

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{NaGdGeO}_4$ И $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ ИЛИ $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$

© 2025 г. А. А. Меленцова<sup>a</sup>, \*, О. А. Липина<sup>a</sup>, А. Ю. Чуфаров<sup>a</sup>, А. П. Тютюнник<sup>a</sup>, В. Г. Зубков<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: amelentsova@gmail.com

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 01.10.2024 г.

Принята к публикации 02.10.2024 г.

Образцы  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  синтезированы различными методами. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции, германаты кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ). Данна оценка влияния условий синтеза на поверхностные характеристики и оптические свойства образцов, в частности, проведено спекание образцов под действием теплового и СВЧ-излучения и изучены люминесцентные свойства соединений:  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  – в ближнем ИК-диапазоне (1100–2100 нм,  $\lambda_{\text{ex}} = 808$  нм),  $\text{NaGdGeO}_4$  – в УФ-области (300–320 нм,  $\lambda_{\text{ex}} = 257$  нм),  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  – в УФ- и видимом диапазоне длин волн (300–700 нм,  $\lambda_{\text{ex}} = 298$  нм). В последнем случае дополнительно исследовано влияние условий отжига на длительность послесвечение.

**Ключевые слова:** люминофоры, оливины, микроволновый синтез, оптические свойства, послесвечение

**DOI:** 10.31857/S0044457X25010014, **EDN:** IBRZRD

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день люминесцентные материалы являются неотъемлемой частью повседневной жизни и применяются в качестве активных оптических компонент в различных устройствах, а именно: в осветительных приборах на основе LED, дисплеях [1], лазерах [2, 3], датчиках движения и температуры [4–6], а также как добавки при создании специальных покрытий [7].

Синтез современных люминофоров основан на допировании различных оптических матриц (как органических, так и неорганических) ионами редкоземельных элементов (РЗИ). Высокая стоимость исходных реагентов и значительная энергозатратность технологии получения многих перспективных люминесцентных материалов делают нецелесообразным их промышленное производство. Возможным решением является оптимизация синтеза за счет уменьшения температуры и времени отжига, что приводит к снижению затрат на электроэнергию и положительно сказывается на конечной стоимости производства. Поскольку генезис системы определяет ее функционирование, важно сохранить полезные свойства материалов при изменении условий синтеза; в случае люминофоров таким свойством является высокая интенсивность лю-

минесценции. Перспективным направлением может быть использование микроволнового отжига [8].

Нагрев диэлектриков в СВЧ-печи происходит за счет выделения тепла, возникающего вследствие диэлектрических потерь в процессе поляризации. Под действием внешнего электромагнитного поля возникает межмолекулярное взаимодействие за счет вынужденных колебаний полярных молекул, это приводит к выделению тепла во всем диэлектрике. Таким образом, температура нагрева последнего напрямую связана со средней кинетической энергией атомов или молекул, которая увеличивается пропорционально мощности воздействия микроволнового излучения. Отсутствие непосредственного контакта образца с нагревателем способствует более равномерному нагреву материала во всем объеме [9] и выгодно отличает этот метод отжига от традиционных. К преимуществам микроволнового отжига следует также отнести высокую скорость спекания, низкую тепловую инерцию и значительно меньший размер кристаллитов конечных продуктов [10–12]. Последнее связано с усилением зернограничной диффузии, приводящей к преобладанию процессов уплотнения за счет удаления открытой пористости над процессами роста зерен.

В работе [13] успешно использован микроволновый отжиг для получения люминофоров со структурой оливина  $\text{NaY}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ , обладающих свечением в видимом диапазоне. Однако авторами не представлена оценка влияния метода синтеза и отжига на оптические характеристики подобных материалов, что стало основной целью настоящей работы.

Выбор германатов  $\text{NaREGeO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Y, Gd}$ ), принадлежащих к структурному типу оливина, в качестве оптических матриц обусловлен возможностью создания на их основе путем допирования и содопирования соответствующими РЗИ люминофоров с интенсивной эмиссией в широком диапазоне длин волн (от УФ- до ИК-диапазона) [14, 15], что позволяет использовать их во множестве областей. Соединения со структурой оливина кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ), их структурные и энергетические особенности подробно изучены в работах российских и зарубежных авторов [16, 17]. Однако необходимо отметить некоторые свойства матриц  $\text{NaREGeO}_4$ , влияющие на оптические свойства формируемых на их основе люминофоров, в частности, пониженную величину фононной энергии ( $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ), значительную величину запрещенной зоны, близкую к 6 эВ [18], высокую кристаллохимическую емкость решетки при изовалентных замещениях РЗИ. Несмотря на высокую степень упорядоченности структуры оливина состава  $\text{NaYGeO}_4$ , внедрение ионов висмута может приводить к формированию дефектов, обусловленному присутствием в системе ионов висмута в различных зарядовых состояниях: 2+, 3+ и 4+. Данная особенность лежит в основе создания люминофоров с длительным послесвечением, применяемых при создании приборов для сбора и хранения информации. Приведенные данные свидетельствуют о возможности создания на основе оливинов  $\text{NaREGeO}_4$  при изо- и гетеровалентном замещении ионов  $\text{RE}^{3+}$  перспективных многофункциональных люминофоров.

В представленной работе проведена оценка влияния метода синтеза (твердофазного и жидкостного) на спектрально-люминесцентные свойства образцов состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ , обладающих эмиссией в ближнем ИК-диапазоне (1100–2100 нм) при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$ . Рассмотрено влияние условий отжига германатов  $\text{NaGdGeO}_4$ , а именно спекания в стандартной муфельной или СВЧ-печи, на морфологические характеристики и оптические свойства в УФ-области ( $\lambda_{\text{em}} = 300–320 \text{ nm}$ ,

$\lambda_{\text{ex}} = 257 \text{ nm}$ ). Изучены оптические характеристики соединений  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ , обладающих длительным послесвечением в УФ- и видимом диапазоне длин волн (300–700 нм,  $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$ ) [19, 20].

