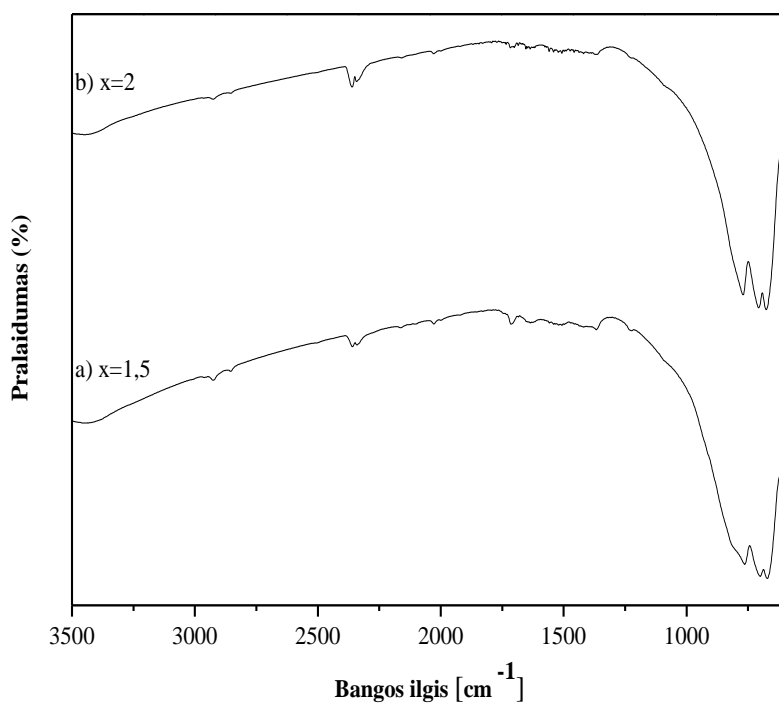
**46 pav.**  $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_{2,25}Sm_{0,75}Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_2Sm_1Al_5O_{12}$  (c) IR spektrai.

Kitaip tariant, šie IR spektroskopiniai tyrimai patvirtina, kad esant tokioms lantanoidų koncentracijoms, sintezės metu formuojasi mišrūs metalų granatai  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$ .

$Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$ , kuriuose yra didesnės pakaito koncentracijos, IR spektrai atitinkamai yra pateikti 47 ir 48 paveiksluose. Kadangi samario-pakeisti junginiai  $Y_{1,5}Sm_{1,5}Al_5O_{12}$ ,  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$ ,  $Y_{0,5}Sm_{2,5}Al_5O_{12}$  yra vienfaziai granatai, tai stebimas pavyzdžių IR spektruose (47 pav.) intensyvios smailės nuo 950 iki 450  $cm^{-1}$  išsiskaidymas į smulkesnius fragmentus yra labai tikėtinas. Tačiau  $Y_{1,5}Nd_{1,5}Al_5O_{12}$  ir  $Y_1Nd_2Al_5O_{12}$  nėra vienfaziai junginiai. Tačiau jų IR spektruose (48 pav.) akivaizdžiai stebimas intensyvios smailės nuo 950 iki 450  $cm^{-1}$  išsiskaidymas į smulkesnius fragmentus. Kadangi dominuojanti kristalinė fazė yra granato fazė, todėl galime paaiškinti, kad juostos išsiskaidymas vyksta dėl galimų skirtingų virpesių skirtinguose M-O poliedruose. Taigi IR analizės rezultatai parodė, kad susintetintų  $Y_{1,5}Nd_{1,5}Al_5O_{12}$  ir  $Y_1Nd_2Al_5O_{12}$  pavyzdžių IR spektrai panašūs granato struktūros junginių IR spektrams, nors junginiai ir yra kelių fazių mišiniai.

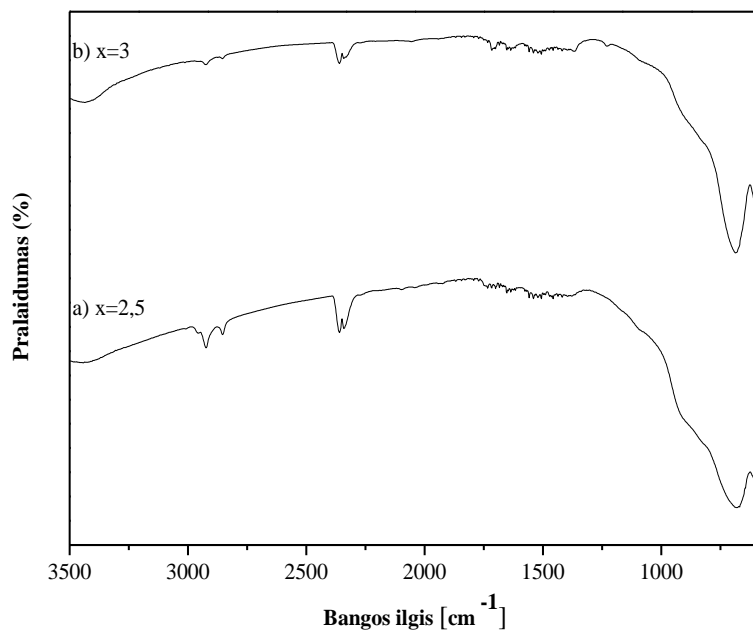


**47 pav.**  $Y_{1,5}Sm_{1,5}Al_5O_{12}$  (a),  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$  (b) ir  $Y_{0,5}Sm_{2,5}Al_5O_{12}$  (c) IR spektrai.

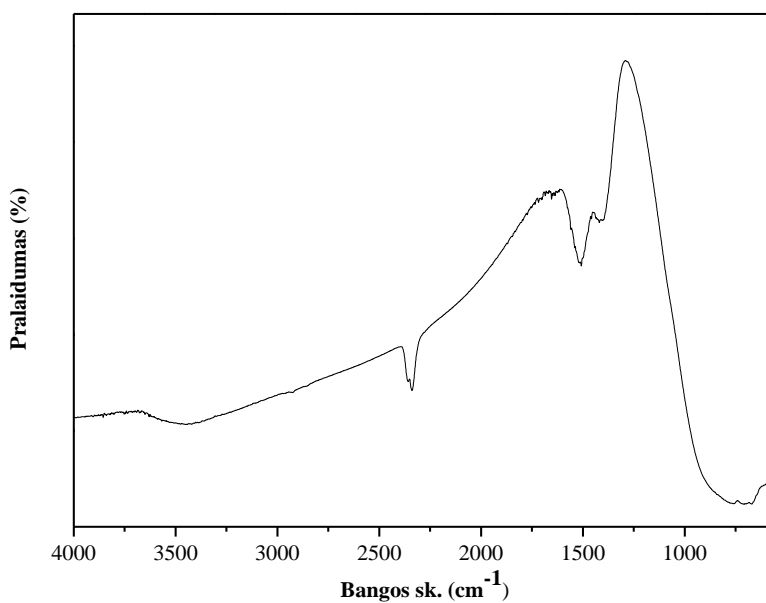


**48 pav.**  $Y_{1,5}Nd_{1,5}Al_5O_{12}$  (a) ir  $Y_1Nd_2Al_5O_{12}$  (b) IR spektrai.

Sintetintų 1000 °C temperatūroje  $Y_{0,5}Nd_{2,5}Al_5O_{12}$ ,  $Nd_3Al_5O_{12}$  ir  $Sm_3Al_5O_{12}$  junginių IR spektrai pateikti atitinkamai 49 ir 50 paveiksluose.



