

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии твердого тела

Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Рыбникова Анна Антоновна

**СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ СРЕД
НА ОСНОВЕ ОЛИВИНОВ NaYGeO_4 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ
ЛАНТАНОИДОВ И/ИЛИ Bi^{3+}**

1.4.15 – Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Зубков Владимир Георгиевич

Екатеринбург – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Структура и физико-химические свойства ортогерманатов. (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	14
1.1 Основные типы структур германатов	14
1.2 Структура оливина	16
1.3 Методики синтеза оливинов	19
1.4 Люминесценция.....	26
1.4.1 Оптические свойства германатов со структурой оливина	26
1.4.2 Механизмы люминесценции.....	27
1.4.2.1 Процессы переноса энергии. Концентрационное тушение	29
1.4.2.2 Процессы миграции. Время жизни возбужденных состояний.....	33
1.4.2.3 Кросс-релаксация на примере ионов Tm^{3+}	36
1.4.2.4 Ап-конверсия на примере ионов Yb^{3+}/Er^{3+}	38
1.4.2.5 Влияние температуры на люминесцентные свойства	43
1.4.2.6 Люминесценция ионов Bi^{3+} . Послесвечение	45
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1 Характеристика исходных реактивов, методики синтеза	51
2.1.1 Твердофазный метод синтеза ортогерманатов	53
2.1.2 Прекурсорный метод синтеза ортогерманатов	53
2.2 Рентгенофазовый анализ.....	55
2.3 Сканирующая электронная микроскопия	57
2.4 Адсорбционный метод определения удельной поверхности.....	58
2.5 Методики измерения оптических свойств	59

2.5.1 Методика регистрации спектров диффузного отражения и определения ширины запрещенной зоны	59
2.5.2 Методика регистрации фотolumинесцентных спектров в УФ и видимом диапазонах длин волн	60
2.5.3 Методика регистрации спектров в ближнем ИК диапазоне	62
2.5.4 Методика проведения кинетических исследований	63
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ АСПЕКТОВ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd, Y}$)	65
3.1 Синтез ортогерманатов NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd, Y}$).....	65
3.2 Результаты рентгенофазового анализа.....	66
3.3 Исследование поверхностных характеристик	67
3.4 Влияние метода синтеза на люминесценцию NaGdGeO_4	69
3.5 Влияние метода синтеза на люминесценцию $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$	71
3.6 Выводы к главе 3	74
ГЛАВА 4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА.....	75
4.1 Оптические свойства в ИК диапазоне серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$	75
4.1.1 Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ S1, S2	76
4.1.2 Кинетика затухания люминесценции $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$	79
4.1.2.1 Миграция энергии между состояниями $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+}	80
4.1.2.2 Миграция энергии между состояниями $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+}	83
4.1.3. Выводы к разделу 4.1	86
4.2 ИК-люминесценция серии твердых растворов $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$	87
4.2.1 Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ (SH1), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ (SH2)	89
4.2.2 Кинетика затухания люминесценции $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$	92

4.3 ИК-люминесценция $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$	96
4.3.1. Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$	97
4.3.2. Кинетика затухания люминесценции $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$	100
4.3.3 Выводы к разделам 4.2, 4.3	101
4.4 Ап-конверсионная люминесценция $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ в видимом диапазоне	103
4.4.1 Эмиссионные спектры $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$	104
4.4.2 Температурные исследования ап-конверсионной люминесценции $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$	110
4.4.3 Выводы к разделу 4.4	111
4.5 Люминесценция $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ в УФ и видимом диапазоне	113
4.5.1. Оптические свойства $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$	117
4.5.2 Оптические свойства $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$	122
4.5.3. Послесвечение $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$	127
4.5.4 Выводы к разделу 4.5	131
4.6 Выводы к главе 4	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	135
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	143
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	143
БЛАГОДАРНОСТИ	143
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	143
ПРИЛОЖЕНИЕ	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

В последние годы резко возрос интерес к новым материалам с эмиссией в инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн. Особое внимание к материалам, излучающим в данной области, данной области обусловлено широким спектром возможных применений, а именно в медицине, биологии, астрофизике, в военной сфере (для обнаружения, наблюдения и сопровождения целей), а также при проведении анализа загрязненности воздушной среды с использованием лазерной локации. Более того, принцип действия большинства современных оптоэлектронных устройств (в том числе октронов) основан на регистрации ИК излучения. К настоящему времени исследовано огромное количество неорганических материалов в качестве оптических сред, свойства которых в систематизированном виде представлены в многочисленных изданиях, в частности [1, 2]. Отмечается, что из множества кристаллов, предложенных для использования в оптоэлектронике, реально могут найти применение примерно 320 соединений. Практически же используется всего несколько составов. Связано это, во-первых, с технологическими трудностями получения нужных кристаллов, во-вторых, с низким коэффициентом преобразования возбуждающего излучения. Анализ литературных данных показывает, что к числу перспективных оптических сред для лазеров и оптоэлектронных устройств относятся соединения со структурой граната – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Пр. гр. $Ia3d$, $Z = 8$), форстерита – Mg_2SiO_4 (Пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$), мелилита – $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (Пр. гр. $P421m$, $Z = 4$), LiGaO_2 (Пр. гр. $Pna21$, $Z = 4$), шеелита – CaWO_4 (Пр. гр. $I41/a$, $Z = 4$). К этой же группе относятся малоизученные литий/натрий германатные соединения P3Э , Li/NaREGeO_4 , со структурой оливина. Кристаллохимический анализ строения различных соединений $(M1)(M2)\text{TO}_4$, где: $M1$ и $M2$ – октаэдрически координированные атомы (Li , Na , Mg , Al , Ca , Sc , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Zn , Ga , Y , Cd , Sm , Gd , Lu), а T – тетраэдрически координированные атомы (Be , B , Si , P , Ge или $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$), представлен в ряде обзоров [3, 4]. Среди важнейших особенностей строения оливинов следует отметить наличие катионного распределения по позициям $M1$ и

$M2$ в зависимости от валентности и кристаллического радиуса. Для силикатов и германатов со структурой оливина характерно присутствие в указанных позициях двухвалентных ионов, либо одно- и трехвалентных ионов. В фосфатах эти позиции занимают одно- и двухвалентные катионы, а в боратах – трех- и двухвалентные катионы. Первые и весьма скудные результаты кристаллохимических и спектроскопических исследований поликристаллических образцов $\text{Li}(\text{Na})\text{REGe}(\text{Si})\text{O}_4$ со структурой оливина были представлены в [5]. Последующий шаг в этом направлении был сделан уже с использованием монокристаллов [6]. Показано, что наибольшее значение частоты полносимметричных колебаний для $\text{Li}(\text{Na})\text{REGe}(\text{Si})\text{O}_4$ составляет $750\text{--}800\text{ см}^{-1}$, а область пропускания находится в диапазоне от 0.2 до 6.0 мкм [7-9]. Изложенное выше указывает на высокие потенциальные возможности оптических сред на основе $\text{Li}(\text{Na})\text{REGeO}_4$ при активации трехвалентными ионами РЗЭ.

В рамках данного диссертационного исследования предполагалось создание люминофоров с излучением в широком диапазоне длин волн - от ультрафиолетовой (УФ) до ИК областей. Особое внимание уделено созданию оптических сред для конвертации ИК излучения от коммерческих диодных лазеров в излучение среднего ИК диапазона, а также исследованию возможности применения NaYGeO_4 , активированного ионами лантаноидов и Bi^{3+} , для бесконтактной термометрии [10]. В результате были расширены основные представления о методах синтеза нового поколения оптических сред на основе $\text{NaREGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ и/или Bi^{3+} , изучены процессы миграции энергии между оптическими центрами при ап- и даун- конверсиях возбуждающего излучения. Проведенные систематические исследования с целью улучшения люминесцентных свойств оптических сред на основе NaREGeO_4 с использованием соотношений "состав – структура – свойство" позволило получить новые люминофоры с оптимальными функциональными оптическими характеристиками: максимальной интенсивностью свечения в заданной области спектра, высоким квантовым выходом и стабильностью фотолюминесценции.

Такие люминофоры имеют перспективы применения в качестве сенсоров электромагнитного излучения оптического диапазонов.

Цель и задачи работы

Настоящая работа направлена на разработку новых оптических сред на основе германатов со структурой оливина, активированных ионами лантанаидов и/или Bi^{3+} . Для достижения поставленной цели исследования решались следующие задачи:

1. Модифицировать прекурсорный метод синтеза индивидуальных соединений NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$); синтезировать твердофазным методом индивидуальные соединения NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердые растворы изовалентного замещения $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$. Оценить влияние методов синтеза и отжига на морфологические и спектрально-люминесцентные свойства материалов.
2. Провести аттестацию продуктов синтеза методом рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии.
3. Исследовать индивидуальные спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}$) в ИК диапазоне; оценить области и возможности их практического применения.
4. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$) в УФ и видимом диапазонах длин волн; дать оценку возможности их использования в качестве чувствительных элементов в бесконтактной термометрии.
5. Установить на основе спектрально-люминесцентных исследований механизмы взаимодействия между активными оптическими центрами, ответственные за формирование люминесценции в новых люминофорах на основе оливина NaYGeO_4 .

Научная новизна

1. Впервые с применением прекурсоров осуществлен синтез ортогерманатов NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердых растворов следующих составов $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}, \text{Yb/Er}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$), $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$. Установлено повышение интенсивности свечения люминофоров, полученных жидкофазным методом синтеза, обусловленное более равномерным распределением активных центров по объему кристаллитов.
2. Впервые использован микроволновый метод отжига для синтеза люминофоров. Установлено положительное влияние спекания в микроволновом поле на оптические характеристики образцов, вследствие меньшей дефектности поверхности зерен. Показано, что процесс спекания улучшается под воздействием микроволнового излучения, усиливая зернограничную диффузию за счет инициализации механизма вращения диполей, что приводит к меньшему размеру частиц и их более узкому распределению по размерам.
3. Впервые проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}$). Показано протекание кросс-релаксационных процессов в тулиевой подсистеме, приводящих к эффективному преобразованию излучения с длиной волны 808 нм в излучение среднего ИК диапазона. На основании исследования кинетики распада возбужденных состояний оптических центров тулия установлено протекание процессов ускоренной миграции энергии.
4. Впервые исследованы спектрально-люминесцентные свойства $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}$). Подтверждено преобразование ИК излучения (980 нм) в видимую область спектра за счет ап-конверсионных процессов. Установлено оптимальное соотношение между сенситизатором (Yb^{3+}) и активатором (Er^{3+}) для системы $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$. Предложены возможные механизмы возбуждения и девозбуждения.
5. Для серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ выявлено наличие послесвечения, обусловленное образованием под воздействие электромагнитного излучения $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ пары с

последующим диспропорционированием $\text{Bi}^{2+}-\text{Bi}^{4+}$. Показано влияние метода отжига и времени экспозиции на длительность и интенсивность послесвечения.

Теоретическая и практическая значимость

1. Синтезированные новые германатные фазы со структурой оливина расширяют номенклатуру люминофоров, а их структурные и оптические свойства, установленные в рамках настоящей работы, являются фундаментальными справочными данными.
2. Получены новые сведения о влиянии микроволнового отжига на люминесцентные свойства неорганических материалов. На примере синтеза германатов показано значительное уменьшение времени и температуры спекания при использовании микроволнового отжига прекурсоров, что в дальнейшем позволит снизить конечную стоимость люминофоров.
3. В фазах $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.2$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.055$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($0.002 \leq x \leq 0.1$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($0.005 \leq x \leq 0.05$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($0.025 \leq x \leq 0.15$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$), $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.6$), определена концентрация активатора и сенсibilизатора, позволяющая достичь наиболее эффективного преобразования возбуждающего излучения.
4. Получены германаты $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.82}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$ с эффективным преобразованием излучения коммерческого лазерного диода с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм в ИК эмиссию ($\lambda_{\text{em}} = 1.6-2.2$ мкм) за счет ускоренной миграции в донорной подсистеме Tm^{3+} , что делает возможным их использование в качестве материалов для фотоники, в том числе для медицинских применений.
5. Синтезирован германат $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$, обладающий интенсивной фотолюминесценцией в видимом диапазоне (500–700 нм) и высокими значениями абсолютной и относительной температурной чувствительностей, что позволяет использовать данный материал для создания чувствительного элемента бесконтактных термометров.

6. Получен материал $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, обладающий длительным послесвечением (20 мин), который может быть использован для защиты ценных бумаг. Показано значительное влияние метода синтеза и времени экспозиции возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм на длительность и интенсивность послесвечения.

Методология и методы исследования

В исследовании использованы разные способы синтеза, экспериментальные методы изучения структурных, оптических и других физико-химических свойств. Синтез поликристаллических образцов проведен при помощи прекурсорного метода и классического твердофазного метода с отжигом в атмосферах с различным парциальным давлением кислорода, а также под действием микроволнового излучения.

Аттестация фазового состава проведена с использованием метода порошковой рентгеновской дифракции. Рентгенограммы получены на дифрактометре STADI-P (STOE). Фазовый состав определялся при помощи программных пакетов WinXPOW и Match с использованием базы порошковых стандартов ICDD PDF2 (Release 2016). Структурные параметры рассчитаны методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного пакета «PowderCell» [11]. Оценка микроструктуры проведена с помощью электронной микроскопии, съемка осуществлена на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 (JEOL). Площадь удельной поверхности оценена методом Брунауэра-Эммета-Теллера с использованием анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII 2390 (Micromeritics). Спектры диффузного отражения получены с помощью спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu). Спектральный состав фото- и термо- люминесценции изучался при помощи спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian), а также спектрофлуориметра на базе монохроматора МДР 204 (ЛОМО-Фотоника). Кинетика распада возбужденных состояний регистрировались с применением комбинации устройств: монохроматора МДР 204 с дифракционной решеткой 300 штр/мм и ФПУ, пикосекундного генератора оптических импульсов PLS-405/808 (inTop), детектора InGaAs или охлаждаемого

инфракрасного ФЭУ И-10330С (Hamamatsu) и осциллографа TDS-3052 (Tektronix).