Полученные результаты позволили сделать выводы о возможных способах оптимизации методов получения люминофоров со структурой оливина и их влиянии на морфологические и спектрально-люминесцентные свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза объектов исследования в качестве исходных веществ использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%) и  $\text{GeO}_2$  (99.5%). Реактивы были предварительно приведены в весовую форму отжигом при  $650^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, что позволило удалить абсорбированные порошками влагу и  $\text{CO}_2$ .

Образцы  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  были получены с помощью жидкостного (ЖФ), а именно цитратно-нитратного метода синтеза прекурсора. Смесь редкоземельных оксидов и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , взятых в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте  $\text{HNO}_3$ . Оксид  $\text{GeO}_2$  растворяли отдельно в водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Полученные растворы смешивали, после чего добавляли лимонную кислоту  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве комплексообразователя. Конечный раствор выпаривали до образования осадка. Для удаления органических примесей прекурсоры ступенчато отжигали при  $650$ ,  $750$  и  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Синтез образца состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  был дополнительно осуществлен твердофазным методом (ТФ). Дальнейшую термическую обработку полученных прекурсоров проводили в условиях, представленных в табл. 1. При синтезе использовали три типа печей: микроволновую СВЧ-лаборант (Урал-Гефест, Россия), муфельную с атмосферой воздуха (SNOL, Литва) и муфельную с атмосферой аргона ПТК-1.4-40 (Теплоприбор, Россия). В случае ступенчатого отжига проводили промежуточное перетирание полученных фаз.

Рентгенофазовый анализ полученных соединений выполняли на дифрактометре Stadi-P (STOE, Германия) в геометрии Брегга–Брентано. Съемку осуществляли в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в диапазоне углов  $5^\circ–70^\circ$  с шагом  $0.03^\circ$ . В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром

Таблица 1. Условия отжига исследуемых образцов

Условия отжига	Форма образца	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
$\text{NaGdGeO}_4$			
Муфельная печь (МП)	Порошок	900, 1050, 1100	10, 25, 5
Муфельная печь (МТ)	Таблетка	900, 1050, 1100	10, 25, 5
СВЧ-печь (СП)	Порошок	900	3
СВЧ-печь (СТ)	Таблетка	900	3
$\text{NaYGeO}_4$			
Муфельная печь	Таблетка	900, 1000, 1050	20, 20, 5
$\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$			
Муфельная печь (после ЖФ)	Таблетка	900, 1000, 1050	20, 20, 5
Муфельная печь (после ТФ)	Таблетка	700, 800, 900, 1000, 1200	20 при каждой температуре
$\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4, \text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$			
СВЧ-печь (С)	Таблетка	850	3
Муфельная печь (М)	Таблетка	900, 1050, 1100	10, 20, 5
Муфельная печь с атмосферой аргона (МА)	Таблетка	1000	20

$a = 5.43075(5)$  Å. Уточнение параметров решетки проводили с помощью программы PowderCell 2.4 [21]. Рентгенограммы полученных образцов полностью соответствуют данным для  $\text{NaYGeO}_4$  из базы PDF2 (ICDD), Card № 01-088-1177. Для полнопрофильного уточнения в качестве исходной модели использовали данные [16]. В синтезированных твердых растворах вследствие близости кристаллических радиусов при КЧ = 6 ( $\text{Gd}^{3+}$  (1.078 Å),  $\text{Y}^{3+}$  (1.040 Å),  $\text{Tm}^{3+}$  (1.020 Å),  $\text{Bi}^{3+}$  (1.17 Å),  $\text{Eu}^{3+}$  (1.087 Å) [22]) происходит изовалентное замещение трехвалентного иттрия на РЗИ или  $\text{Bi}^{3+}$ . Соответствующие модельные представления закладывали в расчет.

Микроструктурный и морфологический анализ проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6390 LA (Япония), оснащенного приставкой EDX.

Изотермы адсорбции были получены статическим волюметрическим методом на установке Gemini VII 2390 V1.03 (США). Описание полученных зависимостей и расчет удельной поверхности проводили по методу БЭТ на основании данных по адсорбции азота.

Для сравнения результатов оптических измерений все материалы были переведены в порошковую форму. Спектры люминесценции образцов одного состава были записаны в идентичных условиях и нормированы на единицу.

Спектры люминесценции образцов  $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$  были получены в диапазоне 900–2200 нм при возбуждении излучением лазерного диода с  $\lambda_{\text{ex}} = 808$  нм ( $P = 1200$  мВт, KLM-808-200-5, FTI-Optronic, Россия). Эмиссию регистрировали с использованием монохроматора MDR-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия) и полупроводникового детектора FPU-FS PbS (ЛОМО-Фотоника, Россия). При съемке использовали дифракционную решетку 600 штр/мм и оптический затвор с частотой модуляции 200 Гц.

Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции образцов  $\text{NaGdGeO}_4$  в области 200–800 нм осуществляли на модульном спектрофотометре, который включал два монохроматора MDR-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия) с дифракционными решетками 1200 штр/мм, блок счета импульсов БСИ (ЛОМО-Фотоника, Россия) и PMT R2949 (Hamamatsu). В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу Hamamatsu L-4279.

