

На правах рукописи



Липина Ольга Андреевна

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$
(*RE* – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ)**

специальность 02.00.21 – химия твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
Зубков Владимир Георгиевич

Официальные оппоненты: **Громилов Сергей Александрович**, доктор
физико-математических наук, профессор,
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Сюрдо Александр Иванович, доктор физико-
математических наук, профессор,
ФГБУН Институт промышленной экологии
Уральского отделения РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный
университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «09» ноября 2017 г. в 12⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 004.004.01 на базе ФГБУН ИХТТ УрО РАН по
адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке
Уральского отделения РАН и на сайте ИХТТ УрО РАН:
<http://www.ihim.uran.ru>

Автореферат разослан « » сентября 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Дьячкова Т.В.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КТР – коэффициент теплового расширения, K^{-1} ;

КЧ – координационное число;

МНК – метод наименьших квадратов;

пр.гр. – пространственная группа;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

CR – кросс-релаксация;

$CR_{M^{z+}}^n$ – кристаллический радиус иона M^{z+} с координационным числом n , Å;

ЕТ – перенос энергии (energy transfer);

RE – редкоземельный элемент;

λ_{em} – длина волны излучения;

λ_{ex} – длина волны возбуждения;

ν_{as} – валентные асимметричные колебания, cm^{-1} ;

ν_s – валентные симметричные колебания, cm^{-1} .

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Неорганические кислородсодержащие соединения (оксиды, фосфаты, силикаты, германаты и др.), допированные ионами лантаноидов, относятся к числу перспективных оптических материалов, способных люминесцировать под действием возбуждающего излучения в широком диапазоне длин волн. Кристаллические среды с разупорядоченной решеткой привлекают особое внимание исследователей из-за возможности создания на их основе кристаллофосфоров с широкополосной люминесценцией. К числу таких матриц относится $CaY_2Ge_3O_{10}$, кристаллическая структура которого была описана в 2006 г. [1]. Особенности строения данного триортогерманата являются частично разупорядоченное распределение атомов Ca и Y по трем кристаллографически неэквивалентным катионным позициям $(Ca_{0.45}Y_{0.55})(Ca_{0.46}Y_{0.54})(Ca_{0.09}Y_{0.91})Ge_3O_{10}$, а также наличие в решетке многоатомного аниона $[Ge_3O_{10}]^{8-}$, способного обеспечить оптимальное расстояние между оптическими центрами и создать дополнительные каналы возбуждения в активированных фазах [2].

Основными факторами, определяющими функциональные свойства люминесцентного материала, являются химический состав, кристаллическая структура соединения, а также однородность распределения допирующего иона в матрице. Одним из возможных способов химической гомогенизации соединений металлов, используемых в качестве исходных веществ при синтезе люминофоров, является метод синтеза, основанный на применении полядерных комплексных соединений, например, этилендиаминтетрауксусной

кислоты (ЭДТА), $C_{10}H_{16}N_2O_8$, которая, будучи высокодентантной, способна одновременно координировать в одной молекуле катионы нескольких металлов. Насколько известно авторам, на сегодняшний день отсутствуют исследования, посвященные синтезу германатов, в которых бы использовался процесс комплексообразования с ЭДТА, однако данный метод широко применяется для получения многих кислородсодержащих матриц [3–6]. В указанных работах подчеркивается, что использование прекурсорного метода позволяет существенно снизить температуру фазообразования, а получаемый в результате синтеза продукт обладает высокой гомогенностью и развитой поверхностью.

Возможность использования триортогерманата $CaY_2Ge_3O_{10}$ в качестве оптической матрицы ранее не изучалась. Предполагается, что активирование триортогерманата ионами лантаноидов позволит создать новый класс люминофоров, оптические характеристики которых будут определяться кристаллической структурой: локальным окружением атомов кальция и редкоземельного иона, а также катионным распределением по существующим в решетке трем неэквивалентным позициям. В связи с этим актуальным является выявление взаимосвязи между составом вещества, кристаллической структурой и оптическими свойствами для целого ряда соединений $CaRE_2Ge_3O_{10}$ ($RE = La-Yb$), синтез которых ранее не проводился. Для решения поставленных задач необходимо применить комплексный подход исследования, подразумевающий совместное использование данных термогравиметрии, рентгеновской и нейтронной дифракции, растровой электронной микроскопии, спектроскопии диффузного отражения и результатов спектрально-люминесцентных измерений.

Диссертационная работа является составным элементом исследований, проводимых в ИХТТ УрО РАН в рамках тем НИР «Развитие научных основ синтеза новых оптических сред с широкополосной эмиссией на основе сложнзамещенных силикатов и германатов, активированных ионами РЗ элементов» (Гос. рег. № 1201364479) и «Развитие научных основ синтеза новых оптических сред с каскадным механизмом эмиссии на основе сложных фаз, активированных редкоземельными элементами» (Гос. рег. № А16-116122810218-7), а также «Программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013-2020 годы». Кроме того, об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы грантом Российского фонда фундаментальных исследований №13-03-00047_а «Кристаллохимический дизайн новых оптических сред с триортогруппами Ge_3O_{10} » и грантом УрО РАН №12-Т-1009 «Новые люминесцентные материалы на основе неорганических оптических сред».

Цель работы - установление общих закономерностей «состав - структура - свойство» для новой группы оптических материалов на основе триортогерманатов типа $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, где $RE = Y, \text{La}-\text{Yb}$.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи исследования**:

1. Разработка прекурсорного метода синтеза индивидуальных соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.
2. Подбор условий твердофазного синтеза индивидуальных соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{La}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$.
3. Определение кристаллической структуры и катионного распределения в индивидуальных соединениях $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворах изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ на основе результатов уточнения по методу Ритвельда данных порошковых рентгеновской и нейтронной дифракций.
4. Установление на основе анализа структурных данных общих закономерностей в строении и кристаллохимических критериев стабильности решетки соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{La}-\text{Yb}$).
5. Исследование спектрально-люминесцентных свойств соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$.
6. Определение на основе анализа спектрально-люминесцентных данных оптимальных составов, отвечающих наиболее эффективному преобразованию возбуждающего излучения в видимую и ИК спектральные области.

Научная новизна.

- Впервые осуществлен синтез триортогерманатов типа $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворов следующих составов $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$.
- Впервые методами нейтроно- и рентгеноструктурного анализа выявлены кристаллохимические особенности соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-\text{Yb}$), доказано существование двух морфотропных переходов. Установлены границы устойчивости двух ограниченных твердых растворов: $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$. Определены значения коэффициентов теплового расширения для фаз $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.
- С использованием методов колебательной спектроскопии (ИК и КР) определены значения энергий колебаний в решетке $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-\text{Yb}$);

- В соединениях $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ определен механизм апконверсионного преобразования ближнего ИК излучения (980 нм) в видимую область спектра.
- В германатах типа $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ впервые реализован каскадный механизм люминесценции, позволяющий преобразовывать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм в серию эмиссионных линий в ближней (0.75–1.0 мкм) и коротковолновой (1–3 мкм) ИК области.

Практическая значимость работы.

- Предложен прекурсорный метод синтеза тонкодисперсных порошков $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $RE = \text{La}–\text{Yb}$ и твердых растворов на их основе.
- Структурные данные для 11 триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $RE = \text{La}–\text{Yb}$ включены в базу кристаллографических данных «Cambridge Crystallographic Data Center» (CCDC) – вводы №№ 1043042–1043052 и для 4 соединений $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.8$) в базу кристаллографических данных «Inorganic Crystal Structure Data» (ICSD) – вводы №№ 426060–426064.
- Определена концентрация активатора в фазах $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$), $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) и $\text{CaY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.03 \leq x \leq 1.0$), позволяющая достичь наиболее эффективного преобразования УФ излучения в диапазон длин волн 570–720 нм и 370–650 нм, соответственно.
- Синтезированы германаты $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.04 \leq x \leq 0.3$) с двух- и трехфотонным механизмом апконверсии лазерного излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) в излучение видимого диапазона длин волн (400–750 нм), с возможностью использования в качестве термочувствительного сенсора.
- В триортогерманатах $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$) реализован каскадный механизм конвертации лазерного излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм) в ИК эмиссию ($\lambda_{\text{em}} = 830–3000$ нм), что делает возможным их дальнейшее применения в качестве материалов для оптоэлектронных устройств.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Методика получения тонкодисперсных порошков $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{La}–\text{Yb}$) и твердых растворов $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaY}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, основанная на прекурсорном методе с применением ЭДТА.
- Критерии устойчивости в ряду триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{La}–\text{Yb}$) трех типов кристаллических структур: I ($RE = \text{La}$), II ($RE = \text{Pr}–\text{Eu}$) и III ($RE = \text{Y}, \text{Gd}–\text{Yb}$), различающихся катионным распределением, локальным окружением атомов Ca и RE и геометрией триортогруппы $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Связь типа кристаллической структуры с размером редкоземельного элемента.
- Результаты исследования люминесцентных свойств триортогерманатов $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$,

$\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ в видимом (380–740 нм) и ИК (830–3000 нм) диапазонах. Зависимости параметров люминесценции от природы и концентрации иона-допанта, кристаллической структуры матрицы, морфологических характеристик порошков и условий возбуждения.