Положения, выносимые на защиту

1. Методика получения оливинов NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердых растворов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$, основанная на прекурсорном методе.
2. Влияние микроволнового метода отжига люминофоров NaREGeO_4 на их оптические характеристики.
3. Результаты исследования люминесцентных свойств оливинов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ в ИК диапазоне (900–3000 нм). Зависимости параметров люминесценции от природы и концентрации иона-допанта, температуры, условий синтеза и морфологических характеристик. Кросс-релаксационный механизм переноса энергии, обусловленный ускоренной миграцией вследствие диполь-дипольного взаимодействия.
4. Результаты исследования люминесцентных свойств оливинов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ в УФ и видимом диапазонах (200–800 нм). Механизмы формирования люминесценции и концентрационного тушения. Температурные зависимости параметров люминесценции.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов определяется совокупностью полученных экспериментальных и теоретических данных, дополняющих и подтверждающих друг друга, которые согласуются с ранее опубликованными литературными данными. Основные результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях: XXXI–XXXIII Российские молодежные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», г. Екатеринбург, 2021-2023; Международная

конференция «IV Байкальский Материаловедческий форум», г. Улан-Удэ, 2022; Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV симпозиум «Термодинамика и материаловедение», г. Екатеринбург, 2022; VI и VII Международные конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов», г. Екатеринбург, 2022–2023; X Международная молодежная конференция «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2023», г. Екатеринбург, 2023; XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт-Петербург, 2023; Симпозиум «Термодинамика и материаловедение», г. Новосибирск, 2023; 20-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, 2024.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 патент, представлено 13 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационная работа является составным элементом исследований, проводимых в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации: тема № АААА-А19-119031890025-9 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование» и тема № 124020600024-5 «Теоретические и экспериментальные основы разработки новых функциональных материалов и перспективных технологий». Отдельные результаты исследований получены в рамках грантов Российского научного фонда № 23-73-10090 «Разработка перспективных материалов для фотоники на основе германатов, активированных Bi^{3+} и/или редкоземельными ионами» и № 20-13-00121 «Комплексное изучение фосфатов и боратов как оптических матриц для твердотельных радиационных дозиметров».

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования, а также планирование и проведение экспериментов были проведены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. В.Г. Зубковым. Синтез всех индивидуальных соединений и твердых растворов, представленных в работе, структурная аттестация, определение площади удельной поверхности, микроскопические исследования, а также изучение оптических характеристик были выполнены лично автором. Обработка, анализ и обобщение полученных данных, были выполнены лично автором и обсуждены с научным руководителем.

Отдельные исследования выполнены соавторами статей.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела в пунктах: п. 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов; п. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; п. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; п. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, содержащей 4 главы, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка использованных источников и приложения. Материал диссертации изложен на 171 странице и содержит 63 рисунка, 8 таблиц и 159 наименований в списке литературы.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОГЕРМАНАТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Основные типы структур германатов

Оксидные соединения германия - германаты, допированные ионами РЗЭ или 3р ионами, находят широкое применение в качестве оптических матриц во многих технически важных приложениях. В зависимости от входящих в структуру элементов, в особенности РЗЭ, диапазон длин волн эмиссии германатов варьируется от УФ до ближнего ИК, значительно расширяя спектр возможных применений. В частности, подобные люминофоры применяются в электронике и лазерной физике, источниках дневного освещения, а также в качестве УФ меток для защиты от контрафакта [12].

В отличие от силикатов, допированных ионами РЗЭ, германиевые аналоги мало изучены, хотя и те и другие обладают высокой термостабильностью и полезными оптическими свойствами. Сходство электронного строения Si и Ge позволяет сделать вывод о возможности германатов образовывать структуры, аналогичные практически всем типам силикатов, что подтверждается накопленным к настоящему времени экспериментальным материалом. Однако, из-за постоянного координационного числа (КЧ) кремния, равного четырем, количество структур силикатов ограничено. Германий же в кислородных соединениях может находиться как в тетраэдрическом (КЧ = 4), так и в октаэдрическом (КЧ = 6) окружениях [13]. На основе GeO_4^{4-} и SiO_4^{4-} образуются важнейшие классы соединений – германаты и силикаты, соответственно. В структурном мотиве этих соединений ортоанионы GeO_4^{4-} и SiO_4^{4-} могут выступать не только как отдельные самостоятельные элементы строения, но и в виде более сложных комбинаций. Необходимо отметить, что за счет мостиковых атомов кислорода тетраэдры $[\text{GeO}_4]^{4-}$ могут образовывать многоатомные анионы цепочечного строения: $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, вплоть до бесконечных цепей [5,14]. Отдельное место занимают соединения с анионами кольцевого строения вида $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ и $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ и $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$. Среди общего многообразия силикатов

и германатов выделяется группа соединений AB_2O_4 . В зависимости от степени занятости тетраэдрических и октаэдрических пустот данная группа включает в себя три основных типа структур [14]:

$3/8$ тетраэдрических пустот – фенацит Zn_2GeO_4 , Be_2SiO_4 [14]

$1/8$ тетраэдрических пустот – оливин $NaLuGeO_4$ [6] Mg_2SiO_4 , гранат $Ca_4ZrGe_3O_{12}$ [15], $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ [16]

$1/2$ октаэдрических пустот – шпинель Zn_2GeO_4 [17] (характерен для германатов).

В систематизированном виде вопросы фазообразования силикатов и германатов в комбинации с щелочными, щелочноземельными и редкоземельными элементами представлены в монографии [5]. Большинство ортогерманатных структур могут выступать в качестве оптических матриц, однако наибольший интерес представляют оливины, как наименее изученные.

1.2 Структура оливина

Родоначальником соединений со структурой оливина является силикат $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ – порообразующий минерал Земли, широко распространенный в мантии и ультраосновных породах, также встречаются изоморфные структуры форстерит $(\text{Mg})_2\text{SiO}_4$ – фаялит $(\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ – тефроит $(\text{Mn})_2\text{SiO}_4$ [18]. Оливины кристаллизуются в пр. гр. $Pnma$ ($Z = 4$) и могут быть описаны либо как совокупность ионов SiO_4^{4-} и $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$, либо как система почти плотноупакованных атомов O с атомами Si в тетраэдрических пустотах и атомами Mg/Fe в октаэдрических, рисунок 1.1. Иными словами основой структуры является плотнейшая двухслойная гексагональная упаковка из кислородных атомов, где атомы кремния (германия) имеют тетраэдрическую координацию, а остальные атомы – октаэдрическую. "Изолированные" тетраэдры соединяются между собой мостиковыми связями O-M-O. Однако ввиду присутствия атомов Fe природные оливины обладают крайне низкими оптическими характеристиками при возбуждении в широком диапазоне длин волн.

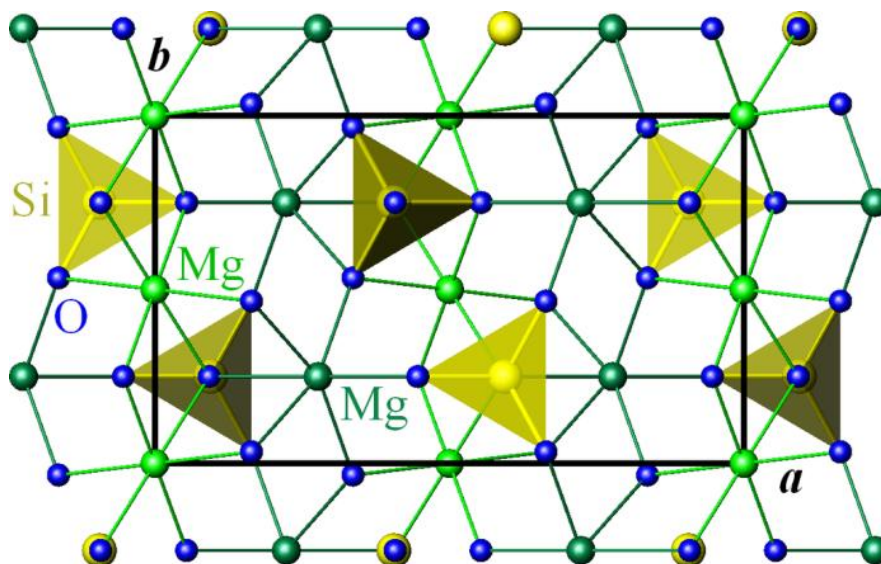


Рисунок 1.1 Проекция кристаллической структуры оливина Mg_2SiO_4 вдоль оси c , полиэдры $[\text{SiO}_6]$ окрашены желтым, а атомы магния зеленым цветами, соответственно

Оливины-германаты являются высокоупорядоченными островными структурами с общей формулой $M_2\text{GeO}_4$ и, в зависимости от типа и радиуса атома

M , могут существовать в трех модификациях А, В и С типа: А-тип - пр. гр. $Pnma$ (№ 62), $Z = 4$ с параметрами решетки $a \approx 11.4 \text{ \AA}$, $b \approx 6.4 \text{ \AA}$, $c \approx 5.2 \text{ \AA}$; В-тип - пр. гр. $Pna2_1$ (№3 3), $Z = 8$ с параметрами решетки $a \approx 21.4 \text{ \AA}$, $b \approx 9.4 \text{ \AA}$, $c \approx 5.5 \text{ \AA}$; С-тип - пр. гр. $I4/m$ (№ 87), $Z = 8$ с параметрами решетки $a = b \approx 11.6 \text{ \AA}$, $c \approx 5.4 \text{ \AA}$. В случае с натриевыми ортогерманатами типа NaREGeO_4 , где RE - редкоземельные элементы, как правило, формируется структура типа А. Изолированные атомы Ge с тетраэдрическим окружением занимают позицию с симметрией C_s , в тоже время атомы Na и Y октаэдрически координированы и занимают centrosymmetric позицию с симметрией C_i и позицию C_s , соответственно.

Натрий-иттриевый германат со структурой оливина обладает достаточно низкой фононной энергией ($\sim 800 \text{ см}^{-1}$) [19] и шириной запрещенной зоны порядка 6 эВ [9], кроме того, существование изоструктурных соединений NaREGeO_4 , $RE = \text{Sm, Eu, Gd, Tb}$ [20], $\text{Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Lu}$ [21] делает возможным формирование люминофоров изовалентного замещения. Основные структурные данные NaYGeO_4 впервые были описаны в работе [6] и представлены в таблицах 1.1. и 1.2.

Таблица 1.1 – Структурные данные для соединения NaYGeO_4

Соединение	NaYGeO_4
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	$Pnma$
Символика Пирсона	oP28
Индексы Вайкоффа	d c4 a
Z	4
$a, \text{ \AA}$	11.423(2)
$b, \text{ \AA}$	6.451(1)
$c, \text{ \AA}$	5.267(1)
$V, \text{ \AA}^3$	388.12(2)

Таблица 1.2 – Координаты атомов для соединения NaYGeO_4

Атом	Степень окисления	Позиция	Координаты атомов		
			x/a	y/b	z/c
Na	+1	$4a$	0	0	0
Y	+3	$4c$	0.27790(2)	0.25	0.99743(4)
Ge	+4	$4c$	0.09690(2)	0.25	0.55621(7)
O1	-2	$4c$	0.6109 (2)	0.25	0.2696(4)
O2	-2	$4c$	0.9557(2)	0.25	0.6740(4)
O3	-2	$8d$	0.1730(1)	0.0430(3)	0.7087(3)

На основе рамановских исследований была установлена анизотропия внутренних колебаний тетраэдрических $[\text{GeO}_4]^{4-}$ комплексов ассиметричного ($A_g^- \nu_1$) и симметричного ($A_g^+ \nu_3$) вида [22, 23]. Это свойство тетраэдрических комплексов было использовано при создании сдвигового (SRS) пикосекундного лазера на основе NaLuGeO_4 с двумя SRS активными фононными модами 803 см^{-1} и 772 см^{-1} [24]. Совокупность указанных факторов свидетельствует о многофункциональности данной матрицы и возможности создания на ее базе эффективных люминофоров со свечением в различных диапазонах длин волн.

1.3 Методики синтеза оливинов

Функциональные свойства системы, в том числе оптические, напрямую зависят от условий ее формирования [25]. Основными параметрами, влияющими на интенсивность люминесценции, являются однородность распределения активных центров в материале, химический состав матрицы, степень её кристалличности и концентрация дефектов структуры. Как следствие, подбор оптимальных условий синтеза и кристаллизации материалов являются важной задачей. Существующие методики получения германатов со структурой оливина крайне разнообразны и имеют свои достоинства и недостатки.

Гидротермальный метод синтеза

Монокристаллы NaREGeO_4 , где RE - различные РЗЭ могут быть синтезированы с использованием сверхкритических условий, а именно при температурах выше 723 К и высоких давлениях порядка 100–340 МПа. Столь жесткие условия являются следствием низкой растворимости исходных оксидов и требуют использования автоклава. На примере NaEuGeO_4 было показано, что данный метод синтеза занимал порядка двух недель [26].

Метод расплава

Существует большое количество разновидностей метода расплава, например метод Беннета-Сойера, Чохральского и др [27].

На практике монокристаллы оливинов NaSmGeO_4 выращивают из расплава гидроксида натрия [17]. Смесь, содержащую 0.5 ммоль Ln_2O_3 , 2 ммоль GeO_2 и 4 г NaOH , помещали в серебряные трубки, запаянные с одного конца. После загрузки реагентов в сосуд серебряные трубки были обжаты и дважды перевернуты перед нагреванием. Реакционные смеси нагревали до 873 К со скоростью 10 °/мин, выдерживали в течение 12 ч., а затем охлаждали до 673 К со скоростью 4 °/ч. В этот момент печь выключали и давали остыть до комнатной температуры. Расплав гидроксида растворяли в воде при помощи ультразвука. Полученные кристаллы промывали водой и ацетоном, затем выделяли методом вакуумной фильтрации.

Описанные методы являются крайне время- и трудозатратными, что ограничивает возможность получения с их помощью широкого ряда твердых растворов для изучения концентрационных зависимостей. Другие методы получения монокристаллов не рассматриваются, поскольку лежат вне поля цели и задач диссертационного исследования. Кроме того, для ряда применений, в частности в качестве люминесцентных компонент светодиодов и бесконтактных термометров, требуется порошкообразная форма люминофоров. В таких случаях распространено использование поликристаллических методов синтеза, в том числе твердофазного.

Твердофазный метод синтеза

Ввиду своей простоты данный метод является наиболее традиционным для получения сложных оксидов, в частности германатов [28-31]. Скорость и температура синтеза определяется интенсивностью проникновения одного реагента через поверхностный слой продукта реакции к другому реагенту. Иными словами, лимитирующей стадией является диффузия через слой образовавшегося продукта, то есть процессы на границе раздела фаз. Как следствие, при синтезе люминофоров можно ожидать неомогенного распределения люминесцентных центров, особенно в случае их больших содержаний. Длительное воздействие высоких температур в твердофазном методе может приводить к образованию примесных фаз вследствие летучести соединений германия, а также к оплавлению частиц и их неравномерному распределению по размерам. Применение конденсационных методов позволяет избежать описанных недостатков [32-34].

