

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ И $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$

О.В. Давыдова[@], ассистент кафедры «Материаловедение в машиностроении», **Н.Е. Дробышевская**, старший научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов, **Е.Н. Подденежный**, главный научный сотрудник НИЛ технической керамики и наноматериалов, **А.А. Бойко**, проректор по НИР

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого,
Гомель, 246746 Беларусь

[@]Автор для переписки, e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

Предложен новый метод термохимического синтеза люминесцентных наноструктурированных порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$, основанный на процессе горения нитратов соответствующих металлов в присутствии комплексного органического горючего, состоящего из смеси карбамида и гексаметилентетрамина (ГМТА). Установлено, что в результате термохимической реакции и после прокаливания прекурсора при $650^\circ C$ получают более рыхлые порошки, чем при реакции с одним карбамидом в качестве горючего, с большим количеством пустот. Показано, что при получении порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ на стадии геля формируются безводные соединения с мочевиной состава $Y(NO_3)_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$, которые разлагаются при температуре порядка $1200^\circ C$, развивающейся в результате процесса горения, с образованием соответствующих кристаллических оксидов. При этом ионы европия замещают часть ионов иттрия в структуре Y_2O_3 , способствуя формированию люминесцирующего порошка. Характеристики порошков изучали методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии. На рентгенограмме синтезированных прокаливанием при $650^\circ C$ порошков наблюдается интенсивный пик на $2\theta = 28.94^\circ$, отвечающий кристаллическим частицам Y_2O_3 со средним размером 62.3 нм. При повышении температуры обработки до $1200^\circ C$ и выдержке в течение 1 часа средний размер частиц возрастает до 0.25 мкм. Измерение спектров фотолюминесценции образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ выявило максимум в красной области ($\lambda = 612$ нм) при возбуждении на длине волны 395.5 нм (фиолетовое излучение). Интенсивность люминесценции увеличивается на 15% при введении в матрицу ионов висмута и уменьшается на 30% при прокаливании порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ до $1100^\circ C$. Наноструктурированные порошки $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$, полученные методом горения, могут применяться в системах защиты ценных бумаг и промышленных товаров, т.к. обладают особыми люминесцентными характеристиками, позволяющими проводить визуальное наблюдение надписей и меток под излучением светодиодных источников без использования УФ-ламп.

Ключевые слова: термохимический синтез, наноструктурированные порошки, оксид иттрия, ионы европия и висмута, люминесценция.

THERMOCHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED $Y_2O_3:Eu^{3+}$ AND $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ POWDERS AND THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

O.V Davydova[@], **N.E. Drobyshevskaya**, **E.N. Poddenezhny**, **A.A. Boiko**

Gomel State Technical University, Gomel, 246746 Belarus

[@]Corresponding author e-mail: olga_davidova-uretskaya@mail.ru

This article describes a new method of thermochemical synthesis of luminescent nanostructured powders of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ based on the burning of nitrate salts in the presence of a complex organic fuel consisting of a mixture of carbamide and hexamethylenetetramine (HMTA). It is

established that using a combined fuel—a mixture of carbamide and HMTA—in a thermochemical reaction followed by calcination of the precursor at 650°C gives more friable powders than the reaction with pure carbamide as a fuel, with a large amount of cavities. It is shown that when preparing $Y_2O_3:Eu^{3+}$ powders, complex compounds of anhydrous nitrates $Y(NO_3)_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ and $Eu(NO_3)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$ with urea are formed at the gel stage. They are decomposed at a higher temperature (about 1200°C) resulting from the combustion process. As a result, corresponding crystalline oxides are formed. The europium ions replace a part of the yttrium ions in the structure of Y_2O_3 , favouring the formation of a luminescent powder. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and photoluminescence spectroscopy have been used to characterize these powders. The powders synthesized in this manner (calcination at 650°C) show a sharp peak in the X-ray diffraction picture at $2\theta = 28.94^\circ$ corresponding to crystalline Y_2O_3 particles with average particle size 62.3 nm. However, when treatment temperature is increased to 1200°C, and the process duration is 1 h, the average particle size increases to 0.25 microns. Measurement of photoluminescence spectra of the samples revealed a maximum in the red region ($\lambda = 612$ nm) when exciting at a wavelength of 395 nm (violet radiation). Luminescence intensity increases by 15% when introducing bismuth ions into the Y_2O_3 matrix and decreases by 30% when calcinating the $Y_2O_3:Eu^{3+}$ powders at 1100°C. The nanostructured $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ powders obtained by the burning method can be applied in systems for protecting valuable security and industrial products, because these powders have special luminescent characteristics allowing to make visual observation of texts and tags under the radiation of LED sources without application of UV-lamps.