Достоверность результатов обеспечена применением следующих взаимодополняющих методов исследования: термогравиметрического, химического, нейтроно- и рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, спектроскопии диффузного рассеяния света, ИК, КР и фотолюминесцентной спектроскопии, а также непротиворечивостью полученных данных современным представлениям о строении и свойствах германатов редкоземельных элементов. При обработке экспериментальных данных использованы методы математической статистики.

Личный вклад автора состоит в совместной с научным руководителем постановке задач исследования, в планировании и проведении экспериментов, в обработке, анализе и обобщении полученных данных. Непосредственно автором проведен синтез $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) и $\text{CaY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.03 \leq x \leq 1.0$); методом полнопрофильного анализа Ритвельда (GSAS) определена кристаллическая структура $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $RE = \text{Pr}–\text{Yb}$; проведена низкотемпературная рентгенографическая съемка образцов $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$; методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности соединений; измерены спектры диффузного отражения и люминесценции синтезированных фаз. Отдельные эксперименты проведены при участии сотрудников ИХТТ УрО РАН: инженера Л.Л. Сурат, к.х.н. А.П. Тютюнника, к.х.н. И.И. Леонидова, к.х.н. В.Т. Сурикова, н.с. Бергера И.Ф., а также и сотрудника УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина К.Г. Беловой. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены на VII и VIII Национальных кристаллохимических конференциях (Суздаль, 2013, 2016), XXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2013), семинаре 51^{ой} Международной научной студенческой конференции «Химия твердого тела – применение в химической технологии и материаловедении» (Новосибирск, 2013), XV и XVI Международных Феофиловских симпозиумах по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Казань, 2013; Санкт-Петербург, 2015), Международной конференции по люминесценции и оптической спектроскопии конденсированного состояния (Вроцлав, Польша, 2014), Ежегодном совещании

немецкого минералогического общества (Йена, Германия, 2014), 8^{ой} Международной конференции по колебательной спектроскопии (Вена, Австрия, 2015), 4^{ой} Международной конференции по физике оптических материалов и устройствам (Будва, Черногория, 2015), 10^{ом} Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015) и 1^{ом} Международном симпозиуме по передовым материалам для фотоники (Санкт-Петербург, 2016).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 12 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения с выводами, списка цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 147 страниц, включая 69 рисунка и 18 таблиц. В списке цитируемой литературы 211 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность синтеза и изучения кристаллохимических и спектрально-люминесцентных свойств триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$), показана научная новизна и практическая значимость результатов исследований. Сформулированы цель, задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы и публикациях по основным результатам исследований.

В **первой главе** сделан обзор литературных данных по синтезу и структуре известных к настоящему времени групп неорганических соединений, содержащих в своей структуре изолированный анион $[\text{T}_3\text{O}_{10}]^{n-}$, где $\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{P}^{5+}, \text{V}^{5+}$. Особое внимание уделено катионному распределению и геометрии триортогруппы. В заключении главы сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** приведено описание способов синтеза фаз $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$), $\text{CaY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.03 \leq x \leq 1.0$), $\text{CaY}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$), $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.04 \leq x \leq 0.3$) и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($0.025 \leq x \leq 1.2$); даны краткие характеристики методов исследования, использованных в работе.

В качестве основного *метода синтеза* триортогерманатов использовали прекурсорную методику с применением этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Ряд соединений был получен также твердофазным методом, что

позволило в дальнейшем сравнить спектрально-люминесцентные свойства конечных продуктов синтеза.

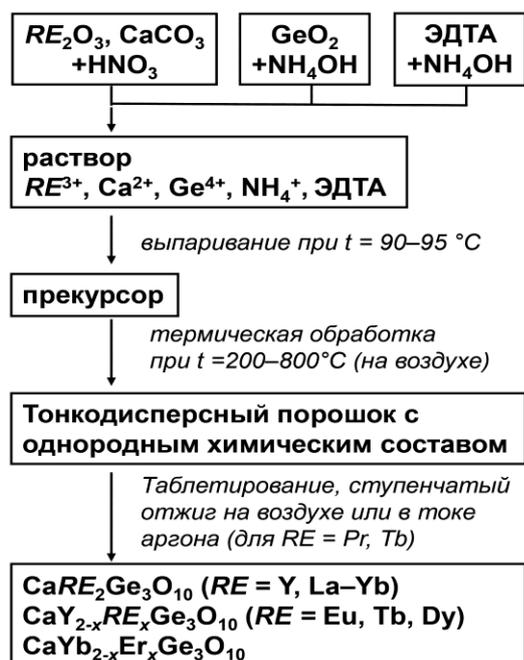


Рис. 1 Схема прекурсорного метода синтеза фаз $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, La–Yb}$) и твердых растворов на их основе отжигу. Условия дальнейшей редкоземельного элемента.

RE_2O_3 (99.98%) ($RE = \text{La, Nd, Eu–Yb}$), $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (99.98%) и CaCO_3 (99.9%) переводили в раствор с использованием HNO_3 (6 М) (рис. 1). Для растворения GeO_2 использовали слабый раствор аммиака (0.5 М). Полученные растворы сливали вместе и тщательно перемешивали. Далее добавляли аммиачный раствор ЭДТА. Суммарный раствор, содержащий Ca^{2+} , RE^{3+} , Ge^{4+} и ЭДТА выпаривали в фарфоровой чашке. Полученный в результате окислительно-восстановительной реакции черный пористый гель отжигали при температуре 200–800 °С на воздухе. Образовавшийся порошок белого цвета перетирали и прессовали таблетки, которые подвергали термообработке зависели от типа

Термические исследования. Для выявления динамики фазовых и структурных превращений образцы $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ исследовали на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 409 PC Luxx, позволяющем одновременно выполнять ТГ и ДСК измерения. Съемку проводили в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 °С до 1000 °С в атмосфере Ar. Скорость изменения температуры составляла 5°/мин. Выделяющиеся газообразные продукты исследовали на масс-спектрометрическом анализаторе NETZSCH QMS 403C Aeolos.

Фазовый и структурный анализ. Рентгенограммы образцов были сняты на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенный линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в $\text{Cu } K_{\alpha 1}$ -излучении в интервале углов 2θ 5°–120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего либо внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$. Идентификация дифракционных данных проводилась с использованием базы данных PDF2 (Powder Diffraction Files, Release 2009, International Center for Diffraction Data, США). Нейтронограммы образцов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La, Nd, Er}$) были сняты при комнатной температуре с использованием нейтронного дифрактометра

высокого разрешения Д7а, входящего в состав комплекса уникальных научных установок ИФМ УрО РАН на исследовательском реакторе ИВВ-2М (г. Заречный). Интервал углов 2θ составлял 10° – 125° , шаг – 0.05° .

Уточнение кристаллических структур соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}$, La – Yb) проведено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием данных порошковых рентгеновской и нейтронной дифракций. В качестве стартовой модели использовали ранее опубликованные данные для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [1]. Модель кристаллической структуры для состава $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ определяли прямыми методами на основе пакета программ EXPO 2009 и далее проводили ее уточнением МНК с использованием программы GSAS [7–9].

При проведении *низкотемпературных рентгенографических исследований* германатов $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ порошок помещали в кварцевый капилляр диаметром 0.3 мм, который затем устанавливали на держателе, обеспечивающем вращение образца. Охлаждение производилось с использованием низкотемпературной системы Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems) с дополнительной системой осушки воздуха AD31 Dry Air Unit. Устройство позволяет генерировать внутренний поток газообразного азота, который направляли непосредственно на образец, и внешний поток сухого воздуха ($v = 8$ л/мин). Съемку проводили при постоянном вращении в интервале температур 80–298 К (температурные колебания не превышали 0.1 К).

Исследование микроструктуры и морфологии образцов производили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390. *Измерения плотности* порошков $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}$, La – Yb) проводились с использованием гелиевого пикнометра Ассурус II 1340, работающего по принципу вытеснения газа. *Инфракрасные спектры* поглощения регистрировали на ИК Фурье спектрометре Bruker Vertex в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} от порошкообразных образцов, приготовленных в виде таблеток с иодидом цезия CsI. *Спектры комбинационного рассеяния света (КР)* в интервале сдвигов 50 – 4000 см^{-1} были получены на спектрометре Renishaw U1000 (HeNe - лазер, $\lambda = 633$ нм, $P = 5$ мВт). *Измерение спектров диффузного отражения* проводилось на спектрофотометре UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенном приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. В качестве эталона использовали сульфат бария (99.8 %).

Спектрально-люминесцентные исследования осуществляли с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения для регистрации стоксовой люминесценции использовалась импульсная ксеноновая лампа (мощность 75 кВт, длительность импульса составляла 2 мкс, частота импульсов 80 Гц).