Растворные методы

Среди растворных методов наиболее простыми в реализации являются прекурсорные методы, в частности: золь-гель, соосаждения, Печини [32, 35]. Выбор одного из приведенных способов синтеза обуславливается доступностью и формой исходных реактивов. Например, для синтеза NaREGeO_4 золь-гель методом необходимо использование растворимого в воде тетраэтоксигермана $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, однако стоимость данного реактива делает его использование

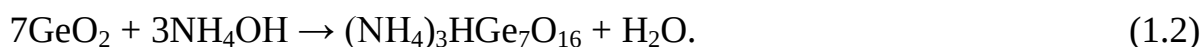
неоправданным. Кроме того, в результате взаимодействия тетраэтоксигермана $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с водой протекает реакция:



в ходе которой, происходит выпадение диоксида германия в осадок. Метод соосаждения также не применим, ввиду отсутствия альтернативных легкорастворимых реактивов, содержащих германий. Таким образом, остается метод Печини, который заключается в добавлении лимонной кислоты к раствору нитратов исходных реактивов с последующим растворением и выпариванием (цитратно-нитратный метод). Далее, происходит воспламенение смеси с образованием пепла, который отжигают при более высоких температурах с промежуточными перетираниями, в результате чего формируется ультрадисперсный порошок сложного оксида [32]. В данном случае требуются некоторые модификации ввиду необходимости использования малорастворимых реагентов, в частности GeO_2 .

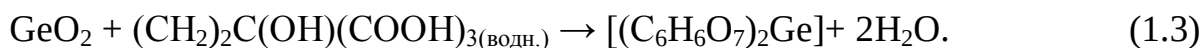
Двуокись германия имеет несколько кристаллических модификаций: гексагональную ($\alpha\text{-GeO}_2$), тетрагональную ($\beta\text{-GeO}_2$), кубическую (форма β -кристобалита) и аморфную стекловидную [36], химические свойства которых различны. Наиболее распространенной коммерческой модификацией двуокиси германия является гексагональная, однако ее растворимость и скорость растворения зависят от предыстории образца: степени старения и обезвоживания, прокаливания, загрязненности β -формой и прочее. Тетрагональная модификация считается нерастворимой, так как ее растворимость в воде составляет, по различным данным, от $0.04 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ [37] до $0.1 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ [38]. Гексагональная и кубическая модификации близки по свойствам и имеют растворимость порядка $3.5\text{--}4.3 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$, а аморфная $5.8 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$. Необходимо отметить, что в растворах сильных кислот растворимость гексагональной модификации уменьшается с ростом концентрации кислот, в диапазоне концентраций HNO_3 $2.15\text{--}24 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$ растворимость изменялась от 2.28 до $0.018 \text{ моль} \times \text{л}^{-1}$.

Повысить растворимость GeO_2 до $20\text{--}159 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ можно за счет добавления $0.1\text{--}1.2 \%$ водного раствора аммиака, благодаря образованию в растворе германата аммония в результате реакции:



При увеличении концентрации аммиака до $1.3\text{--}2.5 \%$ система проходит через последовательные стадии коллоидного раствора и студнеобразного геля, а при концентрации $\text{NH}_3 \geq 3 \%$ осадок представляет собой кристаллогидрат состава $(\text{NH}_4)_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \times 4\text{H}_2\text{O}$. При содержании аммиака $2.5\text{--}24 \%$ концентрация GeO_2 значительно понижается до $2.55\text{--}1.00 \text{ г} \times \text{л}^{-1}$ [39]. Важно отметить, что добавление NH_4OH не загрязняет конечный продукт, так как при выпаривании разлагается на $\text{NH}_3 \uparrow$ и H_2O .

Дополнительно повысить растворимость двуокиси германия можно за счет введения органических прекурсоров, в частности лимонной кислоты. С последующим образованием комплексных соединений, где германий выступает в качестве катиона, $\text{КЧ} = 6$ [40]:



Таким образом, модификация цитратно-нитратного метода для синтеза германатов [41] заключается в растворении GeO_2 отдельно от основной шихты исходных реактивов в водном растворе аммиака при нагревании, с последующим добавлением лимонной кислоты. Далее полученный раствор добавляют к нитратному раствору остальных реактивов.

Однако при синтезе германиевых оливинов по методу Печини необходим отжиг образцов для полного удаления органических примесей. После чего для кристаллизации продуктов синтеза проводят длительный (~ 50 ч.) ступенчатый отжиг при температурах ($1273\text{--}1373 \text{ К}$) в муфельной печи с промежуточным перетирированием. Такая технология синтеза может приводить к оплавлению частиц, что негативно влияет на их оптические свойства. Одним из возможных решений является применение микроволнового метода отжига

Особенности микроволнового отжига

Микроволновый отжиг предполагает применение неионизирующего электромагнитного излучения с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Однако, согласно правилам радиосвязи от 1959 г. в промышленности и науке используют частоты 915 ± 25 и 2450 ± 13 МГц, последняя наиболее распространена и применяется, в том числе для домашних печей.

Достоверно известно, что существуют два основных механизма нагрева вещества под воздействием микроволнового поля, а именно выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и выделение Джоулевой теплоты при протекании в веществе наведенных токов [42].

В последнем случае трансформация энергии микроволнового поля в тепловую протекает по закону Джоуля-Ленца.

$$W = \vec{j} \times \vec{E} = \sigma E^2, \quad (1.4)$$

где W – выделяемое тепло на единицу объема;

$\vec{j}$ – плотность электрического тока;

$\vec{E}$ – напряженность электрического поля [43].

Ключевую роль играет электронная проводимость (σ). Однако, материалы со средними значениями проводимости нагреваются микроволновым полем более эффективно, чем хорошие проводники или диэлектрики. В первом случае это связано со слабым поглощением микроволнового излучения из-за малой глубины проникновения [42]. В свою очередь глубина проникновения ограничена возникновением замкнутых токов на поверхности проводников. Диэлектрики же, несмотря на более глубокое проникновение микроволнового излучения, за счет джоулевой теплоты не нагреваются, ввиду низкого значения фактора диэлектрических потерь.

Однако, при наложении внешнего поля на диэлектрики свои коррективы вносит поляризация (P). В общем случае ее величину можно выразить как сумму вкладов электронной (P_e), атомной (P_a), дипольной (P_d) и поверхностной поляризации (P_i),

$$P \equiv P_e + P_a + P_d + P_i \quad (1.5)$$

И если среда изотропна, то вектора P и E коллинеарны, и можно записать

$$P \equiv \alpha E \quad (1.6)$$

где α – безразмерный коэффициент, называемый поляризуемостью, который определяет диэлектрическую проницаемость диэлектрика (ε) [43]:

$$\varepsilon \equiv 1 + 4\pi\alpha = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.7)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая составляющие, соответственно.

При этом мерой способности вещества трансформировать поглощенную за счет поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую является величина тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}(\delta)$, представляющая собой тангенс угла между действительной и мнимой составляющими диэлектрической проницаемости. Фактически данная величина характеризует разность фаз между изменением напряженности прикладываемого электромагнитного поля и величиной поляризации вещества. Следует отметить, что величина диэлектрических потерь зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры [42].

В уравнении 1.5 слагаемое P_i вносит вклад при наличии нескольких фаз с различными значениями диэлектрической проницаемости. В то же время в случае воздействия микроволновым полем P_e и P_a равны нулю, так как электроны и атомы находятся в фазе с налагаемым микроволновым полем ($\operatorname{tg}(\delta) = 0$). Таким образом, основной вклад в микроволновое нагревание диэлектрических материалов вносят потери при поляризации диполей.

Формирование диполей диэлектриков при взаимодействии с микроволновым полем протекает за счет искажения электронного облака отдельных атомов. В случае кристаллических систем при наложении поля диполи могут вращаться, однако их вращение затруднено взаимодействием с соседними элементами структуры и тепловым движением. С ростом частоты электромагнитного поля вращение диполей перестает успевать за сменой

направления силовых линий, и процесс поляризации вещества перестает находиться в фазе с электромагнитным полем. В подобном случае поляризация дает вклад в мнимую составляющую диэлектрической проницаемости вещества и происходит нагревание материала. При снятии внешнего поля происходит релаксация системы в равновесное состояние. Время релаксации определяется, прежде всего, химической природой вещества, от чего существенно зависят частотные и температурные зависимости мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости. Как следствие, микроволновый отжиг может влиять и на оптические свойства синтезированного продукта.

Согласно литературным данным, микроволновый метод отжига обладает рядом преимуществ, в частности:

1. отсутствие непосредственного контакта образца с нагревателем, что способствует более равномерному нагреву материала во всем объеме [44];
2. высокая скорость спекания;
3. значительно меньший размер кристаллитов конечных продуктов, что связано с усилением зернограницной диффузии за счет вращения диполей, приводящей к преобладанию процессов уплотнения за счет удаления открытой пористости над процессами роста зерен [45-47].

Таким образом, микроволновый метод отжига может быть эффективно применен для кристаллизации германатов со структурой оливина, являющихся диэлектриками.

1.4 Люминесценция

1.4.1 Оптические свойства германатов со структурой оливина

В настоящее время большой интерес исследователей вызывает создание многофункциональных оптических материалов с излучением в широком диапазоне длин волн – от УФ до ИК области. Материалы такого типа могут быть получены на основе германатных матриц со структурой оливина. Высокая термодинамическая стабильность, а также существование широкого ряда изоструктурных соединений NaREGeO_4 (см. раздел 1.2), позволяет модифицировать их оптические свойства за счет введения различных РЗЭ. Совокупность данных фактов способствуют их активному изучению. В литературе представлен существенный массив данных, описывающих люминофоры, содержащие ионы лантаноидов Ln^{n+} ($n = 2, 3$) и способные преобразовывать различное электромагнитное излучение широкого диапазона энергий (от 1 эВ до 250 эВ) в эмиссионные линии. Последнее обуславливает широкий спектр возможных применений, в частности в качестве материалов для фотоники с излучением в УФ [48], видимом [49], ИК диапазонах [50], светоизлучающих диодов (LED) [51], компонент бесконтактных термометров [52], а также материалов для хранения информации [53] и т.п.

Люминесцентные свойства ортогерманатов в ИК диапазоне не были ранее изучены, однако был создан ряд эффективных люминофоров с различными РЗЭ с излучением в УФ и видимом диапазонах:

- 1) Соединения NaGdGeO_4 , активированные Dy^{3+} , с желтым свечением при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 347$ нм и высокой термической стабильностью (77 % при 416 К) относительно интенсивности при комнатной температуре; с коррелированной цветовой температурой равной 3000 К [54];
- 2) $\text{LiYGeO}_4:\text{Eu}^{3+}$ с длительным послесвечением (21 ч) [55] и с красным свечением в видимой области;

3) Серия составов NaGdGeO_4 , допированных и содопированных Eu^{3+} , Tb^{3+} , Pb^{2+} , с полихромным излучением в зависимости от комбинации РЗЭ, для защиты от контрафакции [56];

4) Многоцветные люминофоры $\text{NaLu}(\text{Gd})\text{GeO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{and Yb}$) с длительным послесвечением [57];

Таким образом, люминесцентные свойства матрицы NaYGeO_4 , активированной различными f - и p - элементами, представлены в основном в видимой области (400–700 нм) и слабо изучены в ИК области. Практически отсутствует анализ процессов возбуждения и девозбуждения оптических центров эмиссии, а также механизмов переноса энергии между ними. Все это подчеркивает важность и практическую значимость изучения спектрально-люминесцентных свойств ортогерманатов.

1.4.2 Механизмы люминесценции

По механизму протекания люминесценция делится на резонансную, спонтанную, вынужденную и рекомбинационную (рисунок 1.2а, б, в и г, соответственно). Резонансными называют процессы излучения фотонов той же энергии, что и у поглощенных фотонов возбуждающего излучения. При спонтанной люминесценции после возбуждения осуществляется переход электрона из основного состояния (E_0) в возбужденное (E_1) с последующей безызлучательной релаксацией и испусканием фотона с возвратом в первоначальное состояние. Излучательный квант оказывается с меньшей энергией, чем поглощенный. Вынужденная люминесценция включает дополнительно метастабильный уровень (M), на котором электрон находится до тех пор, пока за счет внутренней колебательной энергии или тепловой энергии он не перейдет обратно в основное состояние. Рекомбинационная люминесценция имеет более сложный характер и возникает при запасании энергии, например на дефектах, а именно на электрон - дырочной паре, в результате рекомбинации которой, происходит выделение энергии и отложенное возбуждение системы [58].

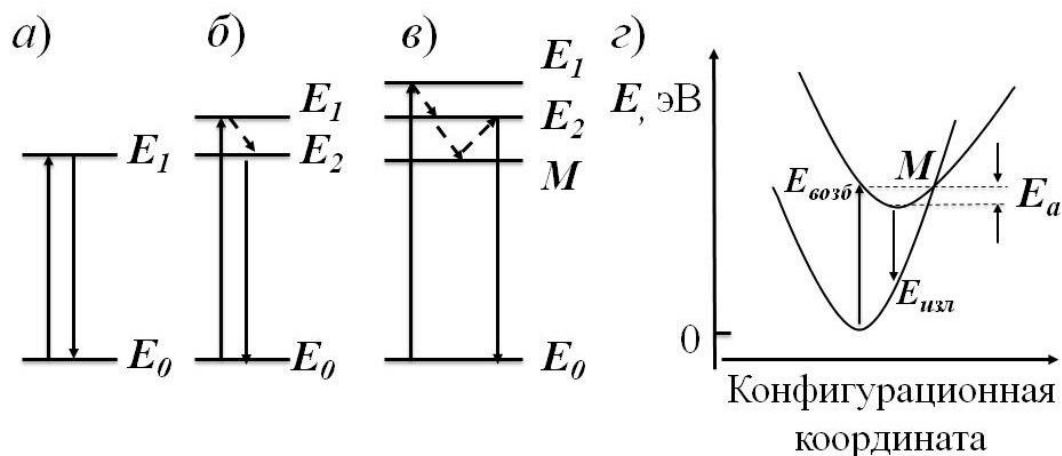


Рисунок 1.2 Схема энергетических уровней и электронных переходов между ними при люминесценции резонансной (а), спонтанной (б), вынужденной (в); Конфигурационная диаграмма - модель потенциальных кривых (г) [59]

Как правило, для создания люминофоров применяют РЗЭ, к ним относятся 17 элементов, а именно все лантаноиды, а также скандий и иттрий, широкое применение которых, в качестве допантов обусловлено их электронным строением. По мере увеличения заряда ядра происходит заполнение электронами глуболежащего $4f$ уровня, при этом наблюдается лантаноидное сжатие. Благодаря наличию у ионов полностью заполненных $5s^2$ - и $5p^6$ - оболочек, электроны, расположенные на $4f$ -орбиталях, экранируются от влияния внешнего кристаллического поля, что приводит к: а) - образованию узких линий, как в спектрах люминесценции, так и в спектрах поглощения, б) - строго фиксированному положению максимумов эмиссий и поглощения. Для описания электронных переходов зачастую используют схемы, представленные на рисунке 1.2а, б, в. Такая уровневая схема для лантаноидов была предложена Дике и носит его имя, приложение рисунок П1.