**49 pav.**  $Y_{0,5}Nd_{2,5}Al_5O_{12}$  (a) ir  $Nd_3Al_5O_{12}$  (b) IR spektrai.



**50 pav.**  $Sm_3Al_5O_{12}$  IR spektras.

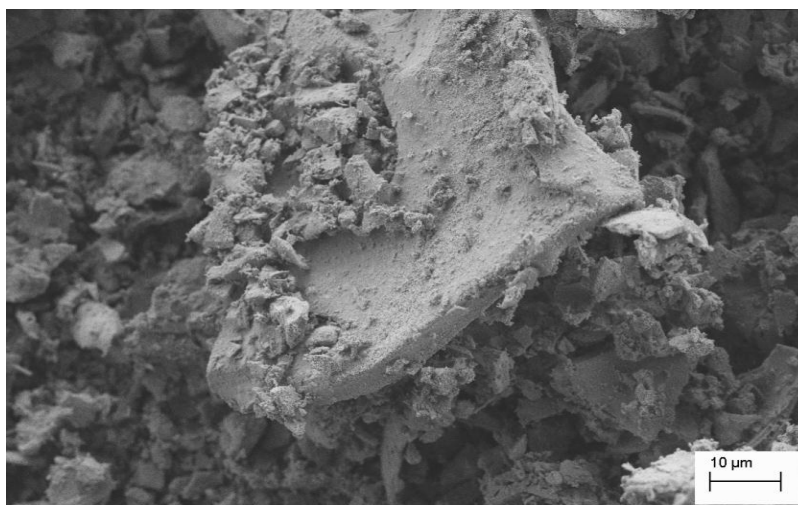
Visuose IR spektruose plačios adsorbcijos juostos bangos skaičių intervale nuo 950 iki 450  $\text{cm}^{-1}$  išsiskaidymo į kelias smailes nėra. Intensyvios smailės ties 660 ir 465  $\text{cm}^{-1}$  priskiriamos charakteringiesiems metalas-deguonis M-O virpesiams perovskito struktūros junginiuose.

Taigi, IR spektroskopijos tyrimų rezultatai patvirtino prieš tai išnagrinėtus XRD tyrimų rezultatus, teigiančius, kad neodimio pakeitimas itriu labiau pasunkina granato kristalinės struktūros formavimąsi. Samario vietoje itrio gali būti įvesti didesni kiekiai nei neodimio.

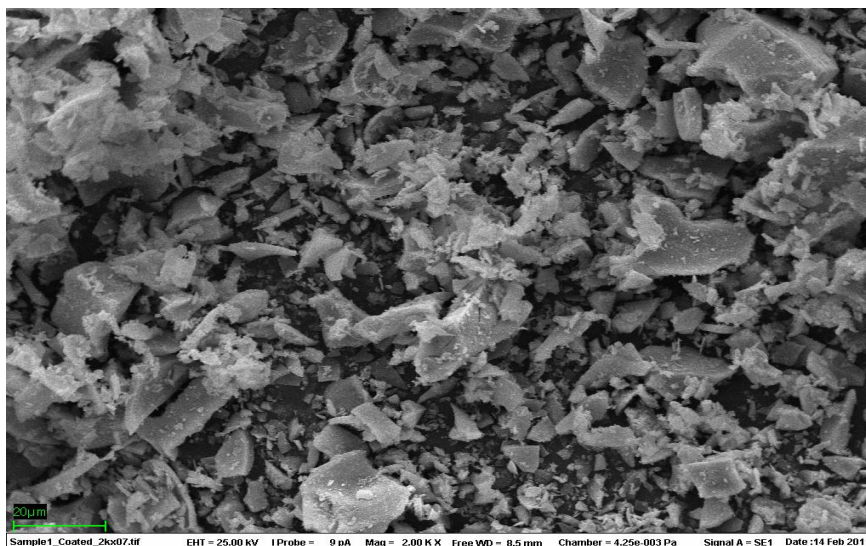
Be to, visuose IR spektruose yra būdinga plati adsorbcijos juosta 3400–3300  $\text{cm}^{-1}$  srityje ir mažiau intensyvios smailės apie 1600  $\text{cm}^{-1}$ , kurios priskiriamos O–H virpesiams dėl medžiagų paviršiuje adsorbuotos drėgmės. Daugumoje IR spektrų matoma smailė ties 2350  $\text{cm}^{-1}$ , atsirandanti dėl atmosferoje esančio anglies dioksido C=O virpesių.

### 3.3.3 Nd ir Sm įterptų į YAG pavyzdžių tyrimai skleidžiamosios elektroninės mikroskopijos metodu

Susintetintų zolių-gelių metodu  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  junginių paviršiaus morfologija buvo tirama skleidžiamuoju elektroniniu mikroskopu. Pasirinktų kai kurių  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ir  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatų, turinčių nedideles pakaitų koncentracijas ( $x = 0,1-1$ ), SEM nuotraukos pateiktos 51-54 paveiksluose.



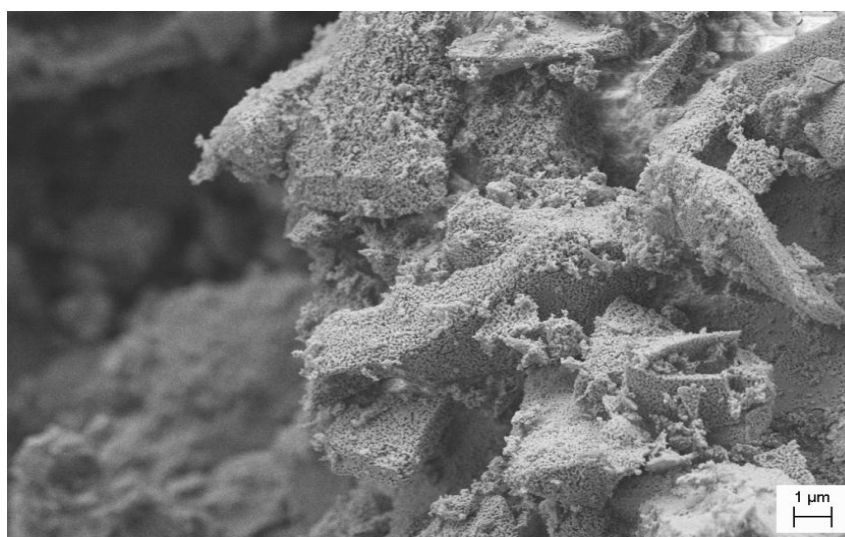
**51 pav.**  $\text{Y}_{2,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