При исследовании апконверсии возбуждение осуществлялось с помощью диодного лазера, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 140$ мВт (KLM-N980-120-5, ФТИ-Оптроник, Россия). Цветовые координаты (CIE) были измерены с помощью спектрального колориметра ТКА WD01. Эмиссионные спектры в инфракрасной области были получены методом синхронной съёмки с использованием монохроматора МДР-204 (90° геометрия, дифракционная решетка 300 штр./мм) и PbS фотосопротивления (ЛОМО-Фотоника, Россия). В качестве внешнего источника возбуждения использовался диодный лазер, $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм, $P_{\text{max}} = 150$ мВт (KLM-N808-120-5, ФТИ-Оптроник, Россия). Лазерное излучение модулировали оптическим затвором (чоппер) с частотой 200 Гц. Измерение квантового выхода люминесценции для составов $\text{CaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{1.925}\text{Nd}_{0.075}\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ осуществлялось с использованием интегрирующей сферы AvaSphera - 50 (Avantes, Нидерланды). В случае $\text{CaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ измерения проводились в интервале длин волн 400–1000 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 140$ мВт) с последующей корректировкой на спектральную чувствительность ФЭУ. В случае $\text{CaLa}_{1.925}\text{Nd}_{0.075}\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ спектры были сняты в интервале 750–2600 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм, $P_{\text{max}} = 150$ мВт) с корректировкой на спектральную чувствительность PbS фотосопротивления.

Все оптические измерения проводили при комнатной температуре.

В третьей главе рассмотрены условия формирования германата $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного с использованием ЭДТА; приведены результаты структурного анализа фаз $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{La}-\text{Yb}$) и твердых растворов изовалентного замещения; изучены кристаллохимические особенности впервые полученных германатов; проведена идентификация полос на ИК спектрах поглощения и спектрах КР.

Фазообразование германата $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. На рис. 2 представлены результаты термического анализа прекурсора с соотношением $\text{Ca}:\text{Y}:\text{Ge} = 1:2:3$ в сочетании с масс-спектрометрией выделяющихся газов. Анализ ТГ и ДСК кривых позволил выделить три основных стадии формирования германата. Первая стадия (до 280 °С) характеризуется небольшими массовыми потерями (около 5 мас.%) и связана с процессом дегидратации. Наибольшие потери,

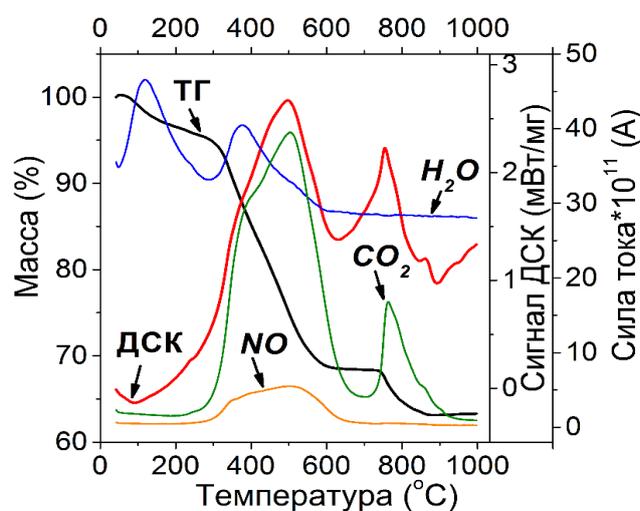


Рис. 2 Термограмма разложения прекурсора с соотношением $\text{Ca}:\text{Y}:\text{Ge} = 1:2:3$, полученного с использованием ЭДТА

порядка 27 мас. %, происходят в интервале температур 280–600 °С и вызваны удалением остатков воды, азотной кислоты, разложением нитрата аммония и органической матрицы, при этом происходит выделение газов NO и CO₂. Дальнейшее увеличение температуры (740–890 °С) приводит к окислению углерода кислородом воздуха с образованием диоксида углерода. При T > 950 °С изменение массы продукта не происходит.

Результаты термического анализа подтверждаются данными РФА и ИК-спектроскопии (рис. 3). Формирование фазы наблюдается при температуре ~ 800 °С, однако наличие широкого гало на рентгенограммах и двух слабых разрешенных полос с максимумами при 420 см⁻¹ и 770 см⁻¹ на ИК спектрах свидетельствует о недостаточной степени окристаллизованности образца. Отжиг при 1000 °С способствует росту интенсивности основных пиков. ИК-спектр усложняется, что говорит о формировании в решетке дальнего порядка

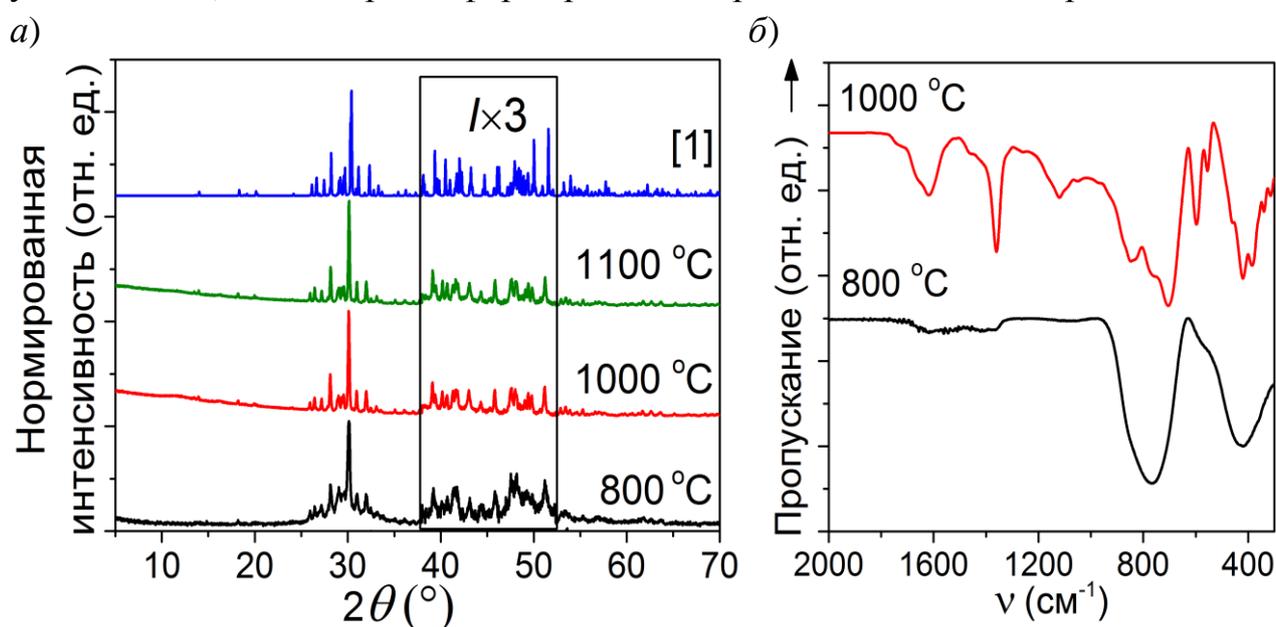


Рис. 3 а) – Изменение рентгеновской дифрактограммы CaY₂Ge₃O₁₀ в зависимости от температуры отжига. Данные представлены совместно с дифрактограммой, рассчитанной по данным для монокристалла CaY₂Ge₃O₁₀, приведенным в работе [1] (ICSD#172612);

б) – Изменение ИК-спектра CaY₂Ge₃O₁₀ в зависимости от температуры отжига

Кристаллическая структура. Согласно данным рентгеновской дифракции, соединения CaRE₂Ge₃O₁₀ (RE = Y, La–Yb) и твердые растворы на их основе кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр.гр. P2₁/c, Z = 4. Результаты полнопрофильного уточнения кристаллической структуры для фаз CaY₂Ge₃O₁₀ и CaLa₂Ge₃O₁₀ приведены на рис. 4а, б.

На рис. 5 представлены зависимости параметров и объема элементарных ячеек исследованных соединений от кристаллического радиуса иона редкоземельного элемента (КЧ = 7) [10].

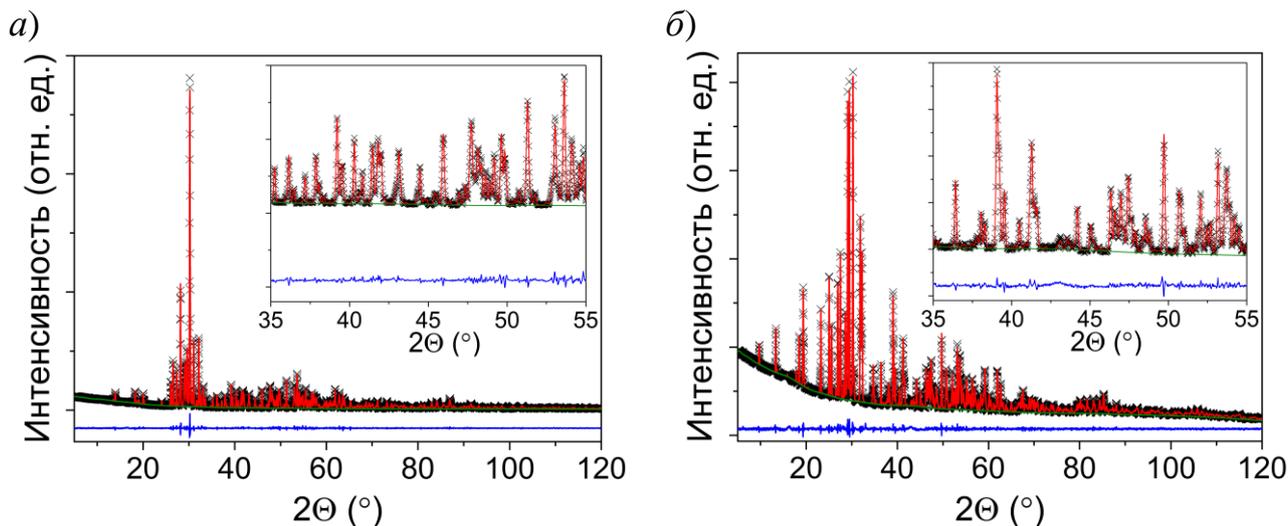


Рис. 4 Наблюдаемая (черные крестики), расчетная (красная сплошная линия) и разностная (синяя сплошная линия) рентгеновские порошковые дифрактограммы *a*) - $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и *б*) - $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

При возрастании кристаллического радиуса иона редкоземельного элемента, $CR_{RE^{3+}}^{VII}$, в ряду соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, La-Yb}$) наблюдается увеличение объёма кристаллической ячейки. Однако, несмотря на то, что соединения кристаллизуются в одной и той же пространственной группе, возрастание носит нелинейный характер.