Другим вариантом описания процессов формирования люминесценции является модель потенциальных кривых. Данный метод описывает колебания для двухатомных молекул как колебания гармонического осциллятора и может быть применен для описания процессов внутри центра люминесценции. Потенциальная энергия гармонического осциллятора пропорциональна квадрату смещения от положения равновесия. Графически она может быть представлена в виде

зависимости потенциальной кривой от конфигурационной координаты, рисунок 1.2г. Переход электрона с основного в возбужденное состояние вызывает изменение сил взаимодействия между атомами, образующими осциллятор. Поэтому положения равновесия потенциальных кривых основного и возбужденного состояний центра люминесценции не совпадают. Как правило, ветви параболы возбужденного состояния более пологие. При рассмотрении электронных переходов в люминофорах с помощью модели потенциальных кривых применяют принцип Франка-Кондона [58]: электронные переходы в молекулах происходят настолько быстро ($\sim 10^{-15}$ с) по сравнению с колебательным движением ядер ($\sim 10^{-12}$ с), что за время этого перехода ни относительное положение ядер, ни их скорости практически не изменяются. По этой причине на конфигурационной диаграмме электронные переходы изображаются вертикальными стрелками.

Для создания люминофора с интенсивным свечением при выборе допанта следует учитывать стоксов сдвиг, то есть разницу энергий между максимумами полосы возбуждения и люминесценции, рисунок 1.2г [59]. Чем больше стоксов сдвиг, тем лучше свойства люминофора, так как уменьшается перекрытие между пиками поглощения и излучения. Как следствие, вещество становится прозрачным для собственного излучения, однако увеличиваются потери энергии на тепловые колебания [60].

1.4.2.1 Процессы переноса энергии. Концентрационное тушение

Для увеличения стоксова сдвига зачастую в оптически прозрачную матрицу вводят несколько активных центров различной природы. Возбуждение происходит за счет поглощения энергии электронными состояниями одного иона - донора, с последующим переносом энергии на другой - акцептор. В зависимости от дальнейшего применения соединения процессы миграции энергии могут влиять как негативно, например, в случае создания волоконных материалов на основе Er^{3+} , приводя к деградации волоконных усилителей, так и положительно, в

случае с лазерными источниками, содопированными парами ионов $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [61].

Обмен энергией между активными ионами может быть излучательным и безызлучательным. В первом случае в результате резонансного взаимодействия эмиссионный фотон первого иона поглощается вторым. Механизмы безызлучательного переноса основаны на двух типах взаимодействия - обменном и электростатическом, рисунок 1.3 [62] и во многом зависят от расстояния между активными центрами (R), которое может быть рассчитано как:

$$R = 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3}, \quad (1.8)$$

где V – объем элементарной ячейки;

N – число ионов допанта в сфере элементарной ячейки;

X_c – мольная концентрация активных центров [63, 64].

Расстояние, при котором вероятность переноса энергии равна вероятности спонтанной дезактивации донора, называется критическим (R_c).

Обменное взаимодействие является следствием принципа Паули, и заключается в передаче энергии за счет перекрытия волновых функций двух ионов [65]. Как следствие, наиболее эффективным данное взаимодействие будет, если атомы находятся на расстоянии близком размеру атомов, т.е. расстояние между активными центрами в таком случае должно составлять $\leq 3 \text{ \AA}$. Обменное взаимодействие реализуется при очень высоких концентрациях активных центров, в таком случае будут преобладать безызлучательные процессы переноса энергии. При значениях $R = 3\text{--}6 \text{ \AA}$ будет наблюдаться вклад электростатического взаимодействия. При дальнейшем увеличении расстояния между активными центрами обменное взаимодействие будет стремиться к нулю, при этом, согласно теории Декстера при $R \geq 25 \text{ \AA}$ электростатическое взаимодействие также будет не эффективным (для разрешенных переходов в кристаллических телах).

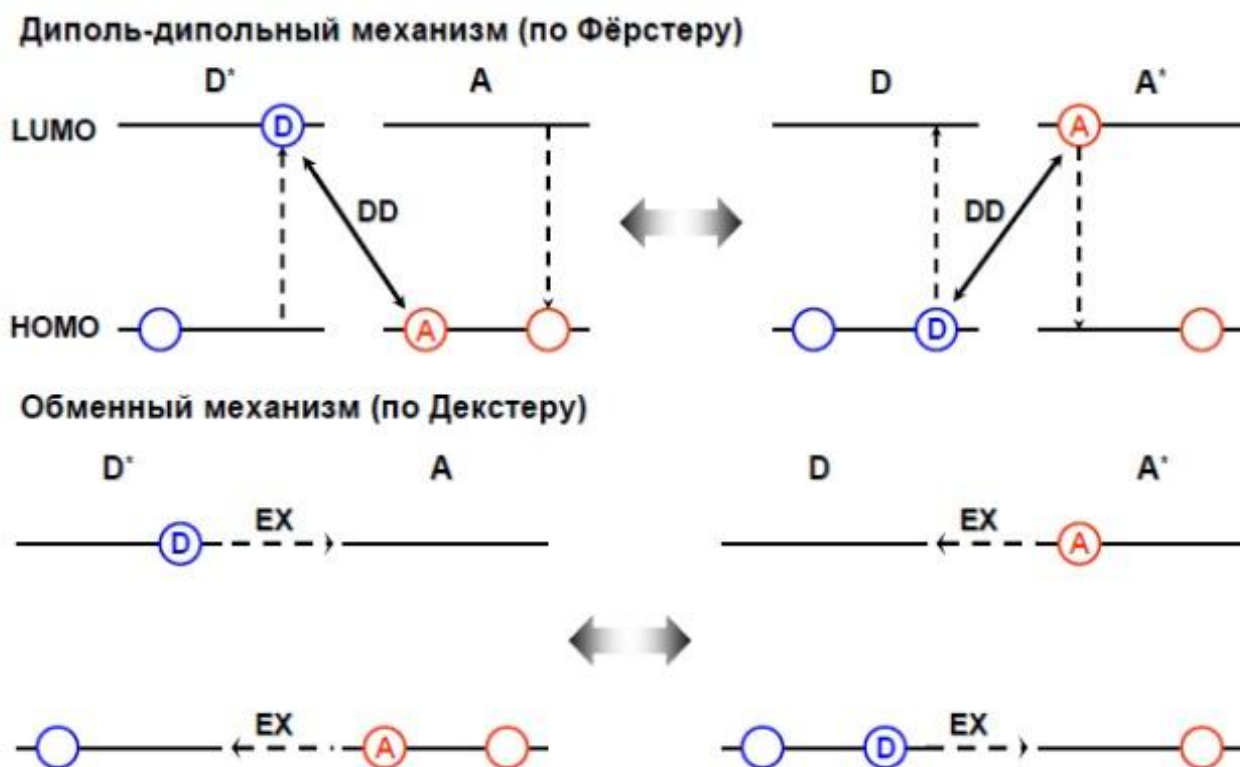


Рисунок 1.3 Схематическое представление диполь-дипольного (DD) и обменного (EX) взаимодействий

Перенос энергии за счет электростатического взаимодействия, в свою очередь, основан на изменении мультипольных моментов системы-излучателя. Вероятность переноса энергии (V') в таком случае, согласно теории Ферстера, может быть выражена через интеграл спектрального перекрытия эмиссии иона донора и поглощения иона акцептора в зависимости от E ($E = hc/\lambda$) [66]:

$$V' = \frac{3h^4 * c^4 Q_A}{4\pi * R^6 * n^4 * \tau_D} * \int \frac{f_D^{em}(E) * f_A^{abs}(E)}{E^4} dE, \quad (1.9)$$

где τ_D – время жизни донора в отсутствие акцептора;

h – постоянная Планка;

c – скорость света в вакууме, n – показатель преломления материала матрицы;

Q_A – интегральное сечение поглощения иона;

R – расстояние между донором и акцептором и в общем виде может быть записано как:

$$V = \frac{1}{\tau_D} * \left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \quad (1.10)$$

где R_0 – радиус Ферстера, расстояние, при котором вероятность передачи равна 50 %.

Декстер, обобщив теорию Ферстера, показал, что в общем виде степень второго множителя в выражении 1.10 можно записать как s – мультипольность взаимодействия, т.е. $s = 6$ в случае диполь-дипольного взаимодействия, $s = 8$ в случае диполь-квадрупольного, $s = 10$ в случае квадруполь-квадрупольного. Чем больше расстояние между активными центрами, тем меньше постоянная мультипольного взаимодействия. Необходимо отметить, что в системе могут одновременно протекать несколько типов взаимодействия, однако один из типов, как правило, преобладает.

Если перенос энергии в монодопированной системе осуществляется за счет электростатического взаимодействия, вследствие чего наблюдается концентрационное тушение, то его тип может быть определен из соотношения [67]:

$$\frac{I}{x} = k[(1 + \beta(x))^{\theta/3}]^{-1}, \quad (1.11)$$

где I/x – интенсивность эмиссии (I) при концентрации активатора (x);

k и β – постоянные;

θ – постоянная мультипольного взаимодействия, величина, которой соответствует s .

На практике для определения θ используют логарифмическую зависимость $\ln(I/x) = f[\ln(x)]$, которую аппроксимируют линейной функцией и по тангенсу угла наклона определяют величину $(\theta/3)$.

В случае взаимодействия активных центров различной природы для описания концентрационного тушения интенсивности люминесценции может быть применена формула [66, 68]:

$$\frac{I_0}{I_x} \propto X^{\frac{\theta}{3}}, \quad (1.12)$$

где I_0 и I_x – интенсивность эмиссионных линий донора при содержании акцептора 0 и x , соответственно;

X_c – суммарное содержание донора и акцептора.

Косвенным признаком протекания безызлучательной релаксации является сильная зависимость времени жизни возбужденного уровня донора от концентрации донора и акцептора.

Из формулы 1.8 видно, что повлиять на значение R и соответственно на вклады обменного и электростатического взаимодействий, можно варьируя концентрации активных центров. Таким образом, для создания люминофоров с эффективным свечением вследствие безызлучательного переноса энергии, крайне важно проводить концентрационные исследования и подбирать содержания допантов таким образом, чтобы обменное взаимодействие было минимальным, а электростатическое достаточно эффективным, но при этом не приводило к концентрационному тушению, вследствие преобладания безызлучательных процессов над излучательными. Ионы в паре донор-акцептор могут быть как различны, так и одинаковы по природе.

1.4.2.2 Процессы миграции. Время жизни возбужденных состояний

Процесс безызлучательного переноса энергии между донором и акцептором может осуществляться в одну стадию. Однако при высоком содержании допантов, может наблюдаться эффект миграции энергии в донорной подсистеме. При этом перенос будет происходить до тех пор, пока возбуждение не попадёт на ион-донор, с которого перенос энергии на акцептор наиболее вероятен.

В зависимости от эффективности миграции возбуждения в донорной системе можно выделить три случая: отсутствие миграции; ускоренная миграция и промежуточный случай [69]. В общем случае время жизни возбужденного состояния донора определяется: 1) временем собственного распада; 2) миграцией электронного возбуждения к акцепторам; 3) непосредственным взаимодействием с акцептором. Могут присутствовать только 1 вклад, 1 и 3, либо все три вклада. В

последнем случае сигнал люминесценции доноров, в том числе время жизни их возбужденных состояний, будет иметь сложный характер.

В случае классической каскадной люминесценции кривые затухания могут быть описаны экспонентой или суммой экспонент:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (1.13)$$

где $I(t)$ и I_0 интенсивности излучения линий, когда время равно t и 0 , соответственно;

τ – время жизни возбужденного состояния.

При безызлучательном переносе в отсутствии миграции (случай малых концентраций) и при девозбуждении донора только за счет собственного распада и прямого взаимодействия с акцептором время жизни люминесценции будет зависеть от механизма переноса энергии. Теоретический расчет времени жизни в отсутствии миграции рассматривался в ряде работ [66, 70, 71], наиболее распространенным являются методы Инокути-Хироямы [70], Йокото-Танимото и Бурнштейна (для процесса кросс-релаксации). Наилучшее описание экспериментальных данных было получено для двух последних моделей, однако для их применения необходим расчет микропараметров из спектров поперечного сечения [72-75]. Подобные спектры могут быть получены только для монокристаллов. Для мультипольных взаимодействий интенсивность люминесценции доноров как функция времени имеет вид:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau} - \alpha \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3/s}}, \quad (1.14)$$

где $\alpha = \frac{4}{3} \pi \Gamma (1 - 3/s) N_a R_0^3$

N_a – концентрация акцептора;

Γ – гамма функция;

R_0 – расстояние, на котором вероятность передачи от донора к акцептору равна вероятности собственного распада возбужденного состояния донора.

В случае обменного взаимодействия [70]:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau} - \beta q(jt)}, \quad (1.15)$$

где $q(z) = C_z \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-z)^m}{m!(m+1)^4};$

β и q – константы подобные α .

Согласно выражениям 1.14 и 1.15 затухание люминесценции доноров имеет не экспоненциальный вид, однако при некоторых значениях входящих параметров не экспоненциальность будет наблюдаться только в начале кривой затухания и далее описываться экспонентой.

Ускоренная миграция (случай высоких концентраций) приводит к установлению равновесия внутри донорной системы. В этом случае скорость распада возбужденных состояний донора будет определяться: 1) собственным распадом, 2) вероятностью конечного акта взаимодействия с акцептором 3) релаксацией самих акцепторов. При ускоренной миграции различия во временах передачи для всех донор-акцепторных пар системы усредняются. Затухание люминесценции доноров, в таком случае, будет носить экспоненциальный характер [76].

Когда скорость миграции возбуждения по донорам к акцептору сравнима с вероятностью собственного распада возбуждения доноров (промежуточный случай), механизм девозбуждения донорной системы более сложен. Функция затухания в таком случае получается в результате решения диффузионного уравнения и существенно зависит от его вида. Однако в некоторых случаях кривая затухания люминесценции может быть описана экспонентой с температурной зависимостью времени жизни, которая будет определяться влиянием температуры на соотношение заселенностей подуровней донора и акцептора.