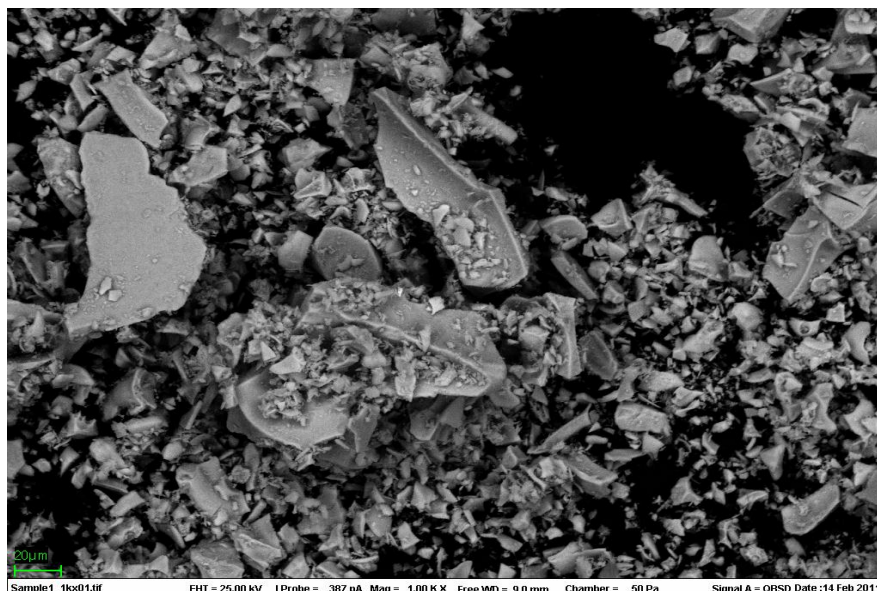
**52 pav.**  $Y_{2.75}Sm_{0.25}Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Iš šių SEM nuotraukų matyti, kad  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  pavyzdžių paviršius sudarytas iš plokštuminių kristalitų, kurių dydis svyruoja plačiame intervale - nuo kelių mikrometrų iki 20 μm dydžio. Šie rezultatai rodo, kad gauti YAG kristalitai yra homogeninės sudėties, tačiau yra būdingas didelis dalelių dydžio pasiskirstymas.

Tačiau kai kurie kristalitai yra ir nanometro eilės. Tai akivaizdžiai matyti 53 paveiksle pateiktoje SEM nuotraukoje, kuri padaryta naudojant didesnę didinimą. Mikrometrinis plokštuminis kristalitas neabejotinai yra sudarytas iš agreguotų nanokristalitų.

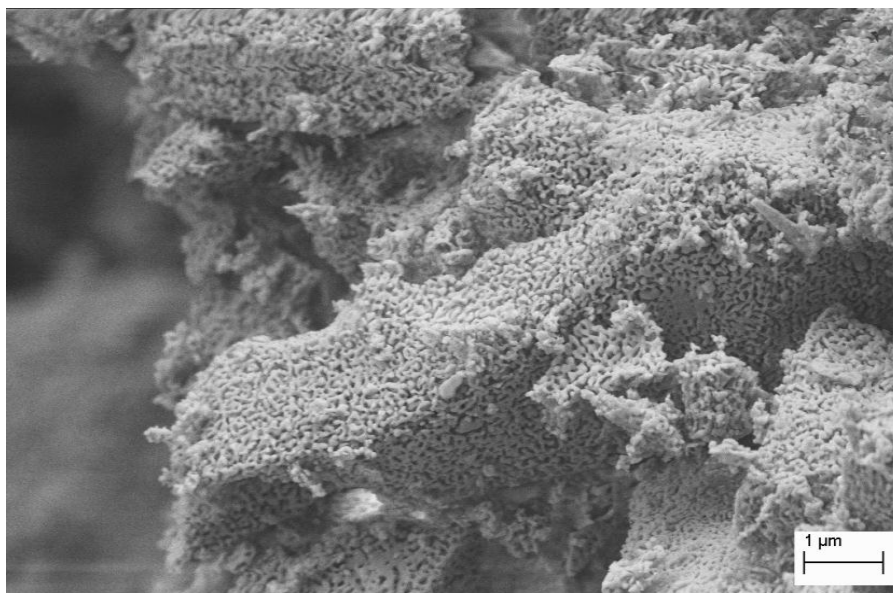


**53 pav.**  $Y_{2.2}Nd_{0.8}Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.



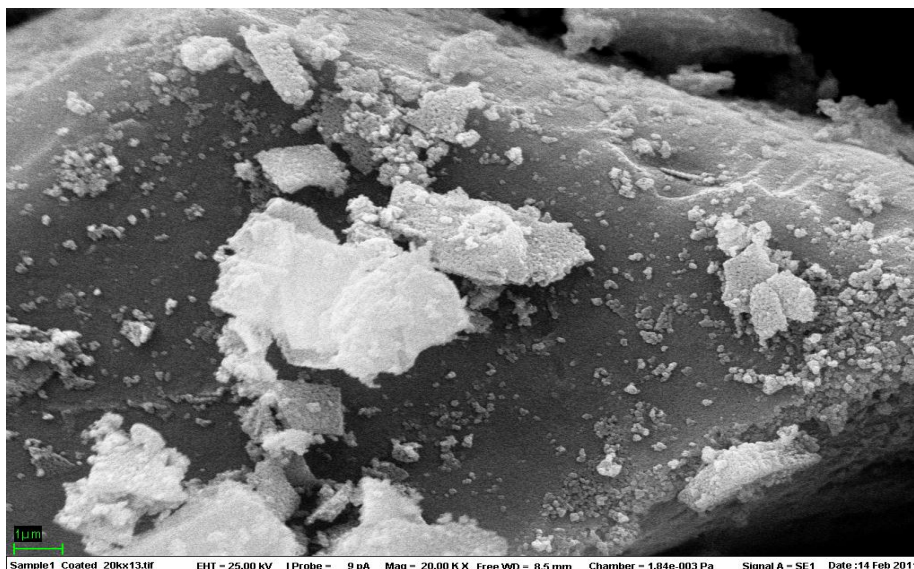
**54 pav.**  $Y_2Sm_1Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Panaši paviršiaus mikrostruktūra ir junginių, kuriuose įvesta daugiau lantanoido. Pavyzdžiui, 55 ir 56 paveiksluose pavaizduotos  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 1,5, 2, 2,5$ ) junginių, kaitintų 1000 °C temperatūroje ore, SEM nuotraukos.