Оптические свойства  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ , в том числе послесвечение, исследовали с помощью спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse, оснащенного ксеноновой лампой мощностью 75 кВт (длительность импульса  $\tau = 2$  мкс, частота импульсов  $v = 80$  Гц, разрешение по длине волн 0.5 нм; ФЭУ R928). Измерения проводили с использованием программного обеспечения Varian.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Результаты синтеза

Для каждого образца в зависимости от выбранного метода синтеза экспериментальным путем были установлены продолжительность и температура отжига, полученные величины приведены в табл. 1. Обнаружено, что после второй стадии отжига в муфельной печи на дифрактограммах порошков присутствуют линии от примесных фаз либо наблюдается небольшое уширение пиков, относящихся к целевому продукту, что связано с его недостаточной окристаллизованностью. Конечная температура синтеза была выбрана в соответствии с фазовой диаграммой оливинов, представленной в работах [23, 24]. Авторы сообщали, что при  $t \geq 1260^{\circ}\text{C}$  может происходить инконгруэнтное плавление оливинов, по этой причине конечная температура синтеза в настоящем исследовании не превышала данное значение. Несмотря на то, что отжиг в токе аргона технологически более сложный и требует больших экономических затрат, его использование при синтезе  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  позволило оценить влияние внешней атмосферы на послесвечение германатов. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы указанных составов формируются в процессе отжига при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 20 ч. Оливины  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  были получены в результате трехчасового одноступенчатого микроволнового отжига при температурах  $850$ – $900^{\circ}\text{C}$ . Температуры термообработки под действием СВЧ-излучения для последних составов несколько отличались ввиду различных РЗИ в составе. Таким образом, микроволновый отжиг германатов со структурой оливина позволил снизить температуру синтеза на  $150$ – $200^{\circ}\text{C}$  и сократить его время до 3 ч.

### Результаты рентгеноструктурного анализа

Согласно данным рентгеновской дифракции, синтезированные образцы  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ). После заключительной стадии отжига на дифрактограммах образцов рефлексы от примесных фаз не наблюдались (рис. 1). Относительные интенсивности пиков на дифрактограмме порошка  $\text{NaGdGeO}_4$  отличаются от величин для стандартного образца  $\text{NaYGeO}_4$ , что объясняется большей амплитудой рассеяния рентгеновских

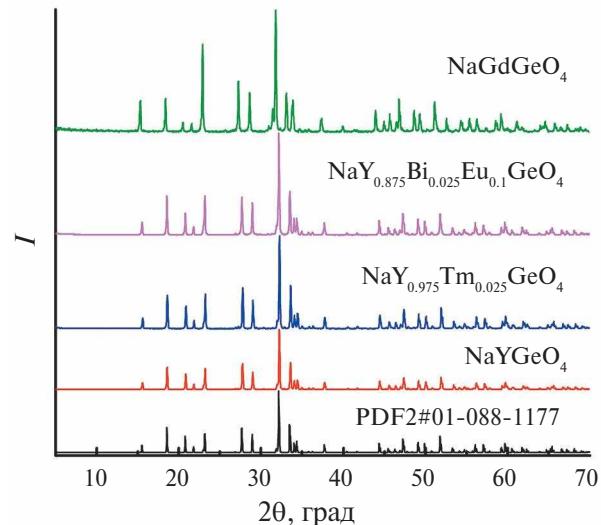


Рис. 1. Дифрактограммы  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  ЖФ,  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  С и  $\text{NaYGeO}_4$  ЖФ, дифракционные данные для  $\text{NaYGeO}_4$  (PDF2 № 01-088-1177).

лучей атомами гадолиния. Данное обстоятельство было учтено при уточнении рентгенограмм методом Ритвельда. Рассчитанные параметры элементарных ячеек для всех соединений представлены в табл. S1.

### Исследование поверхностных характеристик

Для изучения морфологии поверхности синтезированных образцов были получены СЭМ-изображения. Зерна порошков  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  ЖФ и ТФ имеют преимущественно неправильную форму и формируют агломераты (рис. 2а, 2б). Поскольку частицы образца, полученного в результате твердофазного синтеза, были несколько оплавлены, определить действительный средний размер частиц не представляется возможным. Однако такое исследование было проведено для матрицы  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ и МТ (рис. 2в, 2г). Средний размер зерен ( $r$ )  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ составил  $r = 0.57 \pm 0.21$  мкм, в то время как для  $\text{NaGdGeO}_4$  МТ распределение частиц по размерам несколько шире:  $r = 0.68 \pm 0.37$  мкм (рис. 2д, 2е). На рис. 2в и 2г хорошо видно, что в отличие от образца, отожженного в стандартной муфельной печи, образец после обработки в СВЧ-печи состоит из частиц более правильной формы, близкой к сферической. Это также наблюдалось на СЭМ-изображениях образцов С (рис. 2ж), М (рис. 2з), МА (рис. 2и) состава  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  аналогично составу  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ . При более детальном сравнении снимков СЭМ, представленных на рис. 2е, 2ж, видно, что агломераты частиц образцов, отожженных в атмосфере аргона,