Скорость миграции энергии может быть оценена как [77]:

$$W = \frac{1}{\tau_x} - \frac{1}{\tau_0}, \quad (1.16)$$

где τ_0 – время жизни возбужденного состояния изолированного иона донора;

τ_x – время жизни иона донора в присутствии ионов активатора.

1.4.2.3 Кросс-релаксация на примере ионов Tm^{3+}

Традиционно перенос энергии протекает в случае резонанса электронных переходов донора и акцептора. Как следствие, скорость переноса энергии будет иметь линейную зависимость от концентрации акцепторов [77]. Однако из работ [78, 79] известно, что также может происходить нерезонансный перенос энергии от одного иона донора одновременно на два иона и более, выступающих в роли кооперативного акцептора. Такой перенос энергии называется кооперативной кросс-релаксацией. Данный процесс хорошо известен для ряда соединений: монокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_3:\text{Er}$ [77], $\text{LiYF}_4:\text{Tm/No}$ [80], стеклов $75\text{TeO}_2:20\text{ZnO}:5\text{Na}_2\text{O}:\text{Tm/No}$ [81], порошков $\text{NaLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}:\text{Nd, Ho}$ [82].

Кросс-релаксация приводит к получению двух или более фотонов излучения на каждый поглощенный фотон, то есть в данном случае квантовый выход может быть больше единицы. Последнее имеет критическое значения для создания материалов с эффективной лазерной генерацией.

Эффективность кросс-релаксации будет зависеть от электронного строения донора, а также от кристаллического окружения. В случае, если энергия электронного перехода несколько выше передаваемой вследствие данного процесса, ее недостаток может нивелироваться за счет фононной энергии решетки. В результате взаимодействия ионов с решеткой интенсивность люминесценции может увеличиваться с ростом температуры.

В случае кросс-релаксации, вызванной диполь-дипольным взаимодействием, время жизни донора будет иметь квадратичную зависимость от концентрации, которая может быть описана функцией [83, 84]:

$$\tau = \frac{\tau_0}{(1 + (x / x_0)^2)}, \quad (1.17)$$

где x – концентрация донора;

x_0 – концентрация ионов донора, при которой время жизни возбужденного состояния уменьшается вдвое.

Одним из наиболее перспективных РЗЭ для создания материалов с интенсивным ИК излучением вследствие кросс-релаксации (КР) является Tm^{3+} ввиду особенностей его электронной структуры, рисунок 1.4. За счет наличия электронного состояния $^3\text{H}_4$ ионы Tm^{3+} могут быть возбуждены излучением коммерческого диода с длиной волны $\lambda = 808$ нм. Впоследствии могут протекать два параллельных процесса: а) внутрицентровая каскадная релаксация (красная стрелка) с формированием двух люминесцентных полос в ИК области (в диапазонах $\sim 1.3\text{--}1.6$ мкм и $1.6\text{--}2$ мкм), обусловленных последовательными переходами $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ и б) межцентровая кросс-релаксация (КР), приводящая к усилению линии в диапазоне $1.6\text{--}2$ мкм, так как переход $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ происходит одновременно с двух активных центров. Таким образом, ионы Tm^{3+} могут выступать как в роли донора, так и акцептора при возбуждении излучением с $\lambda = 808$ нм. Важно отметить, что диапазон свечения может быть расширен за счет дополнительного введения ионов Ho^{3+} . Введение ионов Dy^{3+} позволяет добиться эмиссии в более дальнем ИК диапазоне.

Можно ожидать интенсивной ИК люминесценции ионов Tm^{3+} в оливиновой матрице. Ввиду широкой эмиссионной линии ионов Tm^{3+} , такие составы могут быть использованы для генерации лазерного излучения ближнего ИК диапазона, а также в оптических линиях связи и коммуникациях в диапазоне 1.9 мкм; компонентах камуфляжа для понижения идентификации объектов при использовании приборов ночного видения 1-го и 2-го поколений. Эмиссионная линия, наблюдаемая на спектрах составов, содопированных ионами Tm/Ho , захватывает третье и четвертое окна прозрачности биологических тканей. Как следствие, такие материалы могут применяться для их визуализации [85]. Визуализации биологических тканей, а также объектов, находящихся в мутной среде, с помощью источников БИК излучения (ближнего ИК-излучения) является перспективным направлением. Это обусловлено меньшим релеевским рассеянием

больших длин волн и как следствием лучшим разрешением конечного изображения.

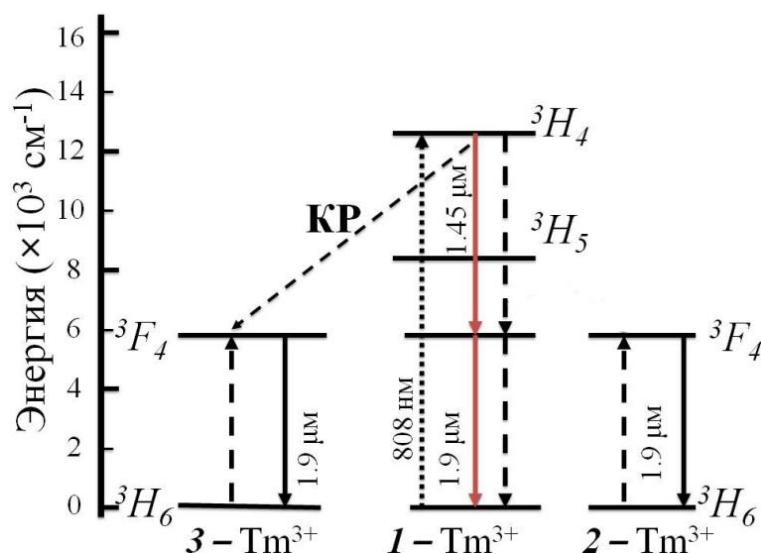


Рисунок 1.4 Участок схемы энергетических уровней иона Tm^{3+} и процесса кросс-релаксации [50]

1.4.2.4 Ап-конверсия на примере ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

При допировании ионами Tm^{3+} могут возникать некоторые внутренние пути потери энергии, в частности за счет ап-конверсионных процессов. Ап-конверсия - нелинейный процесс преобразования возбуждающего излучения с большей длиной волны в более коротковолновое, обусловленный суммированием энергии электронного возбуждения [86]. В результате свечения ап-конверсионных материалов происходит испускание фотонов с большей энергией, чем энергия фотонов возбуждающего излучения, то есть так называемый стоксов сдвиг не наблюдается, отсюда второе название данного явления - антистоксовая люминесценция (АСЛ).

Известно несколько механизмов формирования ап-конверсионной люминесценции, рисунок 1.5: а) последовательное поглощение, оно наблюдается в люминофорах допированных ионами Er^{3+} , Tm^{3+} , б, в) последовательная сенсibilизация, наблюдаемая при содопировании ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [59].

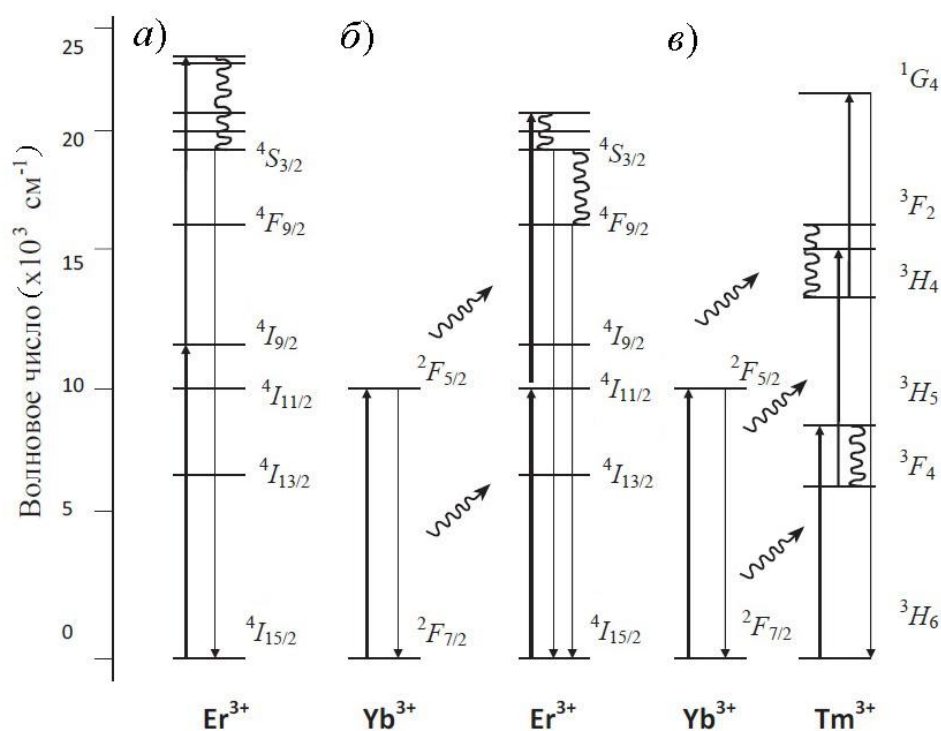


Рисунок 1.5 а) поглощение в возбужденном состоянии; б) преобразование ИК излучения с двумя резонансными передачами энергии; в) преобразование ИК излучения с тремя резонансными передачами энергии [59]

Механизм последовательного поглощения (рисунок 1.5а) заключается в поглощении первого низкоэнергетического кванта редкоземельным ионом (Er^{3+}) в основном состоянии с переходом в метастабильное возбужденное состояние ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Затем происходит поглощение второго фотона с переходом иона в вышележащее состояние ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$), с последующей безызлучательной релаксацией на уровень $^4S_{3/2}$ и испусканием более высокоэнергетического фотона ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Аналогичный процесс характерен и для иона Tm^{3+} , при возбуждении которого излучением с длиной волны $\lambda = 790\text{--}820 \text{ нм}$, после поглощения первого фотона будет происходить переход $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$, с последующей безызлучательной релаксацией $^3H_4 \rightarrow ^3H_5$. Второй фотон будет поглощаться метастабильным состоянием 3H_5 с последующим переходом в состояние 1G_4 . Девозбуждение из состояния 1G_4 может происходить на три энергетических уровня 3H_5 , 3F_4 и 3H_6 с

формированием трех эмиссионных полос с длинами волн ~ 790 , 650 и 480 нм, соответственно [87].

Механизм последовательной сенсibilизации отличается лишь тем, что кванты возбуждающего излучения поглощаются сенсibilизатором (Yb^{3+}), а энергия резонансно передается активатору Er^{3+} или Tm^{3+} , рисунок 1.5б. В первом случае, после двух стадий поглощения фотонов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ происходит фононная релаксация, приводящая к излучательным переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , которые формируют АСЛ в видимом диапазоне спектра. Ионы Tm^{3+} и Er^{3+} могут поглощать до трех фотонов ИК-излучения, рисунок 1.5в.

Введение иона сенсibilизатора Yb^{3+} в люминофоры обусловлено его большим коэффициентом поглощения, что в свою очередь вызвано его большим сечением поглощения, которое при $\lambda = 980$ нм составляет 1.2×10^{-20} см², для сравнения сечение Er^{3+} при той же длине волны 1.7×10^{-21} см² [88]. Однако при больших содержаниях сенсibilизатора из-за обратной передачи энергии ионам иттербия, наблюдается сильное снижение интенсивности АСЛ. Оптимальное количество ионов активатора напрямую зависит от мощности накачки. При высоких концентрациях энергия распределяется между большим количеством ионов, как следствие, насыщение наступает позже. Обратная ситуация будет наблюдаться для низкой плотности накачки, более выгодными окажутся меньшие содержания допантов. Однако слишком низкие концентрации приводят к доминированию последовательного механизма АСЛ, что негативно сказывается на эффективности.

Во всех описанных случаях, необходимым условием ап-конверсионных процессов является достаточное время жизни промежуточного состояния, так как в противном случае будет происходить излучение с этого состояния. Поскольку люминесценция РЗЭ происходит в результате запрещенных по правилу Лапорта оптических переходов внутри 4f-оболочки, а кристаллическое поле отчасти снимает данный запрет, и сила осциллятора для таких переходов оказывается

равной $F = 10^{-6} - 10^{-5}$, то радиационное время жизни будет иметь порядок миллисекунд.

Интенсивность излучения ап-конверсии и мощность возбуждения P подчиняется соотношению [89]:

$$I(P) \propto P^n, \quad (1.18)$$

где n – число фотонов, которые необходимо поглотить для преобразования в один фотон.

В случае ап-конверсионного свечения n будет больше единицы.

Таким образом, наличие и положение спектральных полос АСЛ определяется типом иона примеси. Интенсивность линий определяется соотношением концентраций допантов и мощностью накачки. Для ап-конверсионных люминофоров, допированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , характерно наличие линий в зеленом (510–570 нм) и красном (660 нм) диапазонах спектра, обусловленных переходами иона Er^{3+} $^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, соответственно. Также возможно возникновение эмиссионных полос в синей части спектра при 450, 470, 495 нм, вследствие переходов $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, вызванных поглощением трех фотонов [90, 91]. Также при высоких плотностях мощности накачки и высоких концентрациях иттербия может наблюдаться пик люминесценции при 410 нм, соответствующий 4-х фотонному процессу, рисунок 1.6 [92]. Поскольку интенсивность линии определяется вероятностью перехода, а в случае АСЛ временами жизни метастабильных состояний, то с увеличением числа поглощенных фотонов уменьшается интенсивность свечения. Иными словами, низкая вероятность переходов с участием 4-х фотонов приводит к низкой интенсивности связанных с ними эмиссионных линий.