Keywords: thermochemical synthesis, yttrium oxide, nanostructured powders, ions of europium and bismuth, luminescence.

Введение

Оксидные люминофоры в последнее десятилетие привлекают повышенное внимание ученых и разработчиков оптических и оптоэлектронных приборов различных классов и назначений. Они применяются в конструкциях плоских автоэмиссионных экранов (Field Emission Display – FED), экранах цветного телевидения высокого разрешения, для маркировки и контроля товаров и продуктов [1].

Оксид иттрия Y_2O_3 является подходящей матрицей для введения легирующих ионов ввиду наличия большой ширины запрещенной зоны (5.8 эВ), высокого значения диэлектрической проницаемости, высокой термической и химической стабильности, а также прозрачности для видимого излучения. Он производится в форме белого порошка (плотность 5.046 г/см³) с $T_{\text{пл}} = 2417^\circ\text{C}$ или бесцветных диамагнитных кристаллов (плотность 4.84 г/см³) [2].

Люминесцентные материалы на основе наночастиц Y_2O_3 , легированного ионами лантанидов (Ln), открывают новые возможности применения в различных областях электроники, оптики и медицины [3]. Эффективность излучения люминофора зависит от морфологии поверхности частиц [4], кристаллической структуры порошка [5] и однородности распределения активатора в матрице [6, 7]. В частности, наноразмерный $Y_2O_3:Eu^{3+}$ представляет значительный интерес для применения в полевых эмиссионных дисплеях [8], скрытой цветной печати [9, 10], а также для формирования прозрачной лазерной керамики [11, 12]. Для получения яркой красной фото- и катодолуминесценции наиболее широко известны материалы на основе оксида иттрия, легированного ионами Eu^{3+} . Показано [13], что солегирирование ма-

трицы $Y_2O_3:Eu^{3+}$, полученной методом соосаждения, ионами висмута значительно повышает интенсивность фотолуминесценции при ее возбуждении на длине волны 250 нм.

Наноструктуры $Y_2O_3:Ln^{3+}$ различной морфологии могут быть синтезированы с использованием золь-гель-процесса, методом соосаждения и методом горения [14–17]. Необходимо отметить, что существующие варианты синтеза ультрадисперсных оксидных люминофоров, основанные на процессах горения, являются двухстадийными и требуют для получения хорошо люминесцирующих порошков дополнительной стадии прокаливания прекурсоров в различных газовых средах при повышенных температурах (1100–1200°C) [17].

С учетом вышеизложенного целью работы явились поиск и разработка новых, более экономичных и энергосберегающих вариантов синтеза наноструктурированных люминофоров.

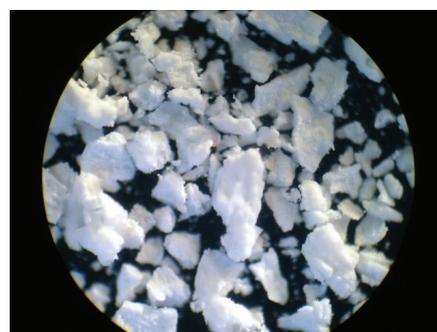
Экспериментальная часть

Ингредиенты для синтеза люминофоров смешивали в следующем соотношении: 10.0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ч.д.а., ТУ 6-09-4676-83; 0.6 г $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ч.д.а.; 6.1 г карбамида CH_4N_2O , ч.д.а., ГОСТ 6691-77, растворяли в 30.0 мл дистиллированной воды и добавляли в смесь 0.6 г гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$, ч.д.а., содержание аминов 99.9%, код CAS # 100-97-0. Для синтеза солегирированного висмутом оксида иттрия $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ в раствор вводили дополнительно тринитрат висмута (х.ч., ГОСТ 4110-75) в количестве, соответствующем содержанию в люминофоре, равном 0.05% ат. Перемешивали раствор до полного растворения сухих ингредиентов. Полученный