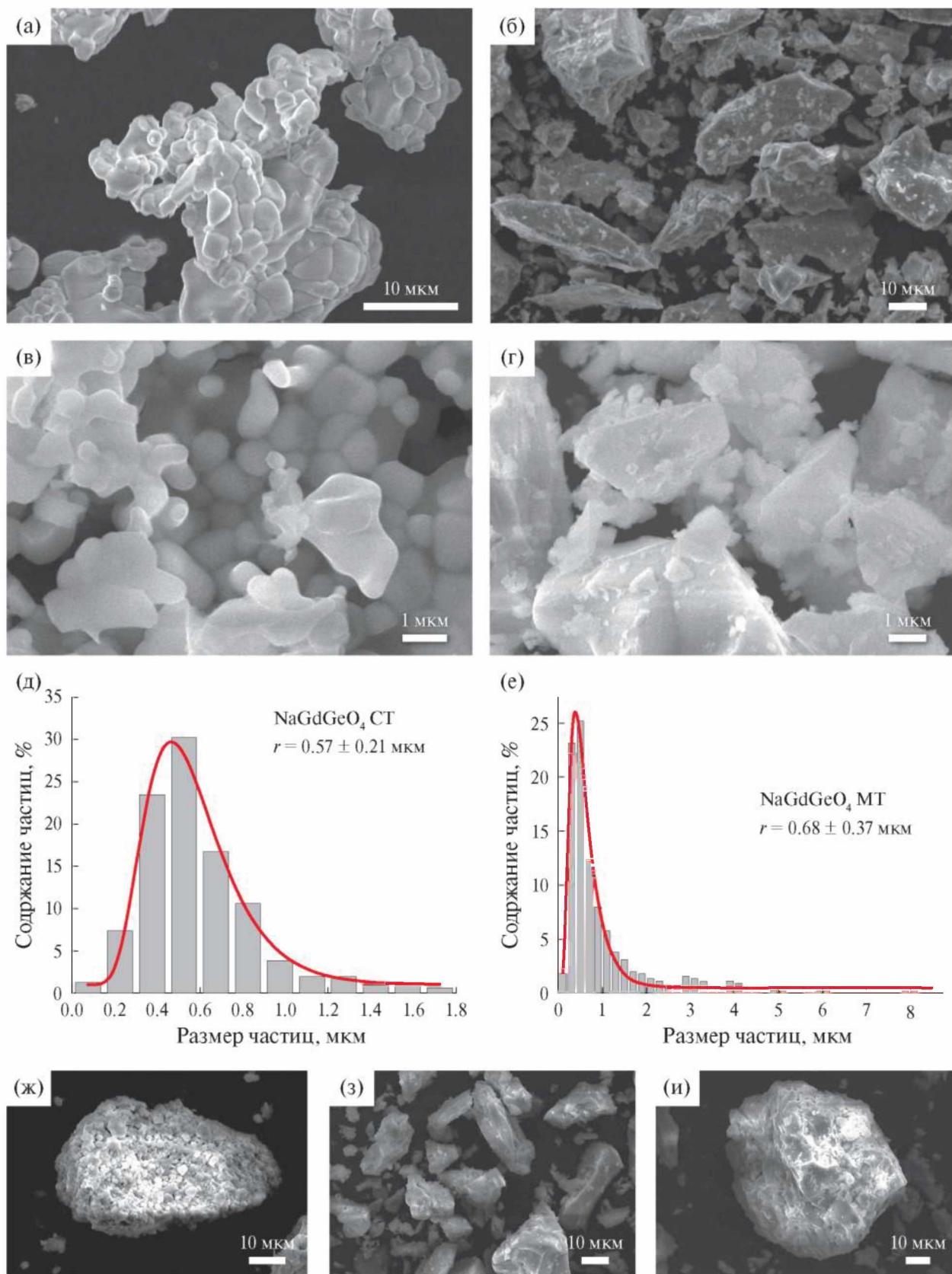


Рис. 2. СЭМ-изображения порошков  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  ЖФ (а), ТФ (б);  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ (в), МТ (г);  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  С (ж), МА (з). Распределение частиц по размерам для образцов  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ (д), МТ (е).

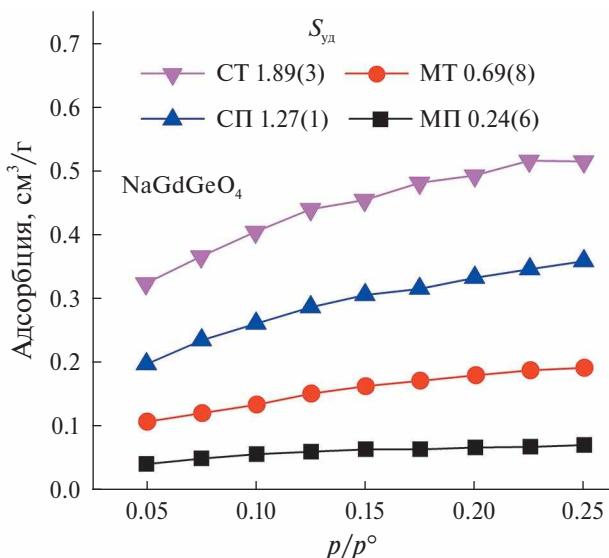


Рис. 3. Изотермы адсорбции образцов  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ, СП, МТ, МП.

менее оплавлены, что, вероятно, является следствием меньшего времени отжига.

Полученные данные свидетельствуют о том, что длительный отжиг при температурах  $>1000^\circ\text{C}$  приводит к оплавлению частиц и формированию агломератов. В то же время в случае германата  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  ТФ он был необходим, поскольку однофазный продукт был получен только после термообработки при температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Таким образом, оценить влияние выбранных методов синтеза на форму и размер частиц порошков  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  не удалось. Значительного влияния отжига в атмосфере ар-

гона на морфологию образцов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  не наблюдалось.

Поскольку отжиг в СВЧ-печи должен приводить к увеличению плотности спекания и, следовательно, уменьшению пористости образцов, целесообразно было сравнить удельную поверхность после отжига в муфельной и СВЧ-печи. Таким образом, для всех образцов состава  $\text{NaGdGeO}_4$  были изучены изотермы адсорбции (рис. 3). Рассчитанные значения удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  свидетельствуют о низкой пористости исследуемых материалов. Примечательно, что удельная поверхность образцов  $\text{NaGdGeO}_4$  СТ и СП несколько больше, чем у образцов МТ и МП состава  $\text{NaGdGeO}_4$  (рис. 3), что, вероятно, связано с меньшей дисперсностью последних.