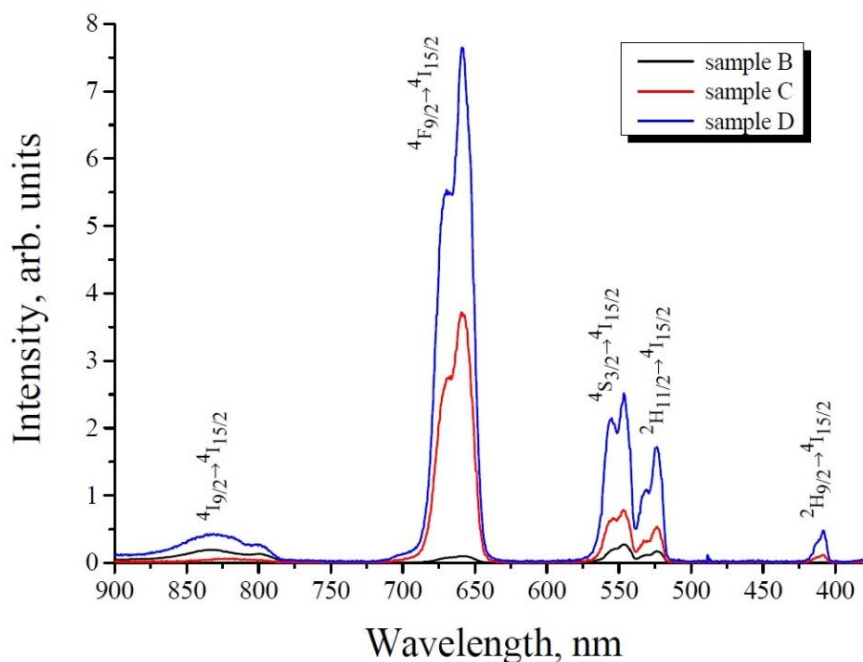


Рисунок 1.6 Спектр ап-конверсионной люминесценции пленок $\text{BaTiO}_3:\text{Er}$ (образец В) и $\text{BaTiO}_3:(\text{Er}, \text{Yb})$ (образцов С и D, полученных различными методами) при возбуждении излучением с $\lambda = 980$ нм [92]

Важно отметить, что при создании эффективных АСЛ люминофоров важным требованием к матрице является низкая фононная энергия, которая оказывает значительное влияние на интенсивность люминесценции [93]. Большая энергия фононов приводит к многофононной релаксации между близко расположенными энергетическими уровнями и снижению эффективности ап-конверсионного процесса. В матрицах с низкой энергией фононов вероятность безызлучательных переходов мала по сравнению с вероятностью испускания кванта света и девозбуждением, что позволяет добиться интенсивного свечения.

Ап-конверсионные материалы, содержащие ионы Er^{3+} , Yb^{3+} , могут применяться в различных областях, например для биомедицины [94-96] и инженерии, например, в качестве компонентов дисплеев [97], лазеров [98], бесконтактных термометров [97, 99]. Для любого из описанных применений крайне важным параметром является температурная устойчивость люминесценции.

1.4.2.5 Влияние температуры на люминесцентные свойства

Как было указано в начале раздела 1.4.2, интенсивность люминесценции определяется положениями потенциальных кривых основного и возбужденного состояний. Увеличение температуры приводит к смещению конфигурационной координаты вправо по оси абсцисс. Таким образом, конфигурации возбужденного и основного состояния сближаются, и в случае достаточной величины колебательной энергии безызлучательный переход в основное состояние становится более вероятным. Последнее неизбежно приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Однако, с ростом температуры может также наблюдаться небольшое увеличение интенсивности свечения за счет фононной подкачки и увеличения населенности вышележащих уровней. Иными словами, для создания люминофоров с высокой температурной устойчивостью необходимо использовать низкофононные матрицы и допанты с достаточным стоксовым сдвигом.

Примечательно, что некоторые $4f$ переходы ионов РЗЭ являются термочувствительными. Изменение интенсивности люминесценции в соответствующих диапазонах длин волн лежит в основе бесконтактного измерения температуры макро- и микрообъектов. Данный метод был впервые реализован Н. Berthou и С.К. Jorgensen в 1990 г [100]. Известны примеры использования люминофоров, содопированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, в качестве оптических компонент бесконтактных термометров [101].

Работа подобных датчиков основана на измерении отношения интенсивности флуоресценции (fluorescence intensity ratio, *FIR*) двух линий при 530 и 560 нм, вызванных переходами с термически связанных состояний $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ ионов Er^{3+} . Увеличение температуры приводит к росту населенности вышележащего уровня $^2H_{11/2}$ за счет безызлучательного перехода с состояния $^4S_{3/2}$, что влияет на интенсивность соответствующей линии и приводит к изменению *FIR*. Таким образом, соотношения линий не зависят от флуктуаций интенсивности, и будет определяться только отношением населенностей данных

уровней. Согласно литературным данным, температурная зависимость *FIR* может быть описана как [102, 103]:

$$FIR = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right), \quad (1.19)$$

где A – предэкспоненциальный множитель;

ΔE – энергетический зазор между двумя уровнями, eV;

k_b – константа Больцмана;

T – температура, K.

Для оценки характеристик оптических матриц, используемых в качестве компонентов в бесконтактных термометрах, применяются относительная (S_r) и абсолютная (S_a) температурные чувствительности, которые могут быть рассчитаны как:

$$S_a = \frac{dFIR}{dT} = A \frac{\Delta E}{k_b T^2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_b T}\right), \quad (1.20)$$

$$S_r = \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT} = \frac{\Delta E}{k_b T^2}. \quad (1.21)$$

Абсолютная температурная чувствительность S_a показывает относительное изменение отношения *FIR* при изменении температуры на один градус. Значение абсолютной чувствительности является дифференциалом функции *FIR*, для которой T является аргументом. Основным, широко используемым, критерием термометрических материалов является S_r , так как данный параметр не зависит от природы чувствительного вещества. Согласно литературным данным, значения относительной чувствительности люминофоров, содопированных Yb^{3+}/Er^{3+} , а именно $Y_2O_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $YF_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $CaO-Y_2O_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $Y_2O_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$ колеблются в диапазоне значений $S_r = 0.59-1.3 \text{ \%} \times K^{-1}$ [104].

Отметим, что оптимальное значение ΔE должно составлять 200–2000 cm^{-1} . Это гарантирует, что уровни спектрально разделены и не слишком удалены друг от друга, что позволяет избежать очень малой населенности на верхнем уровне [102, 103, 105]. Однако жесткие рамки величины ΔE накладывают ограничения на величину относительной чувствительности при *FIR*-термометрии [106, 107]. В

частности, при $T = 300 \text{ K}$ и $\Delta E = 1750 \text{ см}^{-1}$ относительная чувствительность не превышает $2.8 \% \times \text{K}^{-1}$ и постепенно уменьшается с ростом температуры [103].

Одна из стратегий решения этой проблемы – введение в матрицу дополнительных люминесцирующих ионов и определение соотношения интенсивностей для полос, люминесцентных центров с различным тепловым откликом. Поскольку ΔE в таком случае не имеет физического смысла, температурная зависимость *FIR* может быть описана функцией:

$$FIR = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right), \quad (1.22)$$

где B – константа.

На основании полученных значений абсолютная чувствительность может быть определена как модуль дифференциала функции *FIR*. Согласно литературным данным, относительная чувствительность для подобных материалов может достигать значения $5.3 \% \times \text{K}^{-1}$ [108]. Примером такой пары активаторов могут служить ионы Bi^{3+} и $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$. Трехвалентный висмут обладает электронной конфигурацией $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ с основным состоянием 1S_0 и возбужденными состояниями - триплетным $^3P_{0,3}$ и синглетным 1P_1 . Поскольку внешние $6s$ и $6p$ орбитали чувствительны к окружающей кристаллической среде, люминофоры, легированные Bi^{3+} [109], демонстрируют излучение от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного диапазона в различных матрицах и применяются в качестве сенсibilизатора для ионов Eu^{3+} , Mn^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} и т.д. Люминофоры $\text{La}_2\text{MgSnO}_6:\text{Bi}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$ [110], $\text{La}_2\text{MgGeO}_6:\text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ [111], $\text{Ca}_2\text{YZr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ [112] содопированных данными ионами демонстрируют высокие значения температурных чувствительностей.

1.4.2.6 Люминесценция ионов Bi^{3+} . Послесвечение

Несмотря на обилие оптических материалов на основе висмута, их люминесцентное поведение и послесвечение до сих пор не до конца ясны. Диаграмма энергетических уровней Bi^{3+} состоит из основного состояния 1S_0 и возбужденных состояний 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 , переходы в которые и из которых

вызывают поглощение или излучение. Поглощение, связанное с разрешенным по спину переходом $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$, обычно наблюдается в дальней ультрафиолетовой области и редко используется для возбуждения люминесцирующего материала. Поглощение, вызванное спин-запрещенным переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$, является малоинтенсивным. Только последний, переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, подходит для эффективного возбуждения, так как является разрешенным по полному моменту и имеет достаточную силу осциллятора [113].

Следует отметить, ионы Bi^{3+} имеют электронную конфигурацию основного состояния s^2 типа, которое под воздействием электромагнитных волн может преобразовываться в конфигурацию s^1p^1 с образованием направленной полярной связи. В случае кристаллических полей октаэдрической симметрии отсутствует смешивание орбиталей аниона s и p -типа, то есть сохраняется неподеленная электронная пара s^2 -характера [114, 115]. Для кристаллических полей более низкой симметрии это ограничение снимается. Как следствие, для подобных люминофоров характерно проявление эффекта Яна-Теллера, влияние которого на люминесценцию проявляется в следующих особенностях. Для состояния 3P_1 иона Bi^{3+} при взаимодействии с колебательными модами возможно возникновение тетрагонального (T_t) и тригонального (X) локальных искажений, приводящих к возникновению в спектре двух соответствующих полос люминесценции (A_T и A_X) [116]. Последнее связано с особенностями поверхности потенциальной энергии возбужденного 3P_1 -уровня s^2 -иона. Интенсивность люминесценции A_T и A_X будет зависеть от температуры, с ростом которой будет наблюдаться рост A_X компоненты. Стоит отметить, что, кроме температурной зависимости, люминесцентные свойства s^2 -ионов также зависят и от внутреннего давления (сжатия или растяжения) в кристаллах [117-119]. В случае сжатия (низкое внутреннее давление) в кристаллах доминирует A_X линия люминесценции, а растяжение (высокое внутреннее давление) способствует A_T люминесценции. Таким образом, в случае проявления эффекта Яна-Теллера спектры эмиссии могут содержать дополнительные составляющие, вызывающие асимметрию линий.

Сложность механизма люминесценции иона Bi^{3+} связана также с влиянием координационного окружения на положение его возбужденных состояний относительно полосы проводимости матрицы. Основные их типы были описаны в работе Р. Boutinaud [113]. Согласно работе [53], при допировании матрицы NaYGeO_4 ионами висмута электронные состояния расположены в соответствии с рисунком 1.7.

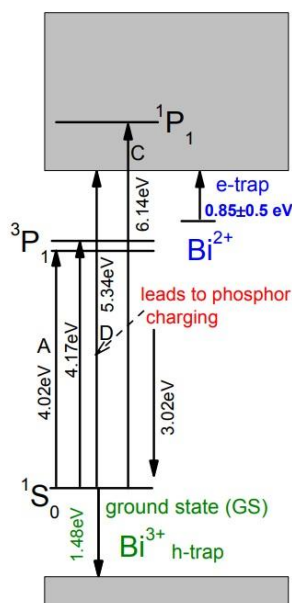


Рисунок 1.7 Диаграммы энергии связи в вакууме NaYGeO_4 с электронными состояниями ионов Bi^{3+} и Bi^{2+} . Стрелками указаны экспериментально наблюдаемые переходы [53]

Дополнительные трудности вносит наличие у висмута нескольких устойчивых степеней окисления 2+, 3+ и 4+, что может приводить к образованию дефектов. По мнению Р. Dorenbos, в люминофорах, допированных ионами Bi^{3+} , существует два типа дефектов: мелкие ловушки ($< \sim 0.7$ эВ), способствующие термостимулированному послесвечению при комнатной температуре, и глубокие ловушки ($> \sim 1$ эВ), необходимые для предотвращения потерь энергии при тепловом затухании при комнатной температуре и отвечающие за хранение данных [53]. Глубина ловушек в запрещенной зоне также сильно зависит от атомного окружения ионов висмута [120]. Таким образом, за счет рекомбинации дефектов и дополнительной подкачки состояния 3P_1 , в данных материалах может наблюдаться длительное послесвечение.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

На основе проведенного анализа литературных данных, выявлена возможность создания высокоэффективных оптических материалов с островным мотивом строения на основе ортогрупп $[TO_4]^{4-}$ ($T = Si^{4+}, Ge^{4+}$). Низкая фононная энергия и широкая запрещенная зона обеспечивают прозрачность матриц для электромагнитного излучения; наличие мостиковых типов химических связей позволяет обеспечить оптимальное расстояние между активными центрами для безызлучательного переноса энергии и, тем самым, уменьшить эффекты тушения. Наиболее изученными являются ортосиликаты, в то время как данные для ортогерманатов, встречаются довольно редко. На сегодняшний день известны и описаны кристаллическое строение и свойства лишь некоторых ортогерманатов, одним из которых является $NaYGeO_4$.

В монокристаллическом виде германат $NaYGeO_4$ был впервые получен в 1986 году группой отечественных исследователей в составе: А.П. Дудки, А.А. Каминского и В.И. Симонова [6]. Однако дальнейшие исследования физико-химических свойств натриевых ортогерманатов были проведены уже в 20-х годах 21 века и в основном для матриц, в состав которых входили РЗЭ с разветвленной структурой электронных уровней, в частности $NaREGeO_4$, $RE=Gd, Eu, Sm$. Наличие дополнительных электронных состояний является возможным фактором энергетических потерь при возбуждении электромагнитным излучением, что приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Таким образом, наиболее перспективной является именно иттриевая матрица, так как из-за своего электронного строения ионы Y^{3+} в диапазоне энергий до 6 эВ не поглощают электромагнитное излучение. Ввиду близкого радиуса и заряда ионы иттрия эквиваленты ионам лантаноидов и, как следствие, могут ими замещаться в широком диапазоне концентраций. Изменение типа и содержания РЗЭ позволяют создать материалы с возможностью вариации оптических характеристик на основе матрицы $NaYGeO_4$.

Важно отметить, что при формировании люминесценции значимую роль играет концентрация допантов, которая определяет механизм переноса энергии.

Таким образом, при создании эффективных люминофоров проведение концентрационных исследований является необходимым этапом.

Не менее интересной задачей является оптимизация метода синтеза NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и изучение его влияния на люминесцентные свойства. Наиболее распространенные способы синтеза (твердофазный и цитратно-нитратный) подразумевают длительный отжиг промежуточных продуктов реакции, что может приводить к оплавлению зерен порошка и неравномерному распределению активных центров в объеме порошка. Применение микроволнового метода спекания может позволить избежать указанных негативных последствий.

Настоящая работа направлена на разработку на основе германатов со структурой оливина новых люминесцентных оптических сред, активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Модифицировать прекурсорный метод синтеза индивидуальных соединений NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$); синтезировать твердофазным методом индивидуальные соединения NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердые растворы изовалентного замещения $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$. Оценить влияние методов синтеза и отжига на морфологические и спектрально-люминесцентные свойства материалов.