**55 pav.**  $Y_{1.5}Nd_{1.5}Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

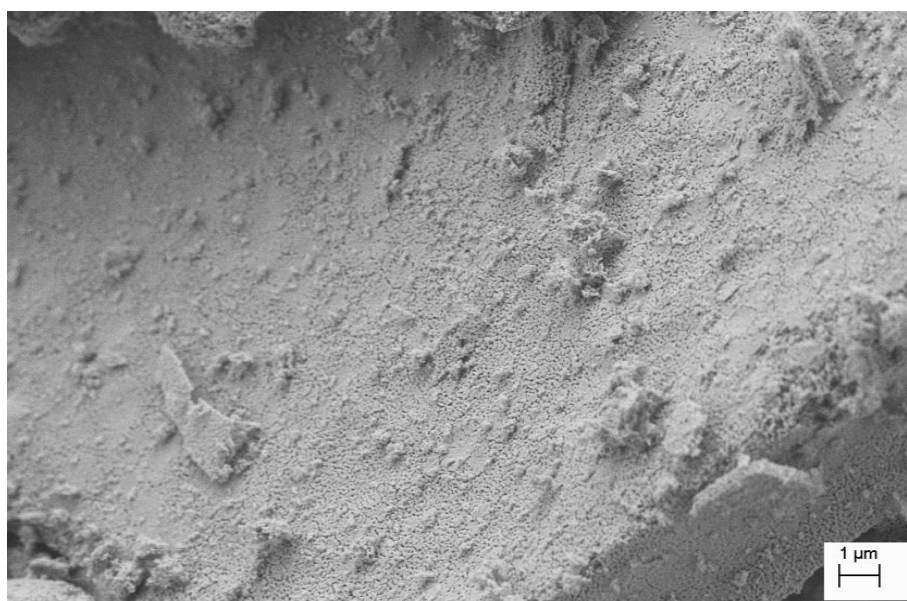




**56 pav.**  $Y_1Sm_2Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

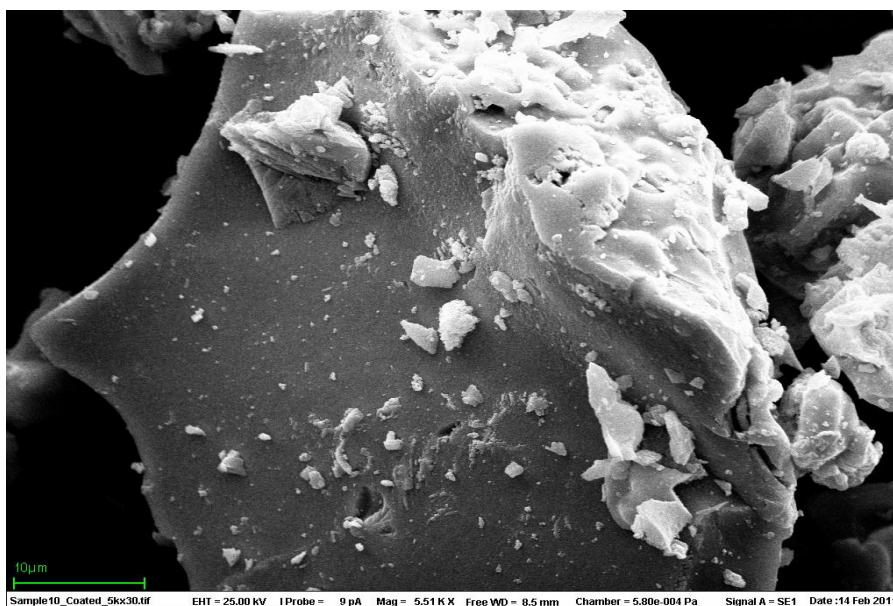
Vėlgi, šios morfologinės nuotraukos parodo, kad mikrokristalitai yra nanokristalitų aglomeratai. Šie aglomeratai kartais yra padengti plokštuminėmis mažesnėmis (1-3 μm) dalelėmis.

Didelės koncentracijos pakeistuose  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ir  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  junginiuose ( $x = 2,5, 3$ ) stebimas dar aukštesnis dalelių aglomeracijos laipsnis. Šių junginių atitinkamos SEM nuotraukos pateiktos 57 ir 58 paveiksluose.



**57 pav.**  $Y_{0.5}Nd_{2.5}Al_5O_{12}$ , gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.





**58 pav.** Sm<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, gauto zolių-gelių metodu 1000 °C temperatūroje, SEM nuotrauka.

Be dalelių agregacijos reiškinių, iš 57 ir 58 paveiksluose pateiktų SEM nuotraukų taip pat matyti, kad susidarė stambių dalelių matricos, padengtos mažesnėmis 1-5 μm dydžio dalelėmis. Taigi, ir perovskito struktūros junginių, susidariusių zolių-gelių sintezės procese, paviršiaus mikrostruktūra yra artima granato struktūros junginiams. Vadinasi galima daryti išvadą, kad šiuo konkrečiu atveju dalelių morfologijos ypatumus apsprendžia naudotas sintezės metodas, bet ne kristalinės medžiagos struktūra.

## IŠVADOS

1. Draugišku aplinkai, ekonomišku ir paprastu zolių-gelių metodu vandeniniuose tirpaluose pirmą kartą buvo susintetinti Ce-Al-O, Pr-Al-O, Nd-Al-O, Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O, Lu-Al-O, Y(Nd)-Al-O ir Y(Sm)-Al-O acetatiniai-nitratiniai-glikoliatiniai geliai. Jie buvo panaudoti pradinėmis medžiagomis atitinkamų lantanoidų aliuminio granatų sintezei.
2. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės tyrimais patvirtinta, kad kaitinus Tb-Al-O, Dy-Al-O, Ho-Al-O, Er-Al-O, Tm-Al-O, Yb-Al-O, Lu-Al-O gelius 10 val. 1000 °C temperatūroje, gauti vienfaziai terbio aliuminio granatas ( $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), disprozio aliuminio granatas ( $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), holmio aliuminio granatas ( $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), erbio aliuminio granatas ( $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), tulio aliuminio granatas ( $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), iterbio aliuminio granatas ( $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ir liutecio aliuminio granatas ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Šie granato struktūros junginiai pirmą kartą susintetinti zolių-gelių metodu. Pirmą kartą šių lantanoidų aliuminio granatai gauti santykinai žemoje temperatūroje (1000°C).
3. Nustatyta, kad cerio aliuminio granatas ( $\text{Ce}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), prazeodimio aliuminio granatas ( $\text{Pr}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) ir neodimio aliuminio granatas ( $\text{Nd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) tose pačiose sintezės sąlygose nesusidaro. Rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenys parodė, kad sintezės produktai, sintetinti 10 val. 1000°C temperatūroje, yra sudaryti iš: (a) cerio ir aliuminio oksidų ( $\text{CeO}_2$  ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (b) iš aliuminio oksido bei perovskito kristalinės struktūros prazeodimio ir neodimio aluminatų ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{PrAlO}_3$  arba  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir  $\text{NdAlO}_3$ ).
4. Zolių-gelių metodu susintetinti neodimiu pakeisti  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatai. Rentgenodifrakcinės analizės duomenys parodė, kad į itrio aliuminio granatą itrio padėtyse įterpiant nedidelius neodimio kiekius ( $x = 0,1, 0,25, 0,35, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ ), susidaro vienfaziai  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatai, ir itrio aliuminio granato kristalinė gardelė dar lieka nepakitusi.
5. Zolių-gelių metodu susintetinti samariu pakeisti  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  granatai. Rentgenodifrakcinės analizės duomenys taip pat parodė, kad į itrio aliuminio granatą itrio padėtyse įterpiant nedidelius samario kiekius ( $x = 0,1, 0,15, 0,25,$