#### Оценка влияния условий синтеза на оптические характеристики германатов

Поскольку диапазоны длин волн, в которых наблюдалось свечение исследуемых соединений, значительно отличаются друг от друга, что связано с различной природой люминесцирующих РЗИ, оптические свойства германатов будут рассмотрены по отдельности.

#### Влияние метода синтеза на люминесцентные характеристики $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$

Спектры люминесценции образцов ЖФ и ТФ состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  получены в диапазоне длин волн 1100–2100 нм при  $\lambda_{\text{ex}} = 808$  нм (рис. 4а). Представленные спектры содержат две широкие полосы в диапазонах 1300–1600 нм

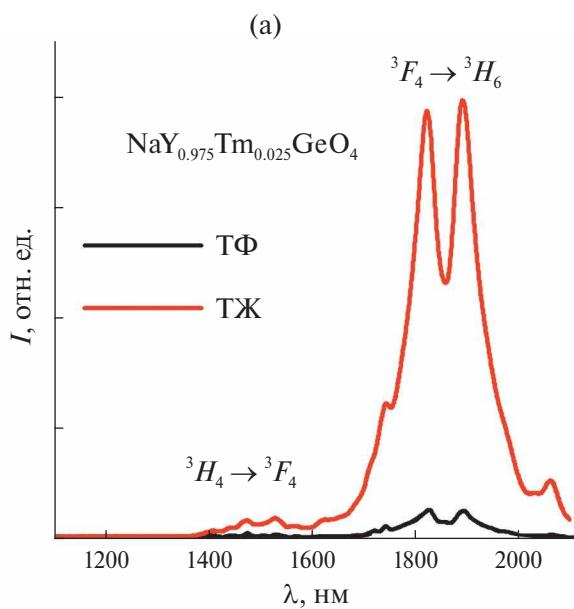
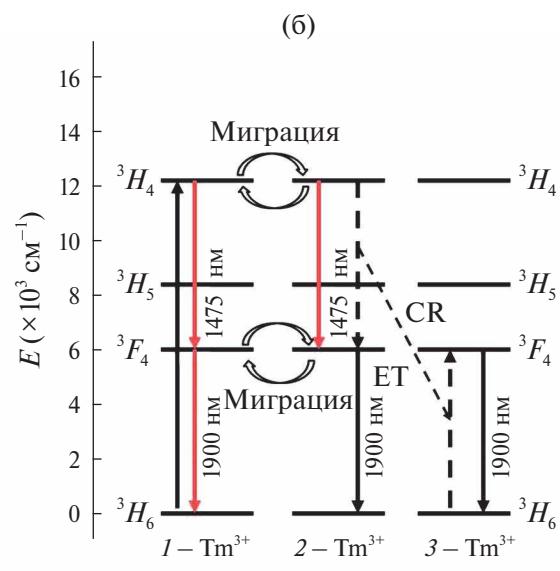


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов ЖФ и ТФ состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 808$  нм (а); упрощенная диаграмма энергетических состояний иона  $\text{Tm}^{3+}$  и механизм формирования люминесценции (б).



и 1600–2100 нм, обусловленные соответственно переходами  $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$  и  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  иона  $Tm^{3+}$  (рис. 4б). В работе [25] показано, что девозбуждение из состояния  $^3H_4$  может протекать двумя способами: за счет каскадной релаксации и миграционно-ускоренной кросс-релаксации в состояние  $^3F_4$  (в этом случае ионы  $Tm^{3+}$  играют роль как активатора, так и сенсибилизатора). Переход  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$  также является миграционно-ускоренным (рис. 4б).

Спектры образцов ЖФ и ТФ имеют идентичный профиль, однако интенсивность линий последнего значительно меньше. Вероятно, это связано с большим размером агломератов частиц ТФ образца и, как следствие, с меньшей удельной поверхностью. Иными словами, количество ионов туния на поверхности, подвергающейся воздействию возбуждающего излучения, меньше, что влияет на вероятность их возбуждения и, как следствие, интенсивность последующего свечения.

#### Влияние условий отжига на люминесценцию $NaGdGeO_4$

Спектры возбуждения германатов  $NaGdGeO_4$ , отожженных при различных условиях, регистрировали при  $\lambda_{em} = 315$  нм (рис. 5а). Пик в области 255–260 нм обусловлен  $4f$ – $4f$ -переходом иона  $Gd^{3+}$  из основного состояния  $^8S_{7/2}$  в возбужденное  $^6D_{9/2}$  (рис. 5в). Спектры фотолюминесценции образцов были получены при возбуждении излучением  $\lambda_{ex} = 257$  нм. В спектрах (рис. 5б) присутствует линия с максимумом при 315 нм, соответствующая переходу  $^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$  иона  $Gd^{3+}$ .

Профили спектров всех образцов состава  $NaGdGeO_4$  имеют схожую форму. Однако примечательно различие в интенсивности люми-

несценции образцов, отожженных в муфельной и СВЧ-печи. Свечение образцов СТ и СП практически в 1.5 раза интенсивнее, что, вероятно, связано с их большей дисперсностью и меньшей оплавленностью зерен, о чем свидетельствуют снимки СЭМ. Люминесценция образца МТ была несколько выше, чем МП, следовательно, в случае отжига в муфельной печи форма образца, подвергаемого спеканию, играет более значимую роль. Меньшее влияние формы образцов при СВЧ-отжиге объясняется большей плотностью и скоростью спекания зерен [10–12].