раствор в термостойкой выпарительной чаше ставили в термошкаф с температурой 80–100°C и при помешивании концентрировали раствор до состояния вязкого геля (1.5–2 ч). Затем закрывали чашу алюминиевой фольгой, проделывали отверстия для выхода газов, помещали эту чашу в другую, большего диаметра, и ставили в муфельную печь, нагретую до температуры 350°C. В печи под воздействием быстрого нагрева происходила бурная химическая реакция окисления-восстановления, инициируемая гексаметилентетрамином. По оценочным данным, температура при этом повышалась до 1200–1300°C. Продукт выдерживали в печи при температуре 650°C в течение 1 ч. За время выдержки удалялись остаточные молекулы воды, выгорали остатки органические реагентов. После остывания печи выпарительную чашу, в которой сформировался пенообразный пористый продукт белого цвета, извлекали из муфельной печи (рис. 1).



а



б

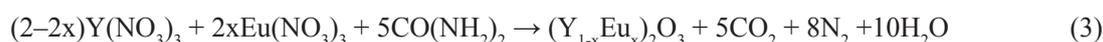
Рис. 1. Продукт одностадийного термохимического синтеза оксида иттрия:
а) в выпарительной чаше после извлечения из печи; б) микрофотография агломератов.

Результаты и их обсуждение

В развитие процесса синтеза оксидных порошков методом горения в НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П.О. Сухого предложен и разработан более простой, одностадийный вариант синтеза с использованием в качестве комплексного горючего смеси азотсодержащих органических соединений – карбамида и гексаметилентетрамина. Благодаря использованию горючей смеси сложного состава удалось объединить в одном процессе без извлечения промежуточных продуктов этапы иницирования реакции горения, удаления органических примесей, свободной и связанной воды и формирования кристаллической структуры. Особенностью одностадийного процесса является отсутствие операции формирования прекурсора, дробления прекурсора, а кристаллический оксид, активированный ионами РЗЭ, формируется одновременно с реакцией



Суммарная реакция синтеза активированного европием оксида иттрия с использованием карбамида в качестве горючего может быть представлена так [19]:



Для изучения физико-химических, структурных, оптических и люминесцентных свойств синтезированных материалов использовали методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (микроскоп Vega II LSH, Tescan, Чехия). Исследования параметров пористости и удельной поверхности образцов осуществляли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ) в ИХП НАН Украины, г. Киев. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2, исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения (ИФ НАНБ, г. Минск). Спектрально-люминесцентные исследования полученных порошков проводили при возбуждении люминесценции светом ртутной лампы с набором фильтров при комнатной температуре.

синтеза (рис. 2), причем дополнительные процессы прокаливания осуществляются в печи без извлечения их из реакционного сосуда.

Одностадийным методом получены ультрадисперсные порошки оксида иттрия, активированные ионами Eu^{3+} и солегированные ионами Eu^{3+} и Bi^{3+} . В схеме одностадийного процесса синтеза при формировании ультрадисперсных порошков оксида иттрия, активированных ионами европия, на стадии упаривания образуются комплексные соединения безводных нитратов иттрия и европия с мочевиной состава $Y(NO_3)_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ и $Eu(NO_3)_3 \cdot 6CO(NH_2)_2$, которые при высокой температуре (около 1200°C), развивающейся в результате процесса горения, разлагаются с образованием соответствующих кристаллических оксидов [18]. Заметим, что ионы европия замещают в узлах решетки оксида иттрия часть ионов Y, способствуя формированию люминесцирующего порошка:



Рис. 2. Схема одностадийного термохимического синтеза оксида иттрия, активированного ионами европия.