0,5, 0,75, 1), susidaro vienfaziai  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  granatai, ir itrio aliuminio granato kristalinė gardelė dar lieka nepakitusi.

6. Nustatyta, kad didinant neodimio kiekį pakeistuose  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ( $x = 1,5, 2$ ) junginiuose, atsiranda žymus kiekis pašalinės perovskitinio neodimio aluminato ( $NdAlO_3$ ) fazės. Tačiau didinant samario kiekį pakeistuose  $Y_{3-x}Sm_xAl_5O_{12}$  ( $x = 1,5, 2, 2,5$ ) junginiuose, sintezės produktų fazinės sudėties pakitimai yra labai nežymūs. Atsiranda labai nežymus perovskito kristalinės struktūros samario aluminato ( $SmAlO_3$ ) fazės kiekis.
7. Nustatyta, kad dar didinant neodimio kiekį pakeistuose  $Y_{3-x}Nd_xAl_5O_{12}$  ( $x = 2,5, 3$ ) junginiuose, jau susidaro vienfazis  $NdAlO_3$ . Įdomu pažymėti, kad tik sintetinant gryną  $Sm_3Al_5O_{12}$ , susidarė vienfazis  $SmAlO_3$ .
8. Parodyta, kad infraraudonosios spektroskopijos (IR) metodas taip pat yra efektyvus ir tikslus tyrimo metodas granato kristalinės struktūros keraminiams junginiams apibūdinti. IR spektro intervalas nuo 950 iki 450  $cm^{-1}$  gali būti sėkmingai naudojamas operatyviam šios sandaros junginių susidarymui identifikuoti.
9. Skleiziamosios elektroninės mikroskopijos (SEM) tyrimais įvertinti sintezės produktų paviršiaus morfologiniai ypatumai. Nustatyta, kad daugumos susintetintų lantanoidų aliuminio granatų ir daugiafazių sintezės produktų paviršius sudarytas iš plokštuminių kristalitų, kurių dydis svyruoja plačiame intervale - nuo kelių mikrometrų iki 20  $\mu m$  dydžio. SEM rezultatai parodė, kad gauti granatų ir perovskitų kristalai yra sudaryti iš nanoeilės kristalitų.

**AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO  
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

*Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose*

1. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, J. Pinkas, P. Bezdicka, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel preparation of selected lanthanide aluminium garnets. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55 (2010) 213-219.
2. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva. Sol-gel synthesis and characterization of sub-microsized lanthanide (Ho, Tm, Yb, Lu) aluminium garnets. *Optical Materials*, 33 (2011) 1179-1184.

*Straipsniai kituose recenzuojamuose leidiniuose*

3. **N. Dubnikova**, A. Kareiva, A. Beganskiene, E. Garskaite. Sol-gel synthesis route to the preparation of selected lanthanide aluminium garnets. *Proceedings of III International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientists. Modern Chemical and Physical Technologies*. Ed. W. Karpiuk and K. Wisniewski. Poznan, Poland (2010) 400-404.

*Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės*

1. **N. Dubnikova**, J. Pinkas, P. Bezdicka, A. Beganskiene, A. Kareiva. The peculiarities of formation of lanthanide aluminium garnets. Conference "Chemistry and Technology of Inorganic Compounds". Kaunas, Lithuania, April 23, (2008) 9-10.
2. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, J. Pinkas, P. Bezdicka, A. Kareiva. On the sol-gel preparation and characterization of lanthanide aluminium garnets. 5<sup>th</sup> International Conference on Sol-Gel Materials. Research, Technology, Applications, Trzebiezovice, Poland, June 1-5 (2008) 44.
3. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva. On the preparation of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  by an aqueous sol-gel method. The 11-th International Conference-School „Advanced Materials and Technologies“, Palanga, Lithuania, August 27–31 (2009) 70.
4. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, A. Beganskiene, A. Kareiva. On the sol-gel preparation and characterization of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . 9th National Lithuanian Conference „Chemistry 2009“. Vilnius, Lithuania, October 16 (2009) 19.
5. **N. Dubnikova**, E. Garskaite, A. Kareiva. Sol-gel synthesis and characterization of  $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Conference "Chemistry and Technology of Inorganic Compounds". Kaunas, Lithuania, April 21 (2010) 18-19.
6. **N. Dubnikova**, A. Kareiva, A. Beganskiene, E. Garskaite. Sol-gel synthesis route to the preparation of selected lanthanide aluminium garnets. III International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientists, Poznan, Poland, 19-21 May (2010).

**AUTORĖS MOKSLINIŲ DARBŲ, NEĮTRAUKTŲ Į DAKTARO  
DISERTACIJĄ, SĄRAŠAS**

1. E. Garskaite, **N. Dubnikova**, A. Katelnikovas, J. Pinkas, A. Kareiva. Syntheses and characterisation of  $Gd_3Al_5O_{12}$  and  $La_3Al_5O_{12}$  garnets. *Collection Czechoslovak Chemical Communications*, 72 (2007) 321–333.

## **PADĖKOS**

Nuoširdžiai dėkoju darbo moksliniams vadovams prof. habil. dr. Aivarui Kareivai ir doc. dr. Dariui Juozui Jasaičiui už visokeriopą pagalbą ir suteiktas galimybes.

Nuoširdžiai dėkoju dr. Editai Garškaitei už atliktus susintetintų medžiagų XRD ir SEM matavimus.

Nuoširdžiai dėkoju visiems Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Bendrosios ir neorganinės chemijos katedros „zolių–gelių chemijos“ grupės kolegoms bei UAB „BIOK Laboratorija“ bendradarbiams už pagalbą, kantrybę ir supratimą.