Скачкообразное изменение объёма для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ указывает на морфотропный переход I рода. Таким образом, германаты $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, Pr-Yb}$) не образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов замещения. Для определения границ двухфазной области (заштрихованной на рис. 5) была синтезирована серия германатов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

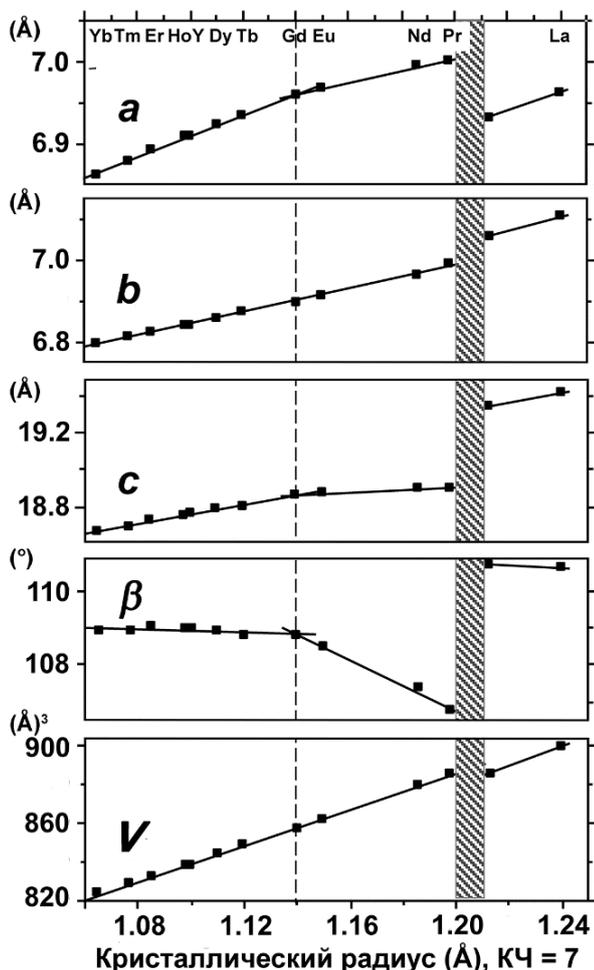


Рис. 5 Зависимость параметров ячейки $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, La-Yb}$) от $CR_{RE^{3+}}^{VII}$. Для Pr, Nd, Ho и Tm значения $CR_{RE^{3+}}^{VII}$ посчитаны как среднее значение от $CR_{RE^{3+}}^{VI}$ и $CR_{RE^{3+}}^{VIII}$

($0.1 \leq x \leq 0.6$). Максимальное количество допанта, позволяющее получить образец изоструктурный германату $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, равняется 0.6 (средний кристаллический радиус = $(1.4 \cdot CR_{\text{La}^{3+}}^{\text{VII}} + 0.6 \cdot CR_{\text{Eu}^{3+}}^{\text{VII}}) / 2 = 1.21 \text{ \AA}$). Следовательно, образование твердых растворов на основе лантансодержащей фазы возможно в тех случаях, когда средний кристаллический радиус RE^{3+} больше 1.21 \AA . Позднее данное утверждение было подтверждено существованием ограниченных твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$).

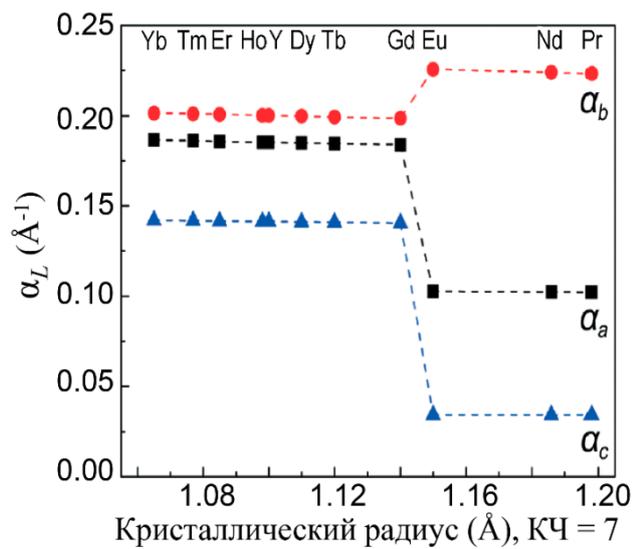


Рис. 6 Зависимости линейных коэффициентов расширения от $CR_{RE^{3+}}^{\text{VII}}$ для $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{Pr–Yb}$) расширения, α_L . Функции $\alpha_L = f(CR_{RE^{3+}}^{\text{VII}})$, рассчитанные для трех параметров элементарной ячейки, демонстрируют очевидный разрыв (рис. 6), что может быть связано со смещением атомов и наличием перехода типа «порядок-беспорядок».

Во всех триортогерманатах $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{La–Yb}$) атомы Ca и RE формируют чередующиеся вдоль направления $[001]$ слои, параллельные плоскости (ab) , связанные между собой посредством триортогрупп в трехмерный каркас (рис. 7).

Изменение катионного распределения атомов Ca и RE продемонстрировано на рис. 8. В ряду $\text{CaYb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{CaGd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ атомы кальция и редкоземельного элемента занимают три кристаллографически неэквивалентные позиции с КЧ = 7, при этом третья катионная позиция $\text{Ca}/RE(3)$ практически полностью занята атомами RE , а две другие содержат примерно равное количество атомов кальция и редкоземельного элемента. При переходе к $\text{CaEu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ наблюдается увеличение степени катионного разупорядочения, достигающее максимума в $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

В ряду соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{Pr–Yb}$) происходит отклонение величин параметров элементарной ячейки от линейной зависимости, наиболее выраженное для c и β ; граничными в этом случае являются составы $\text{CaGd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaEu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (рис. 5). Изменение параметров ячейки без скачкообразного изменения объема указывает на существование морфотропного перехода II рода. Наличие данного перехода подтверждается резким изменением коэффициентов линейного

(рис. 8). Отметим, что $CR_{Nd^{3+}}^{VII}$ (1.186 Å), $CR_{Pr^{3+}}^{VII}$ (1.198 Å) и $CR_{Ca^{2+}}^{VII}$ (1.20 Å) имеют близкие значения, отсутствие размерных отличий способствует статистическому распределению атомов в решетке.

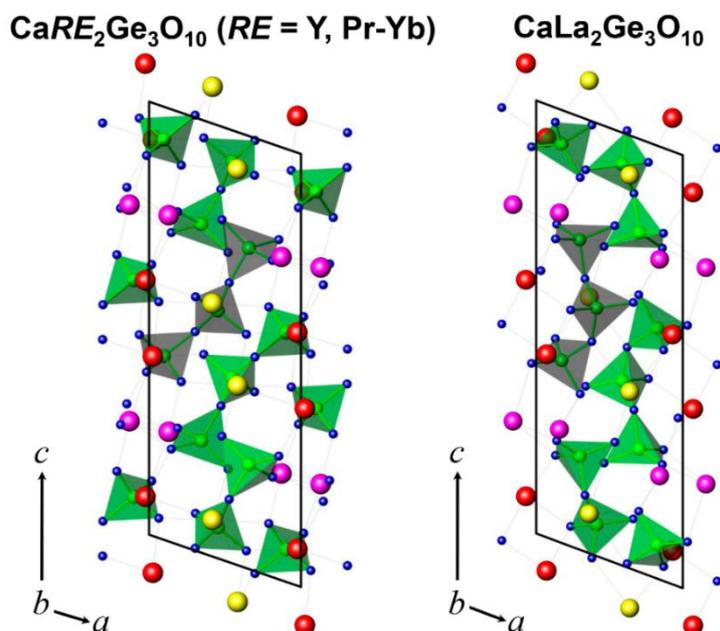


Рис. 7 Вид кристаллической структуры соединений $CaRE_2Ge_3O_{10}$ ($RE = Y, La-Yb$) вдоль направления $[010]$. Позиции $Ca/RE(1)$ изображены в виде шаров красного, $Ca/RE(2)$ – желтого, $Ca/RE(3)$ – лилового цвета

Происходящие в ряду $CaEu_2Ge_3O_{10} \rightarrow CaPr_2Ge_3O_{10}$ замещения приводят к сокращению расстояния $Ca/RE(1)-O(4)$ от 3.39(2) Å до 2.92(2) Å и соответствующему увеличению валентных усилий связи от 0.026 до 0.111. Атом $O(4)$ оказывается в первой координационной сфере, что приводит к увеличению координационного числа атомов $Ca/RE(1)$ до восьми. В решетке $CaLa_2Ge_3O_{10}$ наблюдается более выраженная перестройка кристаллической структуры, сопровождающаяся изменением координационного окружения атомов $Ca/La(1)$, $La(3)$ и практически полным катионным упорядочением (рис. 8). Структурная