В качестве отходящих газов выделяются CO_2 , азот и пары воды, практически безвредные для окружающей среды. При горении ГМТА также образуются углекислый газ, азот и вода по реакции:



При несоблюдении стехиометрических соотношений ингредиентов нитрат иттрия может разлагаться с выделением оксидов азота:

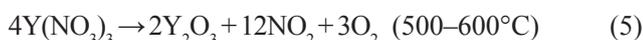


Таблица 1. Средние размеры агломератов порошков оксида иттрия, полученных одностадийным методом горения с различными видами горючего (режим термообработки $650^\circ C$ на воздухе 1 ч)

Органическое горючее	Средний размер агломератов, мкм	Примерная насыпная плотность, г/дм ³
Карбамид	10–100	190
Карбамид+ГМТА	50–200	48

Таблица 2. Удельная поверхность агломератов и условный диаметр частиц оксида иттрия с европием и оксида иттрия с висмутом и европием, формируемых в одностадийном термохимическом процессе

Температура термической обработки, °C	$Y_2O_3:Eu^{3+}$, карбамид и ГМТА		$Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$, карбамид и ГМТА	
	Уд. поверхность, м ² /г	d_{cp} , нм	Уд. поверхность, м ² /г	d_{cp} , нм
650	7.7	101.9	12.6	62.2
900	8.0	98.04	12.8	61.3
1100	5.7	137.6	3.90	201
1200	4.1	191.3	3.10	253

Очевидно, что с повышением температуры прокаливания в обоих случаях размеры частиц растут, а введение нитрата висмута в систему при повышении температуры прокаливания от 900 до $1200^\circ C$ приводит к полуторному росту размера частиц $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ по сравнению с $Y_2O_3:Eu^{3+}$, что связано, скорее всего, с их большей удельной поверхностью.

Установлено, что с использованием сложного

По этой причине карбамид для реакции горения берут в больших количествах (на 10-15% мас.), чем по реакции 3.

Экспериментально установлено, что в процессе формирования оксида иттрия методом горения в одностадийном процессе применение в качестве горючего таких органических соединений, как карбамид, смесь карбамида и ГМТА, приводит к образованию агломерированных порошков со средним размером в пределах 10–120 мкм (табл. 1).

Порошки $Y_2O_3:Eu^{3+}$ имели удельную поверхность $S_{уд} = 7.7-12.8$ м²/г, причем в присутствии ГМТА удельная поверхность порошков примерно на 30% больше, а размер агрегатов первичных частиц меньше (табл. 2).

горючего агломераты в результате реакции получают более распушенные с большим количеством пустот, легко диспергируемые вручную в ступке или в шаровой мельнице (рис. 3).

Рассмотрение ИК-спектров образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$, полученных прокаливанием прекурсора при температурах $650, 900, 1100$ и $1200^\circ C$, показывает (рис. 4), что широкая полоса при $3000-3800$ см⁻¹, обусловленная

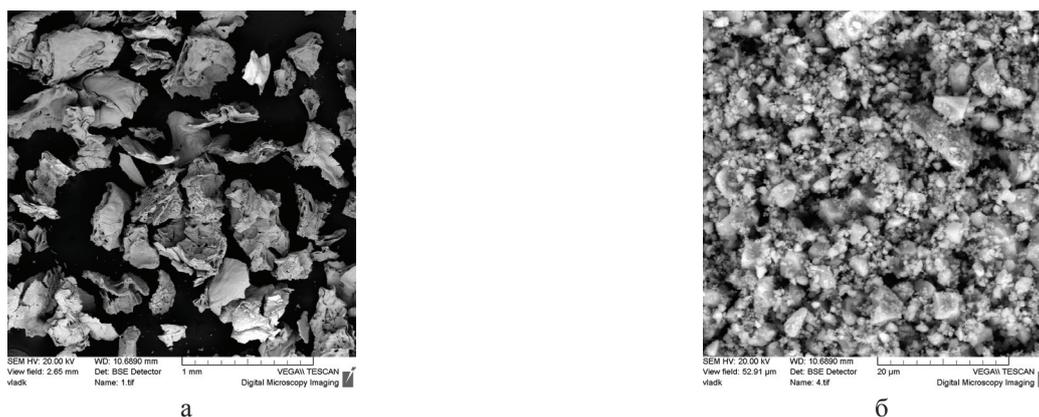


Рис. 3. СЭМ-изображение порошка $Y_2O_3:Eu$, полученного горением в мочеvine после синтеза и прокаливания при $650^\circ C$ (а) и размолотого в ступке (б).