Nuoširdžiai dėkoju visiems artimiesiems už paramą bei didžiulę kantrybę.

## LITERATŪROS SARAŠAS

1. L. Gao, F. Gao, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 145-149.
2. I. Mulioliene, D. Jasaitis, A. Kareiva, B. Blaschkowski, J. Glaser, H.-J. Meyer, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 (2003) 349-351.
3. E. Caponetti, M.L. Saladino, F. Serra, S. Enzo, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 4418-4427.
4. E. Caponetti, S. Enzo, B. Lasio, M.L. Saladino, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1240-1243.
5. L. Lipinska, L. Lojko, A. Klos, S. Ganschow, R. Diduszko, W. Ryba-Romanowski, A. Pajaczkowska, *J. All. Comp.* 432 (2007) 177-182.
6. R. Singh, R.K. Khardekar, A. Kumar, D.K. Kohli, *Mater. Lett.* 61 (2007) 921-924.
7. P. Gluchowski, R. Pazik, D. Hreniak, W. Streck, *J. Lumin.* 129 (2009) 548-553.
8. P. Vaqueiro, M.A. Lopez-Quintela, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 161-163.
9. R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1747-1758.
10. S. Ganschow, D. Klimm, P. Reiche, R. Uecker, *Cryst. Res. Techn.* 34 (1999) 615-619.
11. Y.C. Kang, I.W. Lenggoro, S.B. Park, K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1855-1858.
12. J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, A.A. Kaminskii, H. Yagi, T. Yanagitani, *Appl. Phys. B* 71 (2000) 469-474.
13. C.H. Lu, H.C. Hong, R. Jagannathan, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2525-2530.
14. D. Hreniak, W. Streck, *J. All. Comp.* 341 (2002) 183-186.
15. Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang, H. Zhang, *Mater. Lett.* 56 (2002) 628-636.
16. Y. Pan, M. Wu, Q. Su, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 845-850.
17. A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, R. Mahiou, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 39 (2006) 275-284.
18. A. Katelnikovas, P. Vitta, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, J.-E. Jørgensen, A. Kareiva, *J. Cryst. Growth* 304 (2007) 361-368.
19. A. Katelnikovas, T. Justel, D. Uhlich, J.-E. Jørgensen, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, *Chem. Eng. Comm.* 195 (2008) 758-769.



20. N.N. Khimich, E.N. Poddenezhnyi, A.A. Boiko, A.V. Zdravkov, V.L. Ugolkov, L.A. Koptelova, E.I. Grishkova, A.O. Dobrodei, *Glass Phys. Chem.* 35 (2009) 504-510.
21. M. Suarez, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, *J. Nanomater.* (2009) Art. # 138490.
22. H.J. Yang, L. Yuan, G.S. Zhu, A.B. Yu, H.R. Xu, *Mater. Lett.* 63 (2009) 2271-2273.
23. X.X. Ge, Y.H. Sun, C. Liu, W.K. Qi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52 (2009) 179-184.
24. K. Fujioka, T. Saiki, S. Motokoshi, Y. Fujimoto, H. Fujita, M. Nakatsuka, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2393-2399.
25. H.K. Yang, J.H. Jeong, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 226-230.
26. A. Leleckaite, A. Kareiva, *Opt. Mater.* 26 (2004) 123-128.
27. D. Uhlich, P. Huppertz, D.U. Wiechert, T. Justel, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1505-1509.
28. H.L. Li, X.J. Liu, L.P. Huang, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1138-1142.
29. S. Saxena, A.K. Asokkumar, B. Lal, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 41 (2007) 245-248.
30. Y. Chen, J. Wang, M. Gong, Q. Su, J. Shi, *Chem. Lett.* 36 (2007) 760-761.
31. E. Garskaite, N. Dubnikova, A. Katelnikovas, J. Pinkas, A. Kareiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 72 (2007) 321-333.
32. E. Garskaite, S. Sakirzanovas, A. Kareiva, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 990-993.
33. R. Jablonski, J. Sarnecki, K. Mazur, J. Sass, J. Skwarcz, *J. All. Comp.* 300-301 (2000) 316-321.
34. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progr. Solid State Chem.* 18 (1988) 259-341.
35. C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
36. J.D. Mackenzie, E.P. Bescher, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 810-818.
37. B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893-3946.
38. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 3069-3079.

39. Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Mater. Sci. Eng. B 106 (2004) 251-256.
40. A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, R. Mahiou, J. Mater. Sci. 41 (2006) 2201-2209.
41. A. Leleckaite, A. Kareiva, H. Bettentrup, T. Justel, H.-J. Meyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 631 (2005) 2987-2993.
42. S. Čižauskaitė. Perovskito struktūros aluminatų ir kabaltatų sintezė zolių-gelių metodu. Daktaro disertacija, Vilniaus universitetas, Vilnius, 2009.
43. A. Kareiva. Multicomponent metal oxide systems: sol-gel preparation and characterization. Research report presented for habilitation. Kaunas, Lithuania, 1998, 92.
44. A. Kareiva, S. Tautkus, R. Rapalaviciute, J.-E. Jørgensen, B. Lundtoft. J. Mater. Sci., 34 (1999) 4853-4857.
45. A. Kareiva, J. Barkauskas, S. Mathur, J. Phys. Chem. Solids, 61 (2000) 789-797.
46. A. Baranauskas, T. Stukas, D. Jasaitis, A. Kareiva. Materials Science (Medžiagotyra), 6 (2000) 143-147.
47. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva, R. Haberkorn, H. P. Beck. J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 399-408.
48. V. Cauniene, G. Peleckis, D. Jasaitis, S. Tautkus, A. Kareiva. Cheminė Technologija, 2 (2001) 21-26.
49. A. Baranauskas, D. Jasaitis, A. Kareiva. Vibr. Spectrosc., 28 (2002) 263-275.
50. S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, M. H. Jilavi, V. Cauniene, J.-E. Jørgensen, A. Kareiva. J. Sol-Gel Sci. Technol., 24 (2002) 57-68.
51. A. Baranauskas, S. Tautkus, D. Jasaitis, R. Kazlauskas, A. Kareiva, J. Reklaitis, E. Norkus. Chemija, 13 (2002) 19-25.
52. A. Kareiva, S. Mathur, J.-E. Jørgensen, S. Tautkus. Philosophical Magazine, 83 (2003) 1917-1927.
53. F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. Lietuvos matematiku rinkinys, 43 (2003) 630-634.
54. D. Barsani, S. Ando, P. Vignola, G. Moltifiori, I. G. Marino, P. P. Lottici, V. Diella, Spectrochim. Acta Part A, 73 (2009) 484-491.