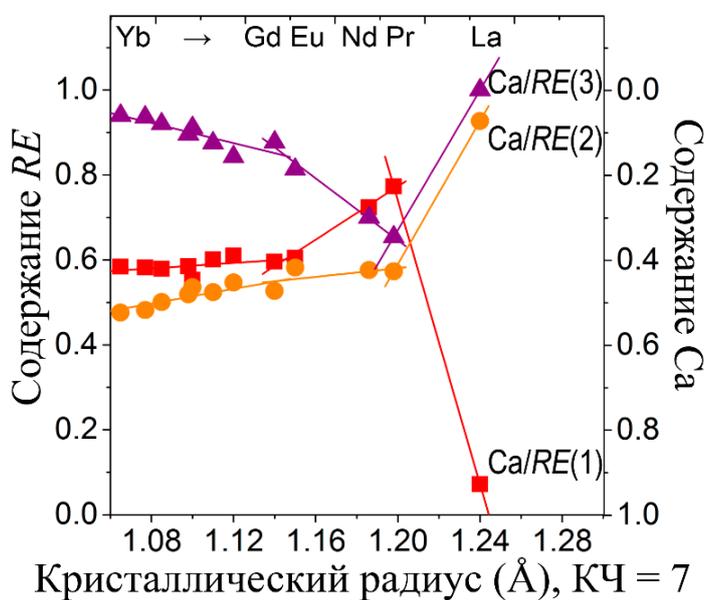


Рис. 8 Зависимость заселенностей катионных позиций в германатах $CaRE_2Ge_3O_{10}$ ($RE = Y, La-Yb$) от $CR_{RE^{3+}}^{VII}$

формула триортогерманата лантана может быть записана следующим образом: $(\text{Ca}_{0.93}\text{La}_{0.07})^{\text{VI}}(\text{Ca}_{0.07}\text{La}_{0.93})^{\text{VII}}(\text{La}_{1.00})^{\text{VIII}}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

Катионное перераспределение, происходящее при переходе от $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ к $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, приводит к неравномерному смещению тетраэдров $\text{Ge}(1)\text{O}_4$ и $\text{Ge}(3)\text{O}_4$, и, следовательно, к изменению геометрии всего аниона $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, при этом наблюдается: а) резкое уменьшение угла $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(2)\text{-Ge}(3)$ от 147.8° до 116.2° б) увеличение разницы между расстояниями $\text{Ge}(1)\text{-Ge}(2)$ и $\text{Ge}(2)\text{-Ge}(3)$ в) поворот двух концевых тетраэдров относительно мостиковых атомов кислорода, приводящий к формированию скошенной конформации в случае $\text{Ge}(3)\text{O}_4$ и $\text{Ge}(2)\text{O}_4$.

При проведении низкотемпературных рентгенографических исследований в интервале температур 80 – 298 К для германатов $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ фазовых переходов обнаружено не было; параметры и объем ячейки линейно уменьшались с понижением температуры. Для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ коэффициенты линейного теплового расширения КТР_a , КТР_b , КТР_c составляют $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $4.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно, что свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между атомами в катионных слоях. Противоположная ситуация наблюдается в $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, для которого КТР_c ($0.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) намного меньше КТР_a ($2.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и КТР_b ($5.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Величина объемного коэффициента теплового расширения составила $17.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

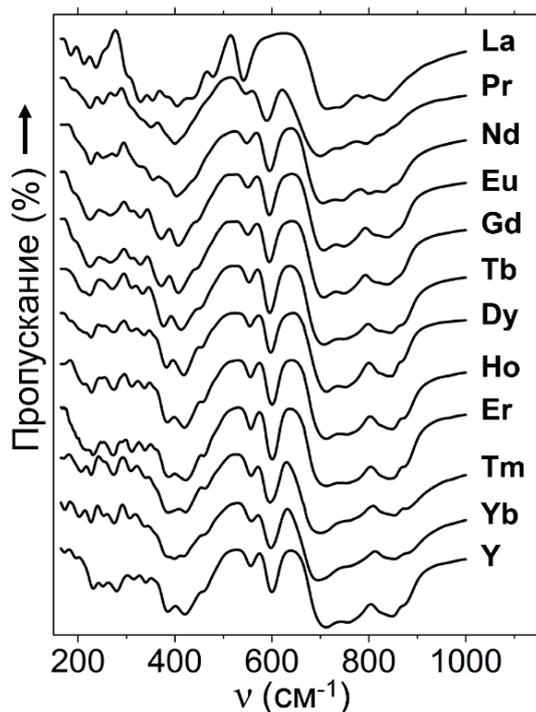
Кристаллохимические представления о строении триортогерманатов согласуются с дополнительными сведениями, полученными с использованием методов колебательной спектроскопии. ИК спектры образцов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{La} - \text{Yb}$) показаны на рис. 9а. Общий вид и структура полос для $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Pr} - \text{Yb}$) в интервале $400 - 1000 \text{ см}^{-1}$ идентичны. Спектры комбинационного рассеяния света (рис. 9б) приведены только для составов с $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$, поскольку в остальных случаях возбуждение лазером с $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ нм}$ приводило к появлению люминесценции.

Наиболее интенсивные полосы при $\sim 596 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах и линии в области $590 - 596 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР связаны с валентными симметричными колебаниями мостиковых связей, $\nu_s(\text{GeOGe})$. В спектрах лантансодержащего германата наблюдается уменьшение интенсивности данной полосы и существенный сдвиг в область меньших волновых чисел, что связано с изменением конформации триортогруппы $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Асимметричные колебания мостиковых связей, $\nu_{as}(\text{GeOGe})$ проявляются в виде плеча при $\sim 860 - 890 \text{ см}^{-1}$ на ИК спектрах. Наиболее интенсивные линии КР, расположенные при $841; 833, 854; 843, 845, 870; 849, 873 \text{ см}^{-1}$ в спектрах $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaNd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaGd}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaTb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, соответственно, и

линии средней интенсивности на ИК спектрах в области $800\text{--}860\text{ см}^{-1}$ связаны с симметричными валентными колебаниями $\nu_s(\text{GeO}_3)$. Ряд слабозапрещенных полос в спектрах КР в области $650\text{--}815\text{ см}^{-1}$ относится к асимметричным колебаниям GeO_3 , $\nu_{as}(\text{GeO}_3)$, которые проявляются также в спектрах ИК в области $630\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания концевых групп GeO_3 , $\delta_s(\text{GeO}_3)$, приводят к появлению интенсивных ИК полос и линий комбинационного рассеяния в интервале $360\text{--}570\text{ см}^{-1}$. При этом колебания, происходящие без изменения углов O--Ge--O : маятниковые, $\rho(\text{GeO}_3)$, и крутильно-деформационные, $\tau(\text{GeO}_3)$, проявляются в области меньших волновых чисел данного диапазона. Необходимо отметить, что деформационные колебания Ge--O связей проявляются более отчетливо в ИК-спектрах, чем в спектрах КР. Данная особенность наблюдалась и в более ранних исследованиях и обусловлена наличием сильного колебательного смешивания, происходящего при волновых числах $\leq 550\text{ см}^{-1}$.

а)



б)

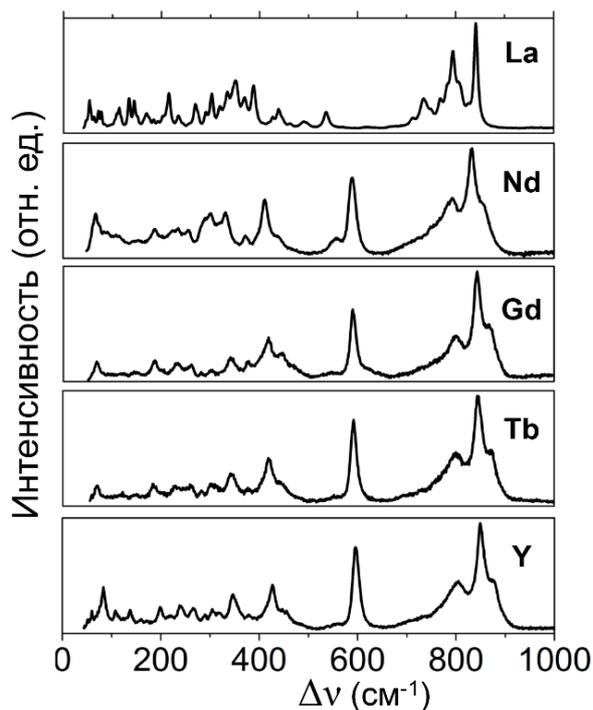


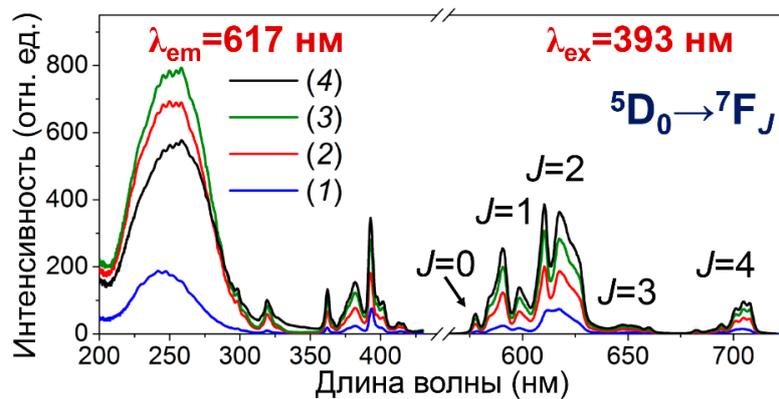
Рис. 9 а) ИК-спектры германатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, La--Yb}$); б) КР – спектры германатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y, La, Nd, Gd}$ и Tb)

В четвертой главе представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств отдельных соединений $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и твердых растворов на их основе.