валентными колебаниями групп О–Н, присутствует во всех спектрах, независимо от температуры. Однако при температуре прокаливания $1200^\circ C$ ее интенсивность уменьшается примерно в два раза. Полоса С–Н-колебаний при $2860\text{--}2870\text{ см}^{-1}$ в результате прокаливании на воздухе практически исчезает; также значительно уменьшается интенсивность полос в области $1570\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, связанных с нали-

чием остаточных карбонатных групп. Пониженная концентрация адсорбированных газовых примесей и гидроксильных групп свидетельствует о более высокой температуре, развивающейся в процессе горения в смеси карбамида и ГМТА, чем в случае двухстадийного синтеза. Это также подтверждает его перспективность для формирования люминесцентных порошков.

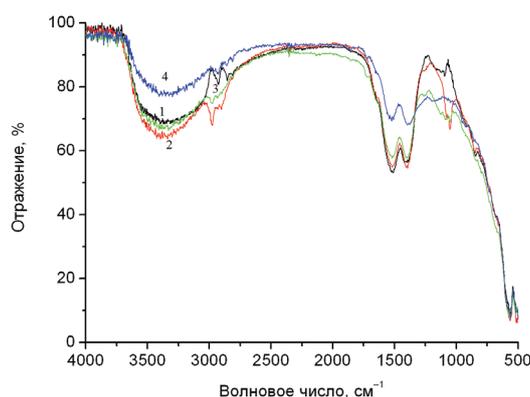


Рис. 4. ИК-спектры образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$, полученных при горении в карбамиде и ГМТА и прокаленных при различных температурах: 1 – $650^\circ C$; 2 – $900^\circ C$; 3 – $1100^\circ C$; 4 – $1200^\circ C$.

Введение в состав горючей смеси карбамида и ГМТА дополнительно азотнокислого висмута и их прокаливании при температурах $1100\text{--}1200^\circ C$ обеспечили возможность получения еще более обезвоженных порошков оксида иттрия, солегированных ионами европия и висмута ($Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$) с содержанием в люминофоре висмута и европия по 0.05% ат. Следует подчеркнуть, что ИК-спектры указанных порошков идентичны спектрам оксидов, не содержащих Bi^{3+} .

Повышенная температура при синтезе порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ обуславливает совершенствование кристаллической структуры и увеличение размера агрегатов, что подтверждается данными РФА. Показало наличие в образцах $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$, $T=650^\circ C$ кристаллической монофазы оксида иттрия в соответствии с данными каталога JCPDS-1996 (карточка № 43-1036) (рис. 5). Дру-

гих фаз в составе полученных образцов не обнаружено.

Спектры люминесценции полученных порошков приведены на рис. 6.

Установлено, что при возбуждении порошков на длине волны 395.5 нм (фиолетовое излучение) в спектре фотолюминесценции порошкообразных образцов $Y_2O_3:Eu^{3+}$ присутствует узкая полоса при 612 нм (красная область). Интенсивность люминесценции в значительной степени зависит от наличия в матрице ионов висмута (рис. 6) и температуры прокаливании прекурсора и уменьшается при прокаливании до $1100^\circ C$ примерно на 30% .

Этот эффект, возможно, вызван увеличением размеров агрегатов при прокаливании и, следовательно, уменьшением концентрации поверхностных ионов активатора в агрегате [20].