#### Влияние условий отжига на длительность послесвечения образцов $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$ и $NaY_{0.875}Bi_{0.025}Eu_{0.1}GeO_4$

Существует несколько моделей, объясняющих механизм возникновения люминесценции в системах, легированных ионами  $Bi^{3+}$  [26, 27]. Наиболее распространенными являются представления авторов [28, 29], согласно которым перенос электронов между соседними ионами висмута является общим явлением для люминофоров, допированных  $Bi^{3+}$ . Механизм переноса реализуется за счет образования пары  $Bi^{3+}–Bi^{3+}$ . При воздействии излучения с длиной волны  $\lambda_{ex} = 298$  нм происходит переход электрона в возбужденное состояние  $^3P_1$  иона  $Bi^{3+}$ , затем его перенос на соседний ион висмута с образованием электронно-дырочной пары  $Bi^{2+}–Bi^{4+}$  [28]. Подуровни  $Bi^{2+}$  играют роль электронных ловушек. Состояние  $^2P_{1/2}$  ионов  $Bi^{2+}$  в допированном  $NaYGeO_4$  имеет глубину залегания  $0.85 \pm 0.5$  эВ относительно зоны проводимости, таким образом, люминофор  $NaYGeO_4: Bi^{3+}$  может запасать энергию возбуждающего излучения с длиной волны  $\lambda_{ex} = 298$  нм [29]. После отключения источника возбуждающего излучения происходит

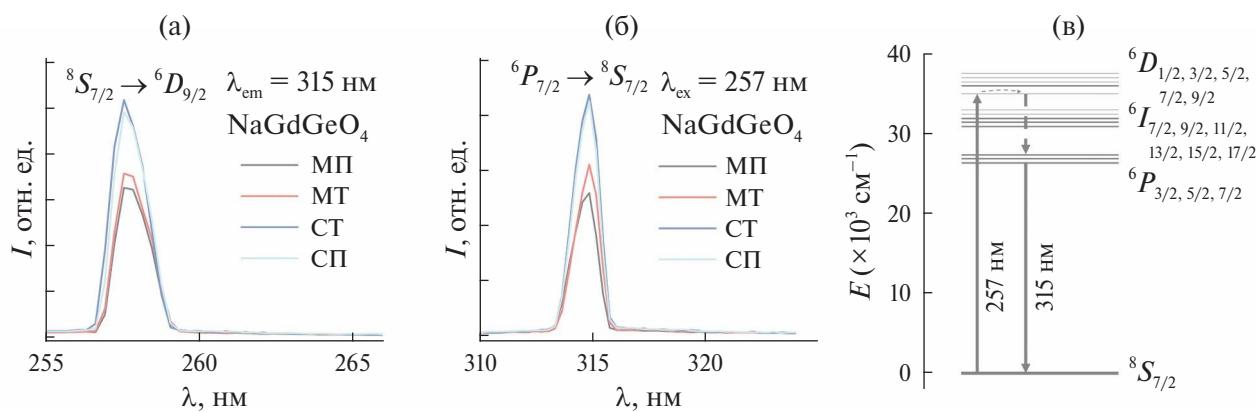


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и эмиссии (б) образцов СТ, СП, МТ, МП состава  $NaGdGeO_4$ , диаграмма энергетических уровней ионов  $Gd^{3+}$  (в).

высвобождение электрона с подуровня  $^2P_{1/2}$  ионов  $\text{Bi}^{2+}$  и дополнительное возбуждение системы, что приводит к возникновению полосы послесвечения в диапазоне 300–500 нм. Согласно литературным данным, для некоторых люминофоров описанный процесс может длиться до 28 ч [27].

На рис. 6а, бб представлены спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов С, М, МА состава  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ . В спектрах возбуждения при  $\lambda_{\text{em}} = 410$  нм присутствуют две широкие линии в диапазонах 200–250 и 275–350 нм, связанные с переходами  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  и  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  иона  $\text{Bi}^{3+}$  соответственно. Примечательно различное влияние условий отжига на описанные процессы. В случае возбуждения образцов в полосу, соответствующую переходу  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ , интенсивность люминесценции была близкой для всех трех образцов и достигала максимума для образца С, отожженного в СВЧ-печи, как и в случае  $\text{NaGdGeO}_4$ . Диаметрально противоположная картина наблюдается, когда возбуждение осуществляется в полосу, связанную с переходом  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ , в этом случае максимальной интенсивностью свечения обладает образец М. Вероятно, данный факт обусловлен морфологическими свойствами образца  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  (М), а именно большим размером частиц, в результате более длительного спекания. Как следствие, в таких образцах больше вероятность формирования висмутовой пары. Возможная схема передачи энергии между ионами  $\text{Bi}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  продемонстрирована на рис. 6д. Уровни  $\text{Bi}^{2+}$ , выступающие в качестве ловушек, расположены близко к уровню  $^3P_1$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , и их дезактивация, вероятно, способствует возбуждению ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Таким образом, можно предположить, что для образцов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ , синтезированных в муфельной печи на воздухе (М), будет наблюдаться более длительное послесвечение. Влияние дефектов на состояние  $^1P_1$  минимально ввиду его удаленности от подуровня  $\text{Bi}^{2+}$ . Малое содержание ионов  $\text{Bi}^{2+}$  не позволяет экспериментально определить и соотнести количество дефектов при различных условиях отжига.