Замещение позиций Y^{3+} либо La^{3+} в триортогерманатах $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} и Dy^{3+} приводит к образованию трех типов оптических центров, обладающих различным локальным окружением.

Фотолюминесценция твердых растворов $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.8$) и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) характеризуется серией линий в оранжево-красной спектральной области, которые связаны с переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в ионах Eu^{3+} (рис. 10а, б). Интенсивности данных переходов по-разному зависят от симметрии локального окружения иона Eu^{3+} . Поскольку ионы как в лантансодержащей, так и в иттрийсодержащей матрицах занимают позицию $4e$ с точечной группой симметрии C_1 , полоса (604–640 нм), обусловленная электрическим дипольным переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, обладает наибольшей интенсивностью. Вычисленное значение асимметричного отношения, $A_{\text{Eu}} = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$, составляет 1.8 и 2.3 для $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, соответственно, что указывает на более симметричное координационное окружение иона-активатора в матрице $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Данное обстоятельство согласуется с результатами структурного анализа, согласно которым в $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ помимо низкосимметричной позиции иона RE^{3+} с КЧ = 7 существуют кристаллографические позиции с КЧ = 6 и 8. Максимальной интенсивностью свечения при возбуждении в область переноса заряда обладают составы $\text{CaY}_{1.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

а)



б)

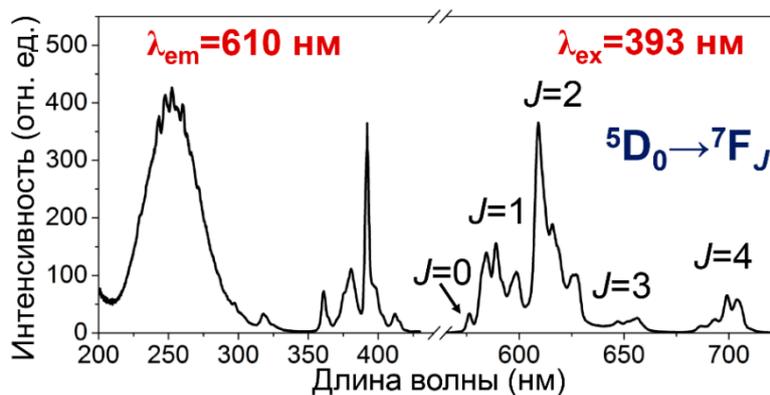


Рис. 10 Спектры фотолюминесценции и возбуждения а) - образцов $\text{CaY}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированных прекурсорным методом, конечная температура отжига 800 °С (1), 1000 °С (2), 1100 °С (3) и образца, полученного твердофазным методом (4), б) – германата $\text{CaLa}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного твердофазным методом

Влияние температуры отжига и метода синтеза на люминесцентные свойства образцов $\text{CaY}_{1.2}\text{Eu}_{0.8}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ продемонстрировано на рис. 10а. Термообработка положительно влияет на эмиссионные характеристики порошков, что связано с совершенствованием кристаллической структуры и увеличением размера кристаллитов.

Наиболее интенсивные линии для серии $\text{CaY}_{2-x}\text{Tb}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.03 \leq x \leq 1.0$) ($\lambda_{\text{ex}} = 235$ нм) находятся при $\lambda_{\text{em}} = 488, 542, 583$ и 620 нм и являются следствием переходов с возбужденного $^5\text{D}_4$ уровня (рис. 11). При малых концентрациях активатора ($x \leq 0.2$) в спектре люминесценции появляется дополнительная эмиссия с максимумами вблизи $\lambda_{\text{em}} = 379, 416, 437$ и 462 нм, обусловленная переходами $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6-3$. По мере увеличения содержания допанта происходит уменьшение синего свечения с последующим увеличением зеленой компоненты (переходы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$), что связано с процессом кросс-релаксации. Таким образом, в люминофорах с тербиевым активатором существуют две критические концентрации: первая – для переходов $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6-3$), а вторая – для переходов $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6-3$). Максимум интенсивности для линии при 379 нм ($^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$) наблюдается для состава $\text{CaY}_{1.93}\text{Tb}_{0.07}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, в то время как наибольшее свечение при 542 нм демонстрирует германат с содержанием допанта $x = 0.3$.

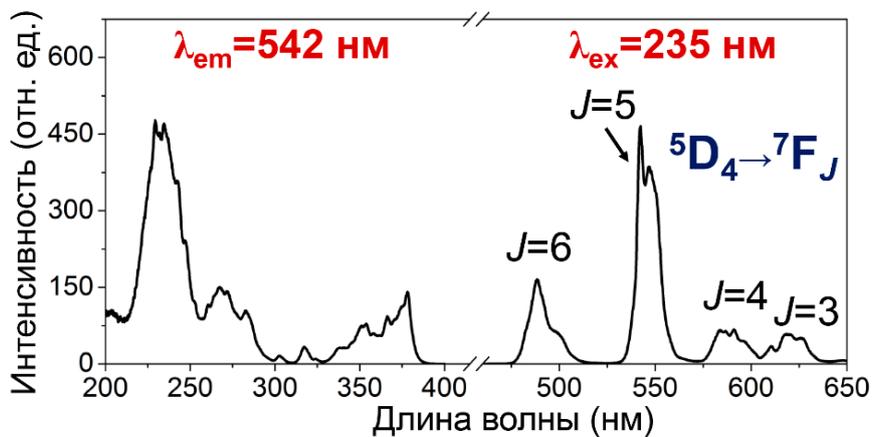


Рис. 11 Спектры фотолюминесценции и возбуждения $\text{CaY}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного прекурсорным методом

Возбуждение образцов $\text{CaY}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) осуществлялось излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 351$ нм ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{15/2}, ^2\text{P}_{7/2}$). Полосы в спектре люминесценции обусловлены переходами с возбужденного $^4\text{F}_{9/2}$ уровня на нижележащие $^6\text{H}_J$ ($J = 13/2, 11/2, 9/2$) состояния (рис. 12). Для всех составов полоса при 580 нм, соответствующая переходу $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, обладает наибольшей интенсивностью. Коэффициент асимметрии A_{Dy} равный отношению интегральных интенсивностей $I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2})/I(^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2})$ принимает значения $1.1-1.4$. Максимум свечения достигается при концентрации допанта, $x = 0.1$.

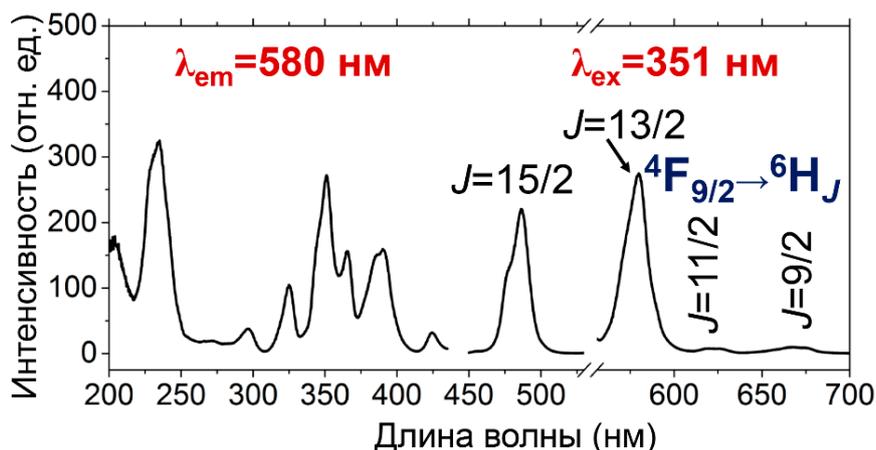


Рис. 12 Спектры фотолюминесценции и возбуждения $\text{CaY}_{1.9}\text{Dy}_{0.1}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного прекурсорным методом

В спектрах диффузного отражения света триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Yb}$) присутствует полный набор линий, связанных с поглощением энергии основным состоянием и возбуждением вышележащих уровней в ионах RE^{3+} . Значение оптической щели, рассчитанное из предположения, что в германатах реализуется прямой разрешенный тип электронного перехода, составляет 4.8 ± 0.1 эВ для $\text{CaYb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и 5.5 ± 0.1 эВ для $\text{CaEr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Близкое расположение полос, соответствующих возбуждению ${}^2\text{F}_{5/2}$ состояний в ионах Yb^{3+} и ${}^4\text{I}_{11/2}$ в Er^{3+} , способствует возникновению антистоксовой люминесценции (апконверсии) в эрбий-иттербиевых твердых растворах.

Возбуждение образцов $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.3$) лазерным диодом с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 140$ мВт приводит к возникновению яркой эмиссии (рис. 13).