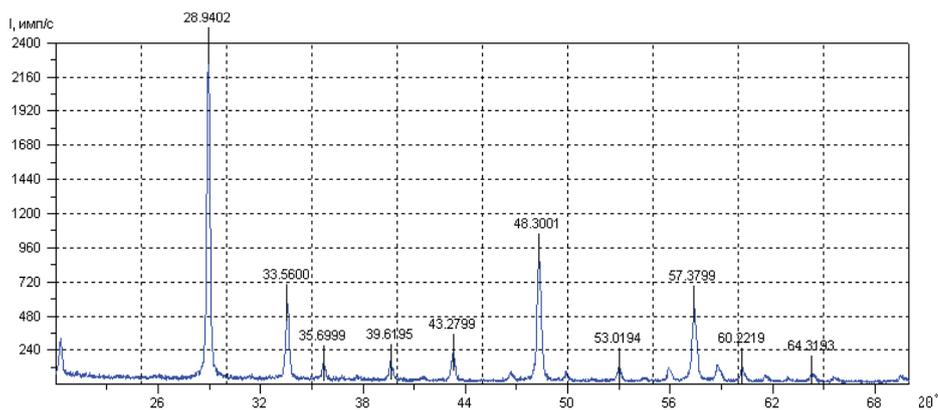


Рис. 5. Дифрактограмма $Y_2O_3:Eu^{3+}$, полученного при горении в карбамиде и ГМТА, с прокаливанием прекурсора при температуре 650°C.

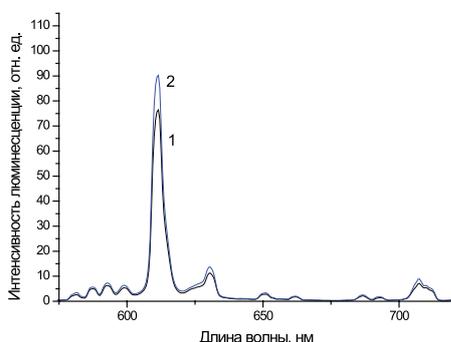


Рис. 6. Спектры люминесценции порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (1) и $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ (2) в зависимости от наличия в решетке оксида ионов Bi^{3+} при температуре 650°C.

Таким образом, процесс дополнительного прокаливания вызывает уменьшение эффективности люминесценции на 30%, а введение ионов Bi^{3+} в структуру в качестве соактиватора ведет к ее увеличению на 15%.

Из вышесказанного очевидны преимущества метода горения азотнокислых солей в смеси карбамида и ГМТА для получения красных люминофоров, характеризующегося простотой, низкой температурой поджига, сокращенным временем всего процесса по сравнению с длительным процессом прямого спекания оксидов и дополнительным прокаливанием при температуре 1100°C.

Наноструктурированные порошки $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$, полученные методом горения, могут применяться в системах защиты ценных бумаг и промышленных товаров, так как обладают особыми люминесцентными характеристиками, позволяющими проводить визуальное наблюдение под излучением светодиодных источ-

ников без применения УФ-ламп и лазеров, например, с использованием фиолетового светодиода СД ARPL-1W-UV400 с $\lambda_{изл} = 395-400$ нм.

Выводы

Проведен синтез наноструктурированных порошков $Y_2O_3:Eu^{3+}$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ усовершенствованным методом термохимических реакций (горения) в одну стадию в условиях окисления-восстановления азотнокислых солей иттрия и европия в присутствии карбамида и/или смеси карбамида с ГМТА в качестве горючего. Установлено, что при использовании смеси карбамида и ГМТА в результате термохимической реакции и после прокаливания прекурсора при 650°C получаются более рыхлые порошки $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (насыпная плотность 190 г/дм³), чем при реакции с одним карбамидом (насыпная плотность 48 г/дм³). Размер агрегатов варьируется от 102 нм для $Y_2O_3:Eu^{3+}$ до 62.2 нм – для $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$. При нагревании до 1200°C размер частиц возрастает до 0.19 и 0.25 мкм, соответственно. Измерение спектров фотолюминесценции выявило в обоих случаях максимум в красной области ($\lambda = 612$ нм) при возбуждении на длине волны 395 нм. Показано, что процесс дополнительного прокаливания на воздухе при 1200°C вызывает уменьшение интенсивности люминесценции на 30% за счет роста размеров агрегатов, а введение ионов Bi^{3+} в структуру в качестве соактиватора ведет к ее увеличению на 15%. Наноструктурированные порошки $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}$ обладают особыми люминесцентными характеристиками, позволяющими проводить визуальное наблюдение под излучением светодиодных источников без применения УФ-ламп и лазеров.