2. Провести аттестацию продуктов синтеза методом рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии.

3. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Tm}, \text{Tm/Ho}, \text{Tm/Dy}$) в ИК диапазоне; оценить области и возможности их практического применения.

4. Исследовать спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$) в УФ и видимом диапазонах длин волн; дать оценку возможности их использования в качестве чувствительных элементов в бесконтактной термометрии.

5. Установить на основе спектрально-люминесцентных исследований механизмы взаимодействия между активными оптическими центрами, ответственными за формирование люминесценции в новых люминофорах на основе германат-оливина NaYGeO_4 .

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

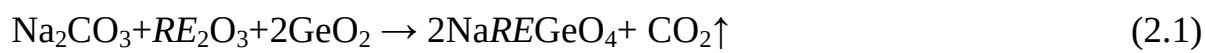
2.1 Характеристика исходных реактивов, методики синтеза

Синтез NaREGeO_4 . Ортогерманаты и их твердые растворы с замещением Y на Me синтезировали твердофазным и прекурсорным методами. В качестве исходных реактивов использовали Na_2CO_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , GeO_2 , оксиды Me, азотную кислоту, водный раствор аммиака. Все оксиды и карбонат натрия предварительно отжигались не менее 5 часов при $T = 923 \text{ K}$.

На начальном этапе отработки методики получения ортогерманатов отжиг шихт проводился как в виде порошка, так и в виде таблетки. Экспериментальный опыт показал, что в последнем случае, вероятность получения чистой фазы была значительно выше, поэтому для большинства образцов применяли спекание в таблетке.

Характеристики исходных веществ приведены в таблице 2.1. Промежуточные продукты синтеза перетирали со спиртом, после чего прессовали под давлением 90 бар. Отжиг проводили под воздействием СВЧ излучения или температуры в атмосфере воздуха/аргона для чего были использованы печи: микроволновая СВЧ-ЛАБОРАНТ (Урал Гефест, РФ), муфельная с атмосферой воздуха (SNOL, Литва) и муфельная с атмосферой аргона ПТК-1.4-40 (Теплоприбор, РФ). Различные типы печей были использованы для оценки влияния метода отжига на люминесцентные свойства ортогерманатов.

Количество реагентов определяли, исходя из химической реакции:



Все навески были взяты на аналитических весах Сартосм (РФ) с точностью $\pm 0.0001 \text{ г}$. Масса исходных компонентов рассчитывалась, исходя из массы конечного продукта (в расчете на 1 г) из соотношения (2.1):

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{np}}{n_{np} M_{np}}, \quad (2.1)$$

где m_x – масса навески компонента x, г;

$m_{\text{пр}}$ – масса конечного продукта, г;

$M_{\text{пр}}$ – молекулярная масса конечного продукта, г/моль;

M_x – молекулярная масса компонента x , г/моль;

$n_{\text{пр}}$, n_x – число молей конечного продукта и компонента x в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида, соответственно.

Для всех составов Na_2CO_3 был взят с избытком 7 % от стехиометрического количества.

Таблица 2.1 Характеристики исходных веществ

Название вещества	Формула	Квалификация	Производитель
оксид иттрия	Y_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид гадолиния	Gd_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид тулия	Tm_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид гольмия	Ho_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид диспрозия	Dy_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид иттербия	Yb_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид эрбия	Er_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид европия	Eu_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид самария	Sm_2O_3	о.с.ч.	ООО "Ланхит"
оксид висмута	Bi_2O_3	о.с.ч.	АО "Реахим"
карбонат натрия	Na_2CO_3	о.с.ч.	АО "Реахим"
оксид германия (водорастворимый)	GeO_2	х.ч.	АО "Германий"
лимонная кислота	$(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3$ $\times 2\text{H}_2\text{O}$	х.ч.	ООО "Ормет"
водный раствор аммиака	NH_4OH	о.с.ч.	АО "Реахим"
азотная кислота	HNO_3	о.с.ч.	АО "Реахим"

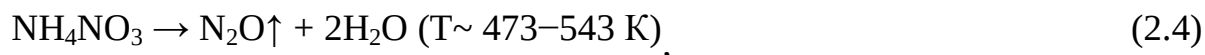
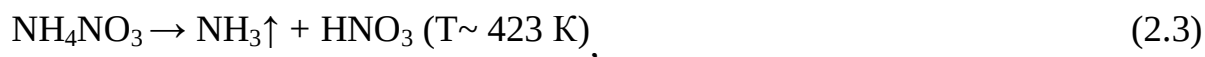
2.1.1 Твердофазный метод синтеза ортогерманатов

Образцы составов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.04$) были синтезированы по стандартной керамической технологии. Исходные реактивы Y_2O_3 , Tm_2O_3 , GeO_2 были взяты в стехиометрических количествах, а Na_2CO_3 с 7 % избытком, после чего навески смешивали и тщательно перетирали с последующим прессованием. Полученные таблетки ступенчато отжигали при температурах 923, 1023, 1123 и 1423 К с промежуточным перетиранием и прессованием.

2.1.2 Прекурсорный метод синтеза ортогерманатов

Образцы составов NaGdGeO_4 , $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.2$), $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.03$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.055$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$); $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$); $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.05$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.15$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.20$) были получены прекурсорным методом, основанным на реакции комплексообразования с лимонной кислотой.

Смесь навесок оксидов RE и/или Bi^{3+} (в соответствии с составом), а также Na_2CO_3 растворяли в разбавленной азотной кислоте (HNO_3 6 М). Оксид GeO_2 растворяли отдельно в водном растворе аммиака (NH_4OH 0.5 М). Полученные растворы смешивали, тщательно перемешивали, после чего в качестве комплексообразователя добавляли лимонную кислоту $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Конечный раствор выпаривали до образования осадка. Появление бурого газа на завершающей стадии свидетельствовало о разложении азотной кислоты и нитрата аммония:



Полученный осадок помещали в печь и ступенчато отжигали при 923, 1023 и 1073 К в течении 5 часов для удаления органических примесей. Дальнейшая

кристаллизация образцов проводилась при различных условиях, представленных в таблице 2.2. В случаях ступенчатого отжига проводилось промежуточное перетиравание полученных фаз.

Таблица 2.2. Условия отжига исследуемых образцов

Условия отжига	Форма образца	Температура T , К	Время t , ч.
NaGdGeO₄			
муфельная печь (МП)	порошок	1173, 1323, 1373	10, 25, 5
муфельная печь (MT)	таблетка	1173, 1323, 1373	10, 25, 5
СВЧ печь (СП)	порошок	1173	3
СВЧ печь (СТ)	таблетка	1173	3
NaYGeO₄			
муфельная печь	таблетка	1173, 1273, 1323	20, 20, 5
NaY _{1-x} Tm _x GeO ₄ ($x = 0.0-0.2$), NaY _{0.85} Tm _{0.15-x} Ho _x GeO ₄ ($x = 0.005-0.03$), NaY _{0.85-x} Tm _{0.15} Ho _x GeO ₄ ($x = 0.0-0.055$), NaY _{0.85-x} Tm _{0.15} Dy _x GeO ₄ ($x = 0.002-0.1$)			
муфельная печь (после ЖФ)	таблетка	1173, 1273, 1323	20, 20, 5
NaY _{1-x} Tm _x GeO ₄ ($x = 0.005-0.04$)			
муфельная печь (после ТФ)	таблетка	973, 1073, 1173, 1273, 1473	20 при каждой Т
NaYb _{1-x} Er _x GeO ₄ ($x = 0.0-0.35$), NaY _{1-x} Yb _{3x/4} Er _{x/4} GeO ₄ ($x = 0.0-0.6$)			
СВЧ печь	таблетка	1073, 1123	2
NaY _{1-x} Bi _x GeO ₄ ($x = 0.0-0.05$), NaY _{0.975-x} Bi _{0.025} Eu _x GeO ₄ ($x = 0.025-0.15$), NaY _{0.975-x} Bi _{0.025} Sm _x GeO ₄ ($x = 0.025-0.20$)			
СВЧ печь	таблетка	1123	2
NaY _{0.975} Bi _{0.025} GeO ₄ , NaY _{0.875} Bi _{0.025} Eu _{0.1} GeO ₄			
СВЧ печь (С)	таблетка	1123	3
муфельная печь (М)	таблетка	1173, 1323, 1373	10, 20, 5
муфельная печь с атмосферой аргона (МА)	таблетка	1273	20

2.2 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и структура полученных соединений определялись методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра STADI-P (STOE, Германия), оснащенного сцинтилляционным детектором. Съемка велась одним из наиболее распространенных вариантов метода РФА – геометрии Брэгга-Брентано, рисунок 2.1.

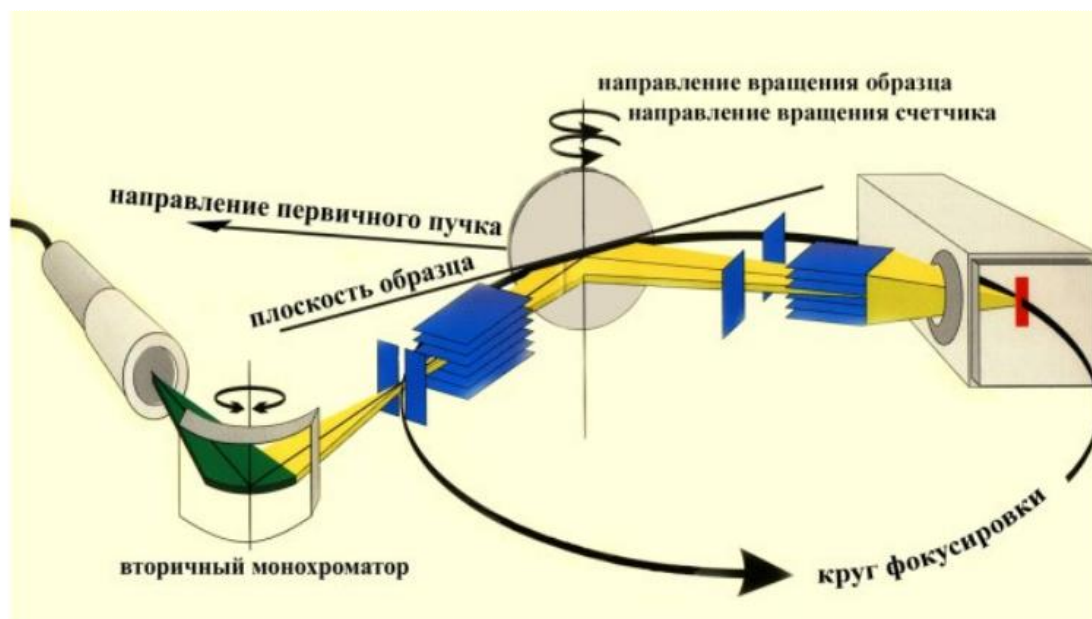


Рисунок 2.1 Геометрия Брэгга-Брентано

Из данной схемы видно, что образец поворачивается на угол θ , а детектор на 2θ . В схеме используется вторичный монокроматор перед детектором. Таким образом, эффективно удаляется флуоресцентное излучение, и в целом уровень фона становится незначительным. Вторичный монокроматор не удаляет вклад $K_{\alpha 2}$, и пики расщепляются при более высоких углах 2θ . Геометрия Брэгга-Брентано используется при работе с средне и сильно поглощающими образцами. Низкое поглощение образца позволяет первичному лучу проникать в образец, вызывая расширение профиля и смещение пиков.

Съемка проводилась на медном излучении $\text{Cu } K\alpha$ в интервале углов 5° – 70° с шагом 0.02° . В качестве внутреннего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Уточнение параметров решетки проводили методом Ритвельда [121] с

применением программы PowderCell 2.4 [11]. Рентгенограммы полученных образцов полностью соответствуют данным для NaYGeO_4 из базы PDF2 (ICDD), Card № 01-088-1177. Для полнопрофильного уточнения в качестве исходной модели использовали данные [6]. Профиль дифрактограмм описывали функцией Псевдо-Войта:

$$I(2\theta) = x * L(2\theta) + (1-x) * G(2\theta), \quad (2.2)$$

где G и L - Функции Гаусса и Лоренца, соответственно.

Зависимость ширины пика от угла дифракции была описана соотношением:

$$(FWHM)^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.3)$$

где FWHM – полная ширина линии на полувысоте.

В качестве критериев расшифровки использовали факторы сходимости: R_{wp} , R_p , $R(F^2)$ и χ^2 , величины которых должны быть минимальными на окончательном этапе уточнения структуры и параметров решетки [122].

Все структурные исследования были проведены в центре коллективного пользования по рентгеноструктурному анализу в Институте химии твердого тела УрО РАН.¹

¹Измерения проведены к.х.н. А.П. Тютюнником и А.Ю. Чуфаровым (ИХТТ УрО РАН)

2.3 Сканирующая электронная микроскопия

Морфология поверхности порошкообразных образцов исследована на растровом электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6390 LA. Данный прибор может формировать контрастное изображение за счет вторичных и отраженных электронов, что соответствует режимам SEI и BEC в программном пакете SEM control program, Version 8.29 [123]. Дополнительно, для определения фазового состава образцов, а также для контроля за распределением ионов допантов в объеме порошка применялось характеристическое рентгеновское излучение. Для этих целей использовалась энергодисперсионная приставка JEOL JED 2300, изменение рабочих параметров которой и анализ полученных данных осуществляется с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7 [124]. Определение функции распределения частиц по размерам проводили методом дисперсионного анализа микрофотографий более 300 частиц [125]. Полученные данные описывали распределением логнормал.

2.4 Адсорбционный метод определения удельной поверхности

Для расчета удельной поверхности образцов применялся статический волюмометрический метод. Изотермы адсорбции были получены на установке Gemini (VII 2390 V1.03), США. Описание полученных зависимостей проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), в основе которого лежит теория полимолекулярной адсорбции [126]. Расчет удельной поверхности проводили согласно уравнению:

$$S_{уд} = A_{\infty} \times N_A \times \omega, \quad (2.4)$$

где A_{∞} – масса адсорбата, составляющего монослой;

N_A – число Авогадро;

ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

Согласно методу БЭТ A_{∞} может быть рассчитана из изотермы адсорбции согласно уравнению:

$$\frac{1}{A(1 - \frac{p}{p_s})} = \frac{C-1}{A_{\infty}C} + \frac{1}{A_{\infty}C} * \frac{p_s}{p}, \quad (2.5)$$

где A – масса газа, адсорбированного при относительном давлении $\frac{p_s}{p}$;

C – постоянная БЭТ [127].