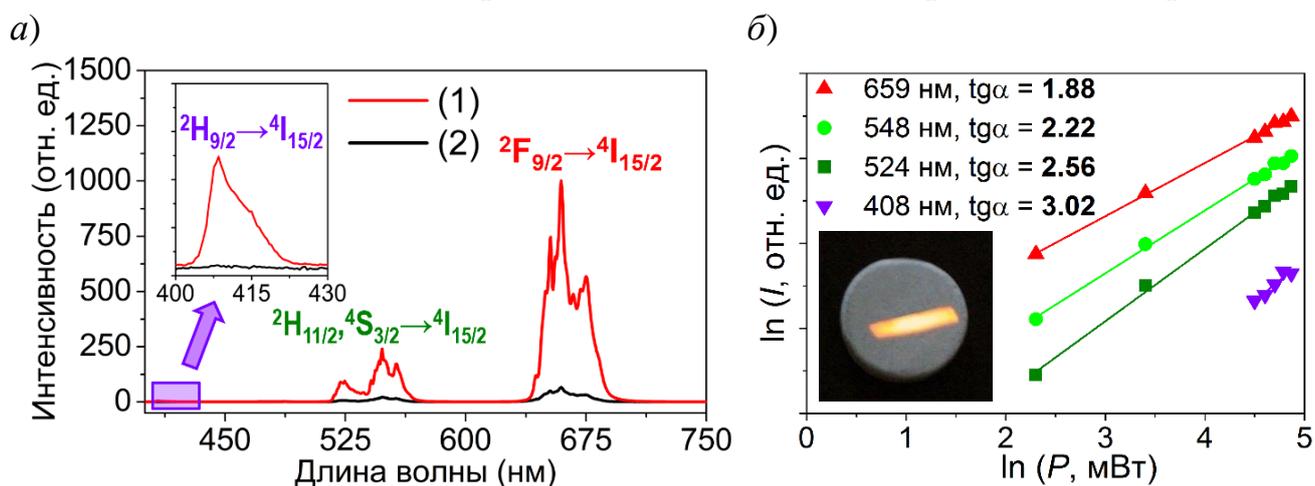


Рис. 13 а) - Спектры апконверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) составов $\text{CaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированных прекурсорным (1) и твердофазным (2) методами; б) - зависимость интенсивности фотоэмиссии для $\text{CaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, синтезированного прекурсорным методом, от мощности лазерного излучения (на вставке представлена фотография люминесцирующего образца, $P = P_{\text{max}} = 140$ мВт)

Наибольшая интенсивность линий при 408 нм (${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 524 нм (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 548 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 659 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) наблюдается для образца с $x = 0.2$, синтезированного прекурсорным методом (рис. 13а). Величина квантового выхода для данного состава с учетом возможных ошибок составляет около 3%. Наличие синей эмиссии указывает на высокую эффективность процессов переноса энергии в матрице.

Приведенные на рис. 13б зависимости интенсивности основных эмиссионных линий от мощности лазера, $I(P) \propto P^n$, указывают на протекание как двухфотонного, так и трехфотонного процессов; на основе полученных данных был предложен механизм возникновения апконверсии в германатах $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (рис. 14).

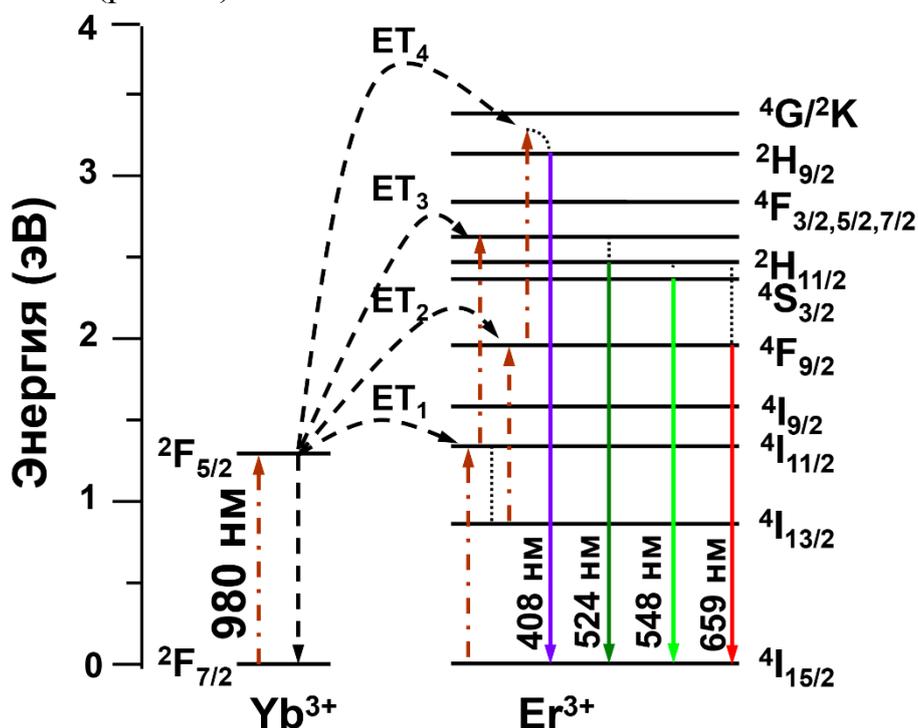


Рис. 14 Механизм возникновения апконверсионной люминесценции в твердых растворах $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм)

При возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм в твердых растворах $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) была зарегистрирована ИК люминесценция. В ходе экспериментальных исследований оптических свойств обнаружено, что ионы Nd^{3+} в данной оптической матрице выступают в качестве сенсбилизатора, способствующему повышению люминесцентной активности редкоземельных ионов Ho^{3+} .

На рис. 15 приведены спектры для составов с $x = 0.025-0.20$, обладающих наибольшей интенсивностью эмиссии. Наиболее интенсивная полоса в области 2.0–2.3 мкм относится к ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ переходу в ионе гольмия. Состав с содержанием допанта $x = 0.075$ (концентрация $\text{Ho}^{3+} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ ат. %) обладает

наибольшей интенсивностью люминесценции; величина квантового выхода, измеренная в диапазоне 830–2600 нм, составила 13 %.

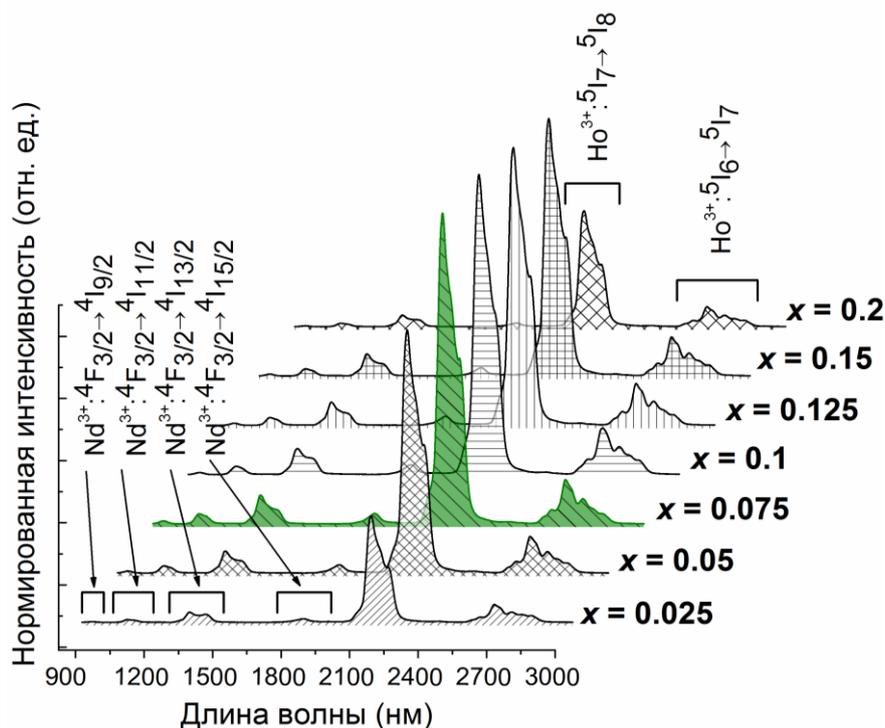


Рис. 15 Спектры люминесценции соединений $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм).

На основе литературных данных был предложен механизм осуществления передачи энергии между активными центрами (рис. 16). Излучение лазерного диода ($\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм) поглощается преимущественно Nd^{3+} , что приводит к заселению $^4\text{F}_{5/2}$ уровня. Последующая безызлучательная релаксация способствует заполнению нижележащего $^4\text{F}_{3/2}$ уровня, являющегося начальным для ряда переходов, сопровождающихся излучением в ближнем ИК-диапазоне. Одновременно существует возможность переноса энергии от неодима к ионам гольмия (ЕТ), приводящее к заселению $^5\text{I}_5$ состояния в Ho^{3+} : $^4\text{F}_{3/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5\text{I}_8(\text{Ho}^{3+}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}(\text{Nd}^{3+}) + ^5\text{I}_5(\text{Ho}^{3+})$. Переход $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$, предположительно, является безызлучательным, поскольку разница между энергиями начального и конечного состояний, $\Delta E = 2560 \text{ см}^{-1} \approx 3h\omega_{\text{max}}$. Последующие переходы $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ и $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в Ho^{3+} приводят к появлению люминесценции в коротковолновом ИК диапазоне при $\lambda_{\text{em}} = 2.7$ мкм и 2.1 мкм, соответственно. Максимум интенсивности для этих двух линий достигается при разном содержании допанта: при $x = 0.1$ (концентрация $\text{Ho}^{3+} = 2.7 \cdot 10^{-6}$ ат. %) для полосы при 2.7 мкм и при $x = 0.075$ (концентрация $\text{Ho}^{3+} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ ат. %) для полосы при 2.1 мкм, данное обстоятельство может быть связано с протеканием кросс-релаксационных процессов (CR), приводящих к дополнительному возбуждению $^5\text{I}_7$ состояния в Ho^{3+} .