Список литературы:

1. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П.О. Сухого. 2003. № 1. С. 21–28.

References:

1. Poddenezhnyj E.N., Bojko A.A. Classification of methods of obtaining ultrafine oxide powders // Vestnik GGTU (Bulletin of the Gomel University). 2003. № 1. P. 21–28. (in Russ.).

2. Minh L. Q., Streck W., Anh T. K., Yu K. Luminescent nanomaterials [Electronic resource] // Journal of Nanomaterials. 2007. Article ID 48312. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/048312/abs/>. Date of access: 07.08.12.
3. Mouzon J. Synthesis of Yb:Y₂O₃ nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics. Luleå : Luleå tekniska universitet, 2005. 126 p.
4. Packiyaraj P., Thangadurai P. Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺-doped cubic Y₂O₃ nanophosphors // J. Luminescence. 2014. V. 145. P. 997–1003.
5. Liu F.-W., Hsu C.-H., Chen F.-S., Lu C.-H. Microwave-assisted solvothermal preparation and photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors // Ceramics Int. 2012. V. 38, № 2. P. 1577–1584.
6. Huang H., Xu G.Q., Chin W.S., Gan L.M., Chew C.H. Synthesis and characterization of Eu:Y₂O₃ nanoparticles // Nanotechnology. 2002. V. 13, № 3. P. 318–323.
7. Psuja P., Hreniak D., Streck W. Rare-earth doped nanocrystalline phosphors for field emission displays // Journal of Nanomaterials. 2007. Article ID 81350. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/081350/ref/>. Date of access: 07.08.12.
8. Jayaramaiah J.R., Jayaramaiah R., Lakshminarasappa B.N., Nagabhushana B.M. Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 173. P. 234–238.
9. Anh T.K., Loc D.X., Huong T.T., Vu N., Minh L.Q. Luminescent nanomaterials containing rare earth ions for security printing // Int. J. Nanotechnology. 2011. V. 8, № 3–5. P. 335–346.
10. Gupta A., Brahme N., Prasad Bisen D. Electroluminescence and photoluminescence of rare earth (Eu, Tb) doped Y₂O₃ nanophosphor // J. Luminescence. 2014. V. 155. P. 112–118.
11. Hitz B. Yb:Y₂O₃ ceramic laser generates 4.2 W // Optics Letters. 2004. № 6. P. 1212–1214.
12. Беляков А.В., Лемешев Д.О., Лукин Е.С., Вальнин Г.П., Гринберг Е.Е. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия с использованием карбонатных и алкоксидных прекурсоров // Стекло и керамика. 2006. № 8. С. 17–19.
13. Chi L.S., Liu R.S., Lee B.J. Synthesis of Y₂O₃:Eu, Bi red phosphors by homogeneous coprecipitation and their photoluminescence behaviors // Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 8. P. J93–J98.
14. Pan Y., Wu M., Su Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // Materials Science and Engineering B. 2004. V. 106. № 3. P. 251–256.
15. Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D., Mahiou R. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. 2007. V. 4. № 1. P. 65–69.
16. Zhang Z., Feng J., Huang Z. Synthesis and characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor prepared
2. Minh L. Q., Streck W., Anh T. K., Yu K. Luminescent nanomaterials [Electronic resource] // Journal of Nanomaterials. 2007. Article ID 48312. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/048312/abs/>. Date of access: 07.08.12.
3. Mouzon J. Synthesis of Yb:Y₂O₃ nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics. Luleå : Luleå tekniska universitet, 2005. 126 p.
4. Packiyaraj P., Thangadurai P. Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺-doped cubic Y₂O₃ nanophosphors // J. Luminescence. 2014. V. 145. P. 997–1003.
5. Liu F.-W., Hsu C.-H., Chen F.-S., Lu C.-H. Microwave-assisted solvothermal preparation and photoluminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors // Ceramics Int. 2012. V. 38, № 2. P. 1577–1584.
6. Huang H., Xu G.Q., Chin W.S., Gan L.M., Chew C.H. Synthesis and characterization of Eu:Y₂O₃ nanoparticles // Nanotechnology. 2002. V. 13, № 3. P. 318–323.
7. Psuja P., Hreniak D., Streck W. Rare-earth doped nanocrystalline phosphors for field emission displays // Journal of Nanomaterials. 2007. Article ID 81350. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/081350/ref/>. Date of access: 07.08.12.
8. Jayaramaiah J.R., Jayaramaiah R., Lakshminarasappa B.N., Nagabhushana B.M. Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor // Sensors and Actuators B: Chemical. 2012. V. 173. P. 234–238.
9. Anh T.K., Loc D.X., Huong T.T., Vu N., Minh L.Q. Luminescent nanomaterials containing rare earth ions for security printing // Int. J. Nanotechnology. 2011. V. 8, № 3–5. P. 335–346.
10. Gupta A., Brahme N., Prasad Bisen D. Electroluminescence and photoluminescence of rare earth (Eu, Tb) doped Y₂O₃ nanophosphor // J. Luminescence. 2014. V. 155. P. 112–118.
11. Hitz Breck. Yb:Y₂O₃ ceramic laser generates 4.2 W // Optics Letters. 2004. № 6. P. 1212–1214.
12. Belyakov A. V., Lemeshev D. O., Lukin E. S., Val'nin G. P., Grinberg E. E. // Steklo i keramika (Glass and ceramics). 2006. № 8. P. 17–19 (in Russ.).
13. Chi L.S., Liu R.S., Lee B.J. Synthesis of Y₂O₃:Eu, Bi red phosphors by homogeneous coprecipitation and their photoluminescence behaviors // Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 8. P. J93–J98.
14. Pan Y., Wu M., Su Q. Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // Materials Science and Engineering B. 2004. V. 106. № 3. P. 251–256.
15. Potdevin A., Chadeyron G., Boyer D., Mahiou R. Sol-gel based YAG:Ce³⁺ powders for applications in LED devices // Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics. 2007. V. 4. № 1. P. 65–69.
16. Zhang Z., Feng J., Huang Z. Synthesis and characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor prepared