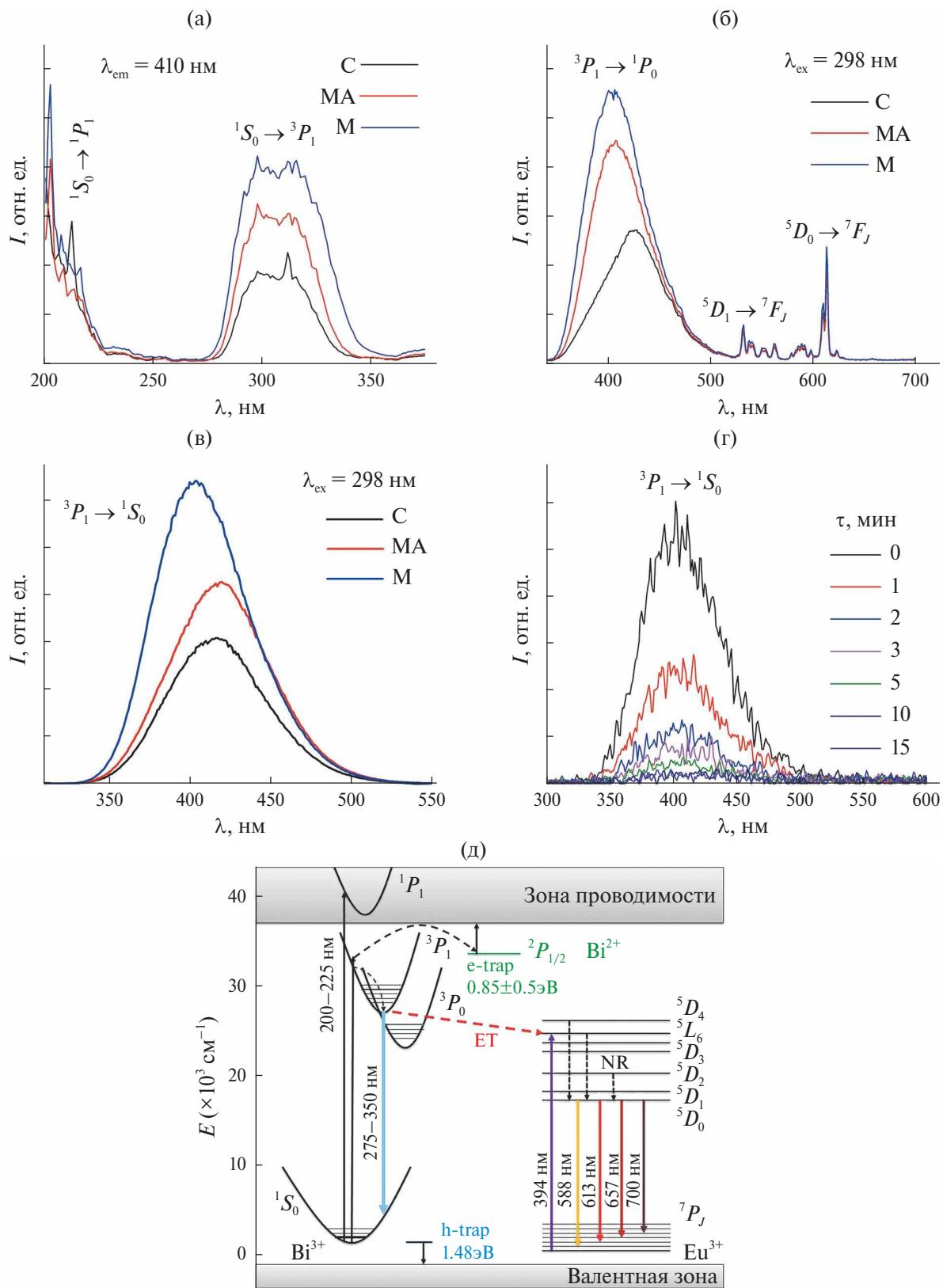
Спектры фотолюминесценции образцов состоят из широкой полосы в диапазоне 300–500 нм, соответствующей переходу  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  иона  $\text{Bi}^{3+}$ , и набора линий в диапазоне 530–680 нм, вызванных  $4f$ – $4f$ -переходами иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Влияние условий отжига на интенсивность полосы в коротковолновой области аналогично описанному ранее на примере спектров возбуждения.

Интенсивность линий, обусловленных переходами в  $\text{Eu}^{3+}$ , слабо зависит от условий отжига.

На заключительном этапе исследовано послесвечение образцов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ . Измерения проводили с помощью спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse. Возбуждение люминофоров проводили излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{ex}} = 298$  нм в течение 2 мин. Отметим, что для образцов  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  длительного послесвечения не наблюдалось, что, согласно [29], связано с меньшей глубиной залегания ловушек. Оценку влияния условий отжига на послесвечение проводили на образцах  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  (рис. 6в, бг). Как и ожидалось, наиболее интенсивным послесвечением обладает германат  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  М, отожженный в муфельной печи. Длительность послесвечения для данного люминофора составляла 20 мин после отключения источника возбуждения, для образцов МА и С того же состава – 15 и 13 мин соответственно. Последнее является косвенным подтверждением более высокой дефектности образца М по сравнению с МА и С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Германаты  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  получены различными методами с применением разных вариантов отжига на заключительных стадиях синтеза. Продемонстрировано, что термический отжиг в СВЧ-печи способствует снижению конечной температуры синтеза соединений на 150–200°C и позволяет существенно сократить продолжительность синтеза. Обнаружено значительное влияние длительного высокотемпературного отжига в стандартной муфельной печи на морфологические характеристики порошков, в частности, выявлено оплавление зерен для образцов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  ТФ и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  М, МА. Рассмотрено влияние условий синтеза на люминесцентные свойства соединений  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ , излучающих в различных диапазонах длин волн. Согласно полученным данным, люминофор  $\text{NaGdGeO}_4$ , отожженный в СВЧ-печи, обладает наибольшей интенсивностью люминесценции. Однако в случае германатов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ , эффективность возбуждения которых напрямую связана с количеством дефектных состояний, формируемых в процессе синтеза, интенсивность люминесценции была максимальной для образцов, отожженных в муфельной печи в течение длительного времени.