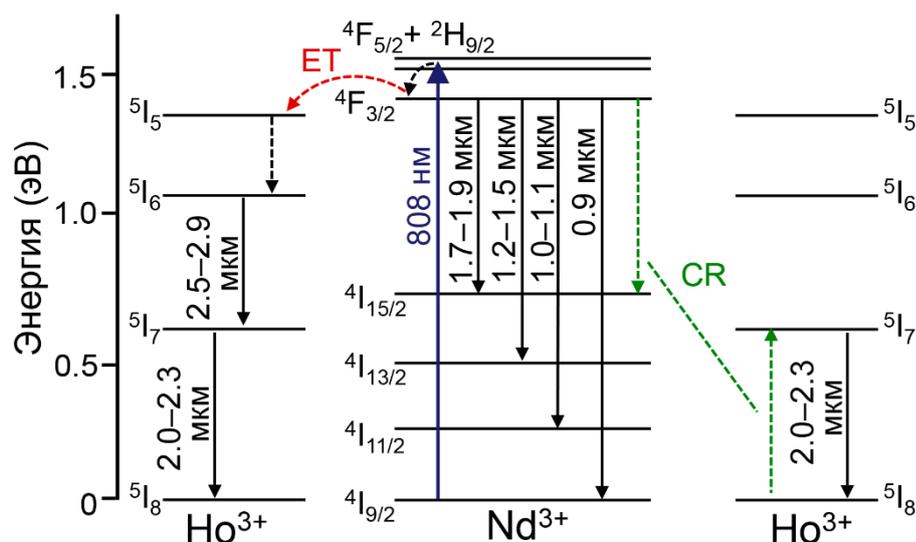


Рис. 14 Схема межуровневых переходов, передачи энергии (ET) и кросс-релаксации (CR) между ионами Nd^{3+} и Ho^{3+} в германатах $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$)

Таким образом, в соединениях $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) реализована каскадная люминесценция, что позволяет преобразовывать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$ в серию эмиссионных линий в ближней и коротковолновой ИК-области.

ВЫВОДЫ

1. Разработана жидкофазная методика получения гомогенного прекурсора с применением этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и выработан регламент твердофазного синтеза индивидуальных соединений с триортогруппами $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ - $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $RE = Y, \text{La}-Yb$ и твердых растворов изовалентного замещения $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$. Представленные способы синтеза позволяют получить образцы с различными морфологическими и размерными характеристиками и выявить их влияние на интенсивность люминесценции активированных фаз.

2. Впервые определена кристаллическая структура триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-Yb$), $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$. Установлено, что все соединения и твердые растворы замещения на их основе кристаллизуются в пр.гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. По результатам системного кристаллохимического анализа показано, что германаты $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{La}-Yb$) образуют морфотропный ряд, внутри которого реализуются фазовые переходы I и II рода. На основе анализа морфотропных преобразований выявлены границы устойчивости трех структурных типов: I - $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, II - $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Pr}-\text{Eu}$) и III - $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = Y, \text{Gd}-Yb$), характеризующиеся различным катионным

упорядочением, локальным окружением атомов Ca и RE и различной геометрией триортогруппы $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Существенное отличие между кристаллическими структурами I и II типов, формирующихся при морфотропном переходе I рода, обуславливает существование ограниченных твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) и $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0 \leq x \leq 1.0$), а также различие величин коэффициентов теплового расширения для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

3. По результатам комплексного анализа данных спектроскопии диффузного отражения и колебательной спектроскопии продемонстрирована возможность осуществления в активированных фазах излучательных переходов, приводящих к возникновению люминесценции в диапазоне длин волн 295–3000 нм. Соединения $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Y}, \text{La}–\text{Yb}$) и взаимные твердые растворы на их основе относятся к широкозонным диэлектрикам с величиной оптической щели $E_{\text{gap}} = 4.2–5.6$ эВ.

4. На основе соединений $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$), $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, предложены новые люминесцентные материалы, позволяющие преобразовывать УФ излучение в излучение видимого (380–740 нм) спектрального диапазона. Продемонстрировано влияние на люминесцентные свойства совокупности параметров: природы и концентрации иона-допанта, кристаллической структуры матрицы, морфологических и размерных характеристик порошков, условий возбуждения. На основе соединения $\text{CaYb}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ предложен новый эффективный апконверсионный материал, позволяющий преобразовывать излучение ближнего ИК диапазона (980 нм) в видимый свет с квантовым выходом $QY \sim 3\%$. В германатах $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ реализован каскадный механизм люминесценции, в котором ионы Nd^{3+} выступают в качестве сенсibilизатора для активаторов Ho^{3+} , что позволяет конвертировать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм в диапазон длин волн $\lambda_{\text{em}} = 830–3000$ мкм. Величина квантового выхода для $\text{CaLa}_{1.925}\text{Nd}_{0.075}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (концентрация $\text{Ho}^{3+} = 2.0 \cdot 10^{-6}$ ат. %) составляет 13%.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Yamane H., Tanimura R., Yamada T., Takahashi J., Kajiwara T., Shimada M. Synthesis and crystal structures of $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 289–295.
2. Kaneyoshi M. Luminescence of some zirconium-containing compounds under vacuum ultraviolet excitation // Journal of Luminescence. – 2006. – V. 121. – P. 102–108.
3. Zhang H., Fu X., Niu S., Xin Q. Blue luminescence of nanocrystalline $\text{CaZrO}_3:\text{Tm}$ phosphors synthesized by a modified Pechini sol-gel method // Journal of Luminescence. – 2008. – V. 128. – P. 1348–1352.

4. Zhang H., Fu X., Niu S., Sun G., Xin Q. Photoluminescence of nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{Tm}_x\text{Dy}_{1-x}$ prepared by a modified Pechini method // *Materials Letters*. – 2007. – V. 61. – P. 308–311.
5. Méndez M., Carvajal J.J., Cesteros Y., Aguiló M., Díaz F., Giguère A., Drouin D., Martínez-Ferrero E., Salagre P., Formentín P., Pallarès J., Marsal L.F. Sol-gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La_2O_3 doped with Eu^{3+} // *Optical Materials*. – 2010. – V. 32. – P. 1686–1692.
6. Kumar R.S., Ponnusamy V. Phase formation and photoluminescence properties of Sm^{3+} doped Al_5BO_9 phosphor // *Optik*. – 2015. – V. 126. – P. 1224–1227.
7. Altomare A., Camalli M., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R. EXPO 2009: structure solution by powder data in direct and reciprocal space // *Journal of Applied Crystallography*. – 2009. – V. 42. – P. 1197–1202.
8. Rietveld H.M. DA profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
9. Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // *Journal of Applied Crystallography*. – 2001. – V. 34. – P. 210–213.
10. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Lipina, O.A. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x=0-2$) / O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, M.A. Melkozerova, I.I. Leonidov, V.G. Zubkov // *J. Solid State Chem.* – 2013. – V. 206. – P. 117–121.
2. Липина, О.А. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ / О.А. Липина, Л.Л. Сурат, М.А. Мелкозерова, А.П. Тютюнник, И.И. Леонидов, В.Г. Зубков // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т. 116. – С. 751–756.
3. Lipina, O.A. Synthesis and structural study of a new group of trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{La}-\text{Yb}$) / O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, I.I. Leonidov, E.G. Vovkotrub, V.G. Zubkov // *CrystEngComm*. – 2015. – V. 17. – P. 3333–3344.
4. Lipina, O.A. Synthesis of $\text{CaY}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) phosphors via the EDTA complexing process / O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, K.G. Belova, V.G. Zubkov // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2015. – V. 74. – P. 550–556.
5. Липина, О.А. Инфракрасная люминесценция $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ / О.А. Липина, Л.Л. Сурат, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т. 4. – С. 562–568.
6. Lipina, O.A. Upconversion luminescence in $\text{CaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x=0-2$) / O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov // *Opt. Mater.* – 2016. – V. 61. – P. 98–104.

Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Зубкову Владимиру Георгиевичу за участие в обсуждении полученных результатов и помощь при оформлении диссертации; к.х.н. Тютюннику Александру Петровичу за неоценимую поддержку при проведении структурных исследований и при написании диссертации; Сурат Людмиле Львовне за помощь в синтезе объектов диссертационного исследования; к.х.н. Леонидову Ивану Ильичу за исследования, проведенные методами колебательной спектроскопии, и интерпретацию полученных данных.

Автор признателен д.х.н. Красенко Татьяне Илларионовне и д.х.н. Зуеву Михаилу Георгиевичу и за рассмотрение работы и ценные рекомендации.