by homogeneous precipitation // *Particuology*. 2010. V. 8. № 5. P. 473–476.

17. Пермин Д.А. Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. ... канд. хим. наук. М., 2011. 101 с.

18. Kim I.S., Kim G.B., Jo M.Y. Process for amorphous complex oxide precursors and products produced therefrom: pat. US 6274110 B1, KR: Seoul, KR; publ. date: 14.08.2001.

19. Anh T. K., Benalloul P., Barthou C., thiKieu L. G., Vu N., Minh L.Q. Luminescence, energy transfer, and upconversion mechanisms of Y_2O_3 nanomaterials doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} Ions // *J. Nanomaterials*. 2007. Article ID 48247. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/048247/abs/>. Date of access: 07.08.14.

20. Помелова Т.А., Баковец В.В., Корольков И.В., Антонова О.В., Долговесова И.П. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 12. С. 2410–2419.

homogeneous precipitation // *Particuology*. 2010. V. 8. № 5. P. 473–476.

17. Permin D.A. Obtaining ultra-pure yttrium oxide nanopowders by self-propagating high-temperature synthesis: dis. ... PhD (Chem.). M., 2011. 101 p. (in Russ.).

18. Kim I.S., Kim G.B., Jo M.Y. Process for amorphous complex oxide precursors and products produced therefrom: pat. US 6274110 B1, KR: Seoul, KR; publ. date: 14.08.2001.

19. Anh T. K., Benalloul P., Barthou C., thiKieu L. G., Vu N., Minh L.Q. Luminescence, energy transfer, and upconversion mechanisms of Y_2O_3 nanomaterials doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} Ions // *J. Nanomaterials*. 2007. Article ID 48247. Mode of access: <http://www.hindawi.com/journals/jnm/2007/048247/abs/>. Date of access: 07.08.14.

20. Pomelova T.A., Bakovets V.V., Korol'kov I.V., Antonova O.V., Dolgovesova I.P. The anomalous efficiency of the luminescence of sub-micron phosphorus $Y_2O_3:Eu^{3+}$ // *Fizika tverdogo tela (Solid State Physics)*. 2014. V. 56. № 12. P. 2410–2419. (in Russ.).