**Рис. 6.** Спектры возбуждения (а) и фотолюминесценции (б) образцов С, М, МА состава  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{GeO}_4$ ; спектры послесвечения образцов С, М, МА состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ , полученные сразу после прекращения воздействия возбуждающего излучения с  $\lambda_{\text{ex}} = 298$  нм (длительность воздействия 2 мин) (в); спектры послесвечения образца МА состава  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ , полученные по истечении различного времени, после прекращения возбуждения (г); диаграммы энергетических уровней ионов  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и процессы переноса энергии в люминофорах  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{GeO}_4$  (д).

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование влияния условий синтеза на морфологические и люминесцентные характеристики образцов  $\text{NaGdGeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$  выполнено в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН (тема № 124020600024-5). Исследование люминесцентных характеристик образцов  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$  и  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10090), <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X25010014>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riya Deya, Vineet Kumar Rai* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 111. <https://doi.org/10.1039/C3DT51773J>
2. *Scholle K., Lamrini S., Koopmann P. et al.* // Front. Guided Wave Opt. Optoelectron. 2010. V. 13. № 5. <https://doi.org/10.5772/39538>
3. *Sordillo L.A., Yang Pu, Pratavieira S. et al.* // J. Biomed. Opt. 2014. V. 19. P. 56004. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.19.5.056004>
4. *Hao Zhang, Yang Wei, Xiao Huang et al.* // J. Lumin. 2019. V. 207. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.10.117>
5. *Липина О.А., Сурат Л.Л., Меленцова А.А. и др.* // ФТТ. 2021. Т. 7. С. 944. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51046.050>
6. *Липина О.А., Спиридоноva Т.С., Бакланова Я.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. С. 603. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601973>
7. *Gang Xiong, Zhanping Zhang, Yuhong Qi* // Prog. Org. Coat. 2022. V. 170. P. 106965. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106965>
8. *Гырдасова О.И., Калинкин М.О., Аулов Д.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 2. С. 277. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601754>
9. *Dahiya M.S., Tomer V.K., Duhan S.* // Appl. Nano-compos. Mater. Drug Delivery. 2008. V. 31. P. 737. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813741-3.00032-7>
10. *Lenczewska K., Szymański D., Hreniak D.* // Mater. Res. Bull. 2022. V. 154. P. 111940. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111940>
11. *Tang H., Tang Y., Xiao M. et al.* // Colloids Surf., A. 2022. V. 651. P. 129564. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129564>
12. *Lau K.S., Hassan Z., Lim W.F. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 292. P. 126649. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126649>
13. *Melentsova A.A., Lipina O.A., Chufarov A.Yu. et al.* // J. Solid State Chem. 2023. V. 322. P. 123946. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.123946>
14. *Latshaw A.M., Wilkins B.O., Chance W.M. et al.* // J. Solid State Sci. 2016. V. 51. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.009>
15. *Tyutyunnik A.P., Leonidov I.I., Surat L.L. et al.* // J. Solid State Chem. 2013. V. 197. P. 447.
16. *Dudka A.P., Kaminskii A.A., Simonov V.I.* // Phys. Status Solidi. 1986. V. 93. № 2. P. 495. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210930212>
17. *Melkozerova M.A., Artyomov M.Yu., Enyashin A.N. et al.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 315. P. 123475. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123475>
18. *Ermakova L.V., Leonidov I.I.* // Mater. Lett. 2018. V. 233. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.125>
19. *Lin Liu, Kexin Yu, Liyan Ming et al.* // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 9. P. 1424. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.017>
20. *Wenxiang Wang, Zhenyu Sun, Xiaoyang He et al.* // J. Mater. Chem. 2017. V. 5. № 17. P. 4310. <https://doi.org/10.1039/C6TC05598B>
21. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 301.
22. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
23. *Litvin A.Yu., Kuzyura A.V.* // Geochem. Int. 2021. V. 59. № 9. P. 813. <https://doi.org/10.31857/S0016752521080045>
24. *Koseva I., Nikolov V., Petrova N. et al.* // Thermochim. Acta. 2016. V. 646. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.11.004>
25. *Melentsova A.A., Lipina O.A., Melkozerova M.A. et al.* // Ceram. Int. 2023. V. 59. № 11. P. 18681. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.356>
26. *Junpeng Xue, Hyeon Mi Noh, Byung Chun Choi et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 383. P. 122861. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122861>
27. *Lin Liu, Kexin Yu, Liyan Ming et al.* // J. Rare Earths. 2022. V. 40. № 9. P. 1424. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.04.017>
28. *Awater R.H.P., Dorenbos P.* // J. Lumin. 2017. V. 188. P. 487. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.011>
29. *Lyu T., Dorenbos P.* // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 3. P. 1192. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04341>

## INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_x\text{Re}_4\text{GeO}_4$ PHOSPHORS WITH OLIVINE STRUCTURE

A. A. Melentsova<sup>a,\*</sup>, O. A. Lipina<sup>a</sup>, A. Yu. Chufarov<sup>a</sup>, A. P. Tyutyunnik<sup>a</sup>, V. G. Zubkov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Ekaterinburg, 620990 Russia*

\*e-mail: amelentsova@gmail.com

The  $\text{NaGdGeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  samples were synthesized by different methods. According to powder X-ray diffraction data, the germanates crystallize in orthorhombic system pr.gr.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ . The influence of synthesis conditions, particularly different annealing modes, on morphological and optical properties of the samples were evaluated. The luminescence properties of  $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaGdGeO}_4$  and  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$  compounds were studied in the near infrared range (1100 – 2100 nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 808$  nm), in the UV region (300–320 nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 257$  nm) and in the UV and visible wavelength range (300 – 700 nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 298$  nm), respectively. The influence of annealing parameters on the persistent luminescence duration of the last compositions was investigated additionally.

*Keywords:* luminescence, phosphors, olivines, microwave synthesis, optical properties, persistent luminescence