55. J.R. Lo, S. Ezhilvalavan, T. Y. Tseng, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 1390-1393.
56. Z. Frukacz, D. A. Pawlak. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, (2008) 3455-3463.
57. J.Y. Li, H. Dai, X.H. Zhong, Y.F. Zhang, X.F. Ma, J. Meng, X.Q. Cao. *Mater. Sci. Eng. A.*, 460–461 (2007) 504-508.
58. E. Garskaite. *Investigation of substitution and doping effects in different garnets*. Vilnius University, Vilnius, Lithuania, 2006.
59. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. All. Comp.*, 226 (1995) 146-151.
60. J. Harlan, A. Kareiva, D. B. MacQueen, R. Cook, A. R. Barron, *Adv. Mater.*, 9 (1997) 68-71.
61. S. Wang, T. Akatsu, Y. Tanabe, E. Yasuda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 39-43.
62. H. J. Scheel, *J. Cryst. Growth*, 211 (2000) 1-12.
63. P. E. Tomaszewski, *J. Cryst. Growth*, 236 (2002) 1-4.
64. M. Katsurayama, Y. Azai, A. Sugiyama, M. Koike, Y. Kato, *J. Cryst. Growth*, 229 (2001) 193-198.
65. X. Xu, Z. Zhao, P. Song, B. Jiang, G. Zhou, J. Xu, P. Deng, *Spectrochim. Acta Part A*, 62 (2005) 646-648.
66. H. Kimura, A. Miyazaki, *J. Cryst. Growth*, 250 (2003) 251-255.
67. J. Banerjee, K. Muralidhar, *J. Term. Scien.*, 45 (2006) 151-167.
68. M. Asadian, F. Hajiesmaeilbaigi, N. Mirzaei, H. Saeedi, Y. Khodaei, Sh. Enayati, *J. Cryst. Growth*, 312 (2010) 1645-1650.
69. S. Guo, D. Yuan, X. Cheng, H. Yu, S. Sun, F. Yu, H. Zhang, H. Xia, X. Tao, *J. Cryst. Growth*, 310 (2008) 4685-4688.
70. Y. Kuwano, K. Suda, N. Ishizawa, T. Yamada, *J. Cryst. Growth*, 260 (2004) 159-165.
71. S. Cheng, X. Xu, D. Li, D. Zhou, F. Wu, Z. Zhao, J. Xu, *Opt. Mater.*, 33 (2010) 112-115.
72. Y. Dong, J. Xu, G. Zhou, G. Zhao, L. Su, X. Xu, H. Li, J. Si, *Solid State Commun.*, 141 (2007) 105-108.

73. Z. Jiuping, L. Hongbin, S. Qiang, Z. Guobin, D. Pieter, B. M. Danang, J. Rare Earths, 25 (2007) 568-572.
74. T. Yanagida, M. Sato, K. Kamada, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, V. Chani, Opt. Mater., 33 (2011) 413-418.
75. P. Lin, Q. Xiaoying, L. Di, Z. Jian, J. Rare Earths, 26 (2008) 674-677.
76. Z. Wang, M. Xu, W. Zhang, M. Yin, J. Lumin., 122-123 (2007) 437-439.
77. X. Li, W. Wang, J. Rare Earths, 27 (2009) 967-970.
78. Y. Zhang, H. Yu, Ceram. Int, 35 (2009) 2077-2081.
79. G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R. I. Boughton, Mater. Lett., 60 (2006) 962-965.
80. H.-L. Li, X.-J. Liu, L.-P. Huang, Ceram. Int., 32 (2006) 309-312.
81. R. Han, L. Wang, K. Chen, S. Yang, Mater. Sci. Eng. B, 166 (2010) 41-45.
82. C. C. Chiang, M. S. Tsai, M. H. Hon, J. All. Comp., 431 (2007) 289-302.
83. H. Yucai, L. Yimin, Y. Xuehua, Z. Li, Y. Junsheng, J. Rare Earths, 28 (2010) 303-307.
84. M. P. Pechini, US Patent, 3 330 697 (1967).
85. M. L. Saladino, G. Nasillo, D. C. Martino, E. Caponetti, J. Alloy. Comp., 491 (2010) 737-741.
86. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, Adv. Powder Techn., In Press, Available online 24 April 2011.
87. R. Praveena, L. Shi, K. H. Jang, V. Venkatramu, C. K. Jayasankar, H. J Seo, J. Alloy. Comp., 509 (2011) 859-863.
88. P. F. S. Pereira, J. M. A. Caiut, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeg, K. J. Ciuffi, L. A. Rocha, E. F. Molina, E. J. Nassar, J. Lumin., 126 (2007) 378-382.
89. H. Li, X. Liu, L. Huang, Ceram. Int., 33 (2007) 1141-1143.
90. L. Huili, L. Xuejian, Z. Qitu, H. Liping, J. Rare Earths, 25 (2007) 401-406.
91. K. Guo, H.-H. Chen, X. Guo, X.-X. Yang, F.-F. Xu, J.-T. Zhao, J. All. Comp., 500 (2010) 34-38.
92. S. Saxena, Mater. Lett., 60 (2006) 1315-1318.
93. H. M. H. Fadlalla, C. C. Tang, S. Y. Wei, X. X. Ding, J. Lumin., 128 (2008) 1655-1659.

94. H.M.H. Fadlalla, C.C. Tang, E.M. Elssfah, F. Shi, *Mater. Chem. Phys.*, 109 (2008) 436-439.
95. Z. Sun, D. Yuan, H. Li, X. Duan, H. Sun, Z. Wang, X. Wei, H. Xu, C. Luan, D. Xu, M. Lv, *J. Alloy. Comp.*, 379 (2004) L1-L3.
96. L. Xiujuan, Y. Quanmao, Z. Zhengzhi, J. Xiping, *J. Rare Earths*, 26 (2008) 35-39.
97. X. Changfu, Y. Qibin, R. Guozhong, L. Yunxin, *J. Alloy. Comp.*, 503 (2010) 82-85.
98. V. Venkatramu, D. Falcomer, A. Speghini, M. Bettinelli, C. K. Jayasankar, *J. Lumin.*, 128 (2008) 811-813.
99. H. Jiao, Q. Ma, L. He, Z. Liu, Q. Wu, *Powder Techn.*, 198 (2010) 229-232.
100. S. Naci Koc, F. Oksuzomer, E. Yasar, S. Akturk, M. Ali Gurkaynak, *Mater. Res. Bullet.*, 41 (2006) 2291-2297.
101. D. Petrov, B. Angelov, V. Lovchinov, *J. Rare Earths*, 28 (2010) 602-605.
102. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, *J. Alloy. Comp.*, 494 (2010) 289-294.
103. S. Cizauskaite, V. Reichlova, G. Nenartaviciene, A. Beganskiene, J. Pinkas, A. Kareiva, *Mater. Chem. Phys.*, 102 (2007) 105-110.
104. R. Singh, R.K. Khardekar, A. Kumar, D.K. Kohli, *Mater. Let.*, 61 (2007) 921-924.
105. H. Shabir, B. Lal, M. Rafat, *Ceram. Int.*, 36 (2010) 365-369.
106. D.A. Pawlak, T. Lukasiewicz, M. Carpenter, M. Malinowski, R. Diduszko, J. Kisielewski, *J. Cryst. Growth*, 282 (2005) 260-269.
107. W.-X. Zhang, Y.-B. Pan, J. Zhou, W.-B. Liu, J. Li, Y.-W. Zou, Z.-Y. Wei, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 1133-1137.
108. J. Zhou, W. Zhang, T. Huang, L. Wang, J. Li, W. Liu, B. Jiang, Y. Pan, J. Guo, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 513-519.
109. Y. Wu, J. Li, Y. Pan, Q. Liu, J. Guo, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 25-27.
110. M. Geho, T. Sekijima, T. Fujii, *J. Crystal Growth* 267 (2004) 188-193.
111. H. L. Xu, S. Kroll, *J. Lumin.*, 111 (2005) 191-198.
112. C.F. Xu, L.W. Yang, H.L. Han, Y.Y. Zhang, P.K. Chu, *Opt. Mater.*, 32 (2010) 1188-1192.

113. M. Nishi, S. Tanabe, M. Inoue, M. Takahashi, K. Fujita, K. Hirao, *Opt. Mater.*, 27 (2005) 655-662.
114. X. Changfu, Y. Qibin, R. Guozhong, L. Yunxin, *J. Alloy. Comp.*, 503 (2010) 82-85.
115. Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, *J. Lumin.*, 130 (2010) 380-386.
116. Y. Baogui, Y. Min, Z. Weiping, G. Hai, L. Lin, *J. Rare Earths*, 24 (2006) 745-748.
117. W. Hifang, X. Mei, Z. Weiping, Z. Min, *J. Lumin.*, 122-123 (2007) 437-439.
118. M. Liu, S. Wang, D. Tang, L. Chen, J. Ma, *J. Rare Earths*, 27 (2009) 66-70.
119. D. Sangla, N. Aubry, A. Nehari, A. Brenier, O. Tillement, K. Lebbou, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J. Didierjean, J.M. Fourmigue, *J. Crystal Growth*, 312 (2009) 125-130.
120. L. Wang, M. Yin, C. Guo, W. Zhang, *J. Rare Earths*, 28 (2010) 16-21.
121. H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada, T. Fukuda, *J. Crystal Growth*, 292 (2006) 239-242.
122. H. Ogino, A. Yoshikawa, J.-H. Lee, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* 253 (2003) 314-318.
123. M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida, D. Totsuka, Y. Yokota, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, 2011 IN PRESS.
124. M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, J. Pejchal, Y. Furuya, H. Tanaka, A. Yoshikawa, *Opt. Mater.*, 33 (2011) 905-908.
125. G.S. Maciel, N. Rakov, R.A. de S. Zanon, C.E. Fellows, R.B. Guimaraes, J.J. Rodrigues Jr., *Chem. Phys. Lett.*, 465 (2008) 258-260.
126. M.G. Matos, P.S. Calefi, K.J. Ciuffi, E.J. Nassar, *Inorg. Chem. A.*, 2011 IN PRESS.
127. X. Zeng, L. Zhang, G. Zhao, J. Xu, Y. Hang, H. Pang, M. Jie, Ch. Yan, X. He, *J. Crystal Growth*, 271 (2004) 319-324.
128. P.J. Deren, Ph. Goldner, O. Guillot-noel, *J. Alloy. Comp.*, 461 (2008) 58-60.
129. Z.-y. Mao, Y.-Ch. Zhu, Q.-n. Fei, D.-J. Wang, *J. Lumin.*, 131 (2011) 1048-1051.
130. Q. Shao, Y. Dong, J. Jiang, C. Liang, J. He, *J. Lumin.*, 131 (2011) 1013-1015.

131. Y. Zorenko, V. Gorbenko, T. Voznyak, M. Batentschuk, A. Osvet, A. Winnacker, *J. Lumin.*, 128 (2008) 652-660.
132. H.S. Jang, W.B. Im, D.C. Lee, D.Y. Jeon, S.S. Kim, *J. Lumin.*, 126 (2007) 371-377.
133. N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku, H. Yugami, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 1285-1291.
134. I. Avramova, P. Stefanov, D. Nicolova, D. Stoychev, Ts. Marinova, *Comp. Sci. Techn.*, 65 (2005) 1663-1667.
135. T. Basyuk, L. Vasylechko, S. Fadeev, I.I. Syvorotka, D. Trots, R. Niewa, *Radiat. Phys. Chem.*, 78 (2009) S97-S100.
136. M.C. Mesa, P.B. Oliete, V.M. Orera, J.Y. Pastor, A. Martin, J. LLorca, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 1241-1250.
137. X.H. Jin, L. Gao, *Mater. Sci. Eng.*, A354 (2003) 326-330.
138. S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, *Ceram. Int.*, 37 (2011) 1251-1257.
139. S. Nagata, H. Sasaki, K. Suzuki, J. Kiuchi, N. Wada, *J. Phys. Chem. Solids*, 62 (2001) 1123-1130.
140. S.T. Aruna, N.S. Kini, S. Shetty, K.S. Rajam, *Mater. Chem. Phys.*, 119 (2010) 485-489.
141. J. Awaka, T. Kurimoto, S. Nagata, *Phys. B*, 329-333 (2003) 669-670.
142. Z.-Q. Tian, H.-T. Yu, Z.-L. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 106 (2007) 126-129.
143. Z. Tian, W. Huang, Y. Liang, *Ceram. Int.*, 35 (2009) 661-664.
144. C.-L. Huang, Y.-C. Chen, *Mater. Research Bulletin*, 37 (2002) 563-37.
145. A. Katelnikovas, J. Barkauskas, F. Ivanauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 41 (2007) 193-201.
146. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications*, VCH, Weinheim (1995).
147. K. Nakanishi, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden Day, San Francisco (1977).
148. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, New York (1986).

149. G. Peleckis, K. Tonsuaadu, T. Baubonyte, A. Kareiva, *J. Non-Cryst. Solids*, 311 (2002) 250.
150. P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2836-2841.
151. A. Gülgün, V. Putlayev, M. Rühle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1849–1856.
152. R. Skaudzius, A. Zalga, A. Kareiva, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 14 (2008) 193-197.
153. T. Hashemi, A.W. Brinkman, M.J. Wilson, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 2084–2088.
154. C.S. Niou, Y.T. Ma, W.P. Li, J. Javadpour, L.E. Murr, *J. Mater. Sci.: Mater. Electronics*, 3 (1992) 181–186.