2.5 Методики измерения оптических свойств

2.5.1 Методика регистрации спектров диффузного отражения и определения ширины запрещенной зоны

Спектры диффузного отражения были получены с помощью спектрофотометра UV-3600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенного приставкой ISR-3100 с интегрирующей сферой. Данный прибор основан на двухлучевой фотометрической схеме и оснащен дейтериевой (с излучением в УФ и видимой областях длин волн) и галогеновой (с излучением видимой и ближней ИК областях длин волн) лампами. Регистрация спектров проводилась с помощью двух детекторов с внешним подключением: фотоэлектронного умножителя ФЭУ типа R928 – в ультрафиолетовой и видимой области длин волн и PbS фотосопротивления – в ближнем ИК диапазоне. Для управления параметрами прибора использовался программный пакет UVProbe. В качестве стандарта белого цвета использовался BaSO₄, который был предварительно отожжен для удаления адсорбированной влаги во избежание появления соответствующих линий поглощения в ИК диапазоне длин волн. Затем его впрессовывали в углублении кюветы при помощи отшлифованного стеклянного цилиндра таким образом, чтобы уровень образца сравнения совпадал с краями кюветы. Таким же образом прессовали пробы, предварительно смешанные с образцом сравнения.

Для расчета ширины запрещенной зоны E_g использовался метод, разработанный Р. Kubelka и F. Z. Munk–Aussig [128]. Функция Кубелки–Мунка может быть определена как:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}, \quad (2.6)$$

где R_∞ – диффузное отражение от бесконечно тонкого образца, равное $R_{\text{образца}} / R_{\text{BaSO}_4}$;

K – коэффициент поглощения образца;

S – коэффициент рассеяния образца.

Как видно из уравнения 2.6, диффузное отражение образца зависит только от отношения коэффициента поглощения и коэффициента рассеяния. Связь между $F(R_\infty)$ и E_g описывается уравнением (2.7):

$$C_1(h\nu - E_{gap}) = [F(R_\infty) * h\nu]^n, \quad (2.7)$$

где $h\nu$ – энергия фотона;

C_1 – константа;

n – константа, связанная с различными типами электронных переходов ($n = 1/2$ для прямых разрешенных, $n = 2$ для косвенных разрешенных, $n = 3/2$ для прямых запрещенных и $n = 3$ для косвенных запрещенных переходов).

Согласно результатам DFT–расчетов, проведенных для $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ в [130], соединение оказалось полупроводником с прямым разрешенным переходом. По этой причине было использовано значение $n = 1/2$. Значение E_g для недопированной матрицы NaYGeO_4 на основе квантохимических расчетов составило 3.75 эВ [129-130]².

Для экспериментального определения ширины запрещенной зоны был построен график функции $[F(R_\infty)h\nu]^n$ от $h\nu$, линейный участок которого экстраполировали на ось абсцисс. Точка пересечения является экспериментальным значением E_g .

2.5.2 Методика регистрации фотолюминесцентных спектров в УФ и видимом диапазонах длин волн

При съемке спектров возбуждения и люминесценции образцов NaGdGeO_4 в области 200–800 нм в качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу Hamamatsu L-4279, два монохроматора МДР-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия) с дифракционными решетками 1200 штр./мм, блок счета импульсов БСИ (ЛОМО-Фотоника, Россия) и ФЭУ R2949 (Hamamatsu).

Оптические свойства образцов серий $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.05$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.15$), в том числе послесвечение, исследовались с

² Расчеты проведены к.х.н. А.Н. Еняшиным (ИХТТ УрО РАН)

использованием спектрофлуориметра Varian Cary Eclipse, оснащенного ксеноновой лампой мощностью 75 кВт (длительность импульса $\tau = 2$ мкс, частота импульсов $\nu = 80$ Гц, разрешение по длине волны 0.5 нм; ФЭУ Hamamatsu R928). Измерения проводились с использованием программного обеспечения Varian. Для проведения высокотемпературных измерений (298–523 K) использовали термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd).

Спектры ап-конверсионной люминесценции серий $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0$ – 0.35), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0$ – 0.6) были получены методом синхронной съемки с использованием модульного спектрометра. Конфигурация спектрометра включала монохроматор МДР-204 (90° геометрия, дифракционная решетка 1200 штр./мм) и счетчик фотонов на основе ФЭУ R2949 (Hamamatsu). В качестве внешнего источника возбуждения использовался диодный лазер, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 50$ мВт/мм² (KLM-H980-200-5, ФТИ-Оптроник, Россия). Мощность лазерного излучения контролировали детектором 11XLP12-3S-H2 (Standa). Для проведения высокотемпературных измерений (298–498 K) использовали термостат с оптическими окнами GS-21525 (Specac Ltd), рисунок 2.2.

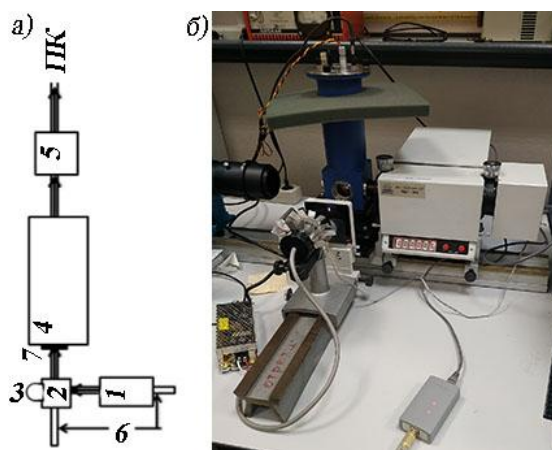


Рисунок 2.2 а) Схема конвертации модульного спектрометра для снятия спектров фотолюминесценции в видимом диапазоне. 1 – диодный лазер, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P = 50$ мВт/мм², 2 – кюветное отделение, либо термостат с кюветой, 3 – образец, 4 – монохроматор МДР-204 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, 5 – счетчик фотонов на основе ФЭУ, 6 – оптическая скамья, ПК-портативный компьютер; б)

Фото конфигурации спектрофлуориметра для температурных измерений в

видимом диапазоне длин волн

2.5.3 Методика регистрации спектров в ближнем ИК диапазоне

Спектры люминесценции образцов, содержащих Tm^{3+} , регистрировали в ИК диапазоне ($\lambda_{em} = 800\text{--}3000\text{ нм}$) с помощью монохроматора МДР-204 (ЛОМО-Фотоника, Россия), оснащенного детектором ФЭУ-ПС PbS (ЛОМО-Фотоника, Россия) (дифракционная решетка 300 штр./мм, оптический затвор с частотой модуляции 200 Гц), рисунок 2.3. Возбуждение осуществлялось излучением лазерного диода с $\lambda_{ex} = 808\text{ нм}$ ($P = 200\text{ мВт}$, KLM-808-200-5, ФТИ-Оптроник, Россия). Перед лазером был установлен 4-х лепестковый модулятор и фотодатчик синхродетектора, контролирующего положение лопастей модулятора.

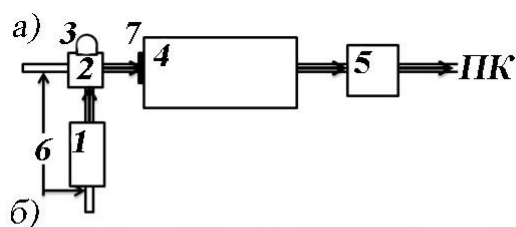


Рисунок 2.3 а) Схема конвертации модульного спектрометра для снятия спектров фотолюминесценции в ИК диапазоне. 1 – лазерный диод 808 нм ($P = 200\text{ мВт}$) с 4-х лепестковым модулятором и фотодатчик синхродетектора, 2 – кюветное отделение, либо термостат с кюветой, 3 – образец, 4 – монохроматор МДР-204 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, 5 – детектор ФПУ PbS, 6 – оптическая скамья, ПК-портативный компьютер, 7 – широкополосный германиевый фильтр; б) Фото конфигурации спектрофлуориметра для измерений в ИК диапазоне длин

2.5.4 Методика проведения кинетических исследований

Кинетика распада возбужденного состояния 3F_4 в Tm^{3+} (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, $\lambda_{em} = 1815$ и 1900 нм) и состояния 5I_7 в Ho^{3+} (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, $\lambda_{em} = 1940$ и 2040 нм) исследовалась с помощью пикосекундного генератора оптических импульсов PLS-405/808 (inTop, Россия), детектора InGaAs и осциллографа TDS-3052 (Tektronix, США). Мощность лазера контролировалась с помощью лазерного детектора 11XLP12-3S-H2 Extreme Low Power Laser Detector (Standa, Литва). Для регистрации кривых распада состояния 3H_4 (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, $\lambda_{em} = 1475$ и 1625 нм) был использован охлаждаемый инфракрасный ФЭУ Н-10330С (Hamamatsu, Япония), рисунок 2.4.

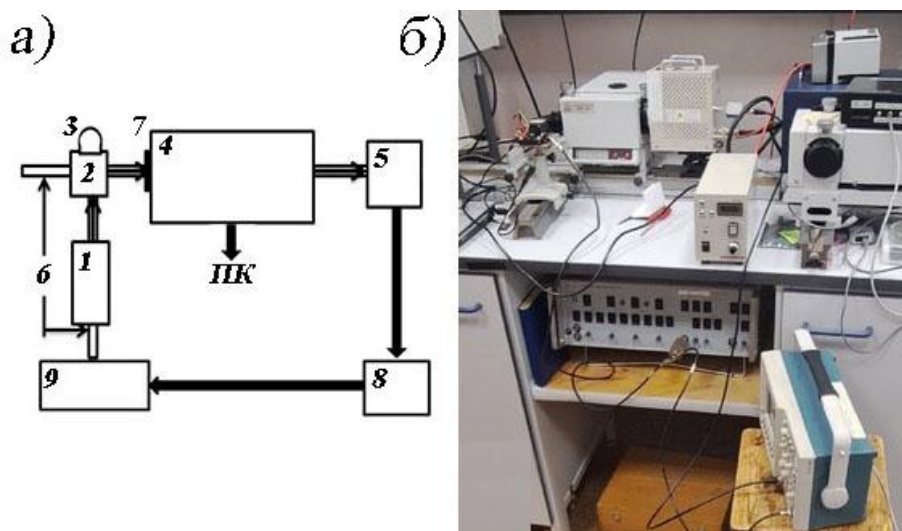


Рисунок 2.4 а) Схема конвертации модульного спектрометра для записи кривых затухания фотолюминесценции в ИК диапазоне. 1 – лазерный диод 808 нм ($P = 200$ мВт) с 4-х лепестковым модулятором и фотодатчик синхродетектора, 2 – кюветное отделение, либо термостат с кюветой, 3 – образец, 4 – монохроматор МДР-204 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, ПК-портативный компьютер, 5 – охлаждаемый инфракрасный ФЭУ Н-10330С (Hamamatsu, Япония), 6 – оптическая скамья, 7 – широкополосный германиевый фильтр, 8 – осциллограф, 9 – генератора оптических импульсов PLS- 405/808; б) Фото конфигурации спектрофлуориметра для измерений в кинетики затухания фотолюминесценции

Описание кривых затухания люминесценции и определение значения времени жизни возбужденных состояний рассчитывалось по формуле 1.13.

При описании зависимостей теоретическими моделями, точность сходимости определяли методом наименьших квадратов алгоритма Левенберга-Марквардта [131, 132]. В качестве критерия оценки выступал коэффициент детерминации (R^2), равный:

$$R^2 = \left(1 - \frac{D_{line}}{D_y}\right) * 100\%, \quad (2.8)$$

где $D_{line} = \sum_{i=1}^n (y_i - (mx_i + b))^2$ – дисперсия ошибки модели;

$D_y = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{cp})^2$ – дисперсия случайной величины;

$y_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$, m , x , b – параметры расчетной кривой.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ АСПЕКТОВ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$)

3.1 Синтез ортогерманатов NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$)

Поскольку генезис системы напрямую влияет на ее функциональные свойства, фундаментальной задачей исследования являлось изучение влияния аспектов синтеза на люминесцентные свойства индивидуальных соединений NaYGeO_4 и твердых растворов изовалентного замещения $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$. Иттриевый ортогерманат является прозрачным для УФ, видимого и ИК-излучения. Данные исследования были проведены для матрицы NaGdGeO_4 . Ионы Gd^{3+} возбуждаются УФ-излучением с $\lambda_{\text{ex}} \approx 260$ нм.

Для синтеза применялся цитратно-нитратный метод. В ходе работы опытным путем было установлено, что для получения однофазных образцов было необходимо использовать 7 % избыток Na_2CO_3 . Отжиг промежуточных продуктов реакции после удаления органических примесей проводился согласно таблице 2.2. Основанием для многоступенчатого отжига являлось наличие на дифрактограммах примесных линий промежуточных продуктов синтеза, либо уширения пиков из-за недостаточной кристаллизации. Конечная температура синтеза была выбрана в соответствии с фазовой диаграммой оливинов [133, 134], согласно которой при $T \geq 1530$ К может происходить инконгруэнтное плавление исследуемых германатов. Всего было получено четыре образца состава NaGdGeO_4 : с отжигом в муфельной и СВЧ печах, в форме порошка и таблетки. Также в муфельной печи был получен таблетированный образец NaYGeO_4 . Проведенные эксперименты показали, что образцы, полученные в таблетированном виде, получались однофазными чаще. Вероятно, это связано с летучестью Na_2CO_3 . Последнее обуславливает использование его 7 % избытка в процессе синтеза.

Важно отметить, что применение СВЧ отжига позволило снизить температуру спекания на 200 градусов и время до 3 часов.

Однако недостатком спекания в СВЧ печи является неравномерное действие микроволнового поля из-за особенностей строения волновода. Как следствие в камере печи существует точка с максимальной температурой нагрева, диаметром в один тигель. Таким образом, за один раз может быть отожжен только один образец, что несколько увеличивает время синтеза, в случае серии твердых растворов в широком диапазоне концентраций.

3.2 Результаты рентгенофазового анализа

Согласно данным рентгеновской дифракции, все образцы составов NaGdGeO_4 вне зависимости от условий синтеза имели структуру оливина, то есть кристаллизовались в орторомбической сингонии пр.гр. $Pnma$, $Z = 4$. На рисунке 3.1 приведено сравнение профилей диаграмм образцов NaYGeO_4 , NaGdGeO_4 *MT* с дифракционными данными NaYGeO_4 из базы PDF2 (ICDD), Card № 01-088-1177. Для полнопрофильного уточнения в качестве исходной модели использовали данные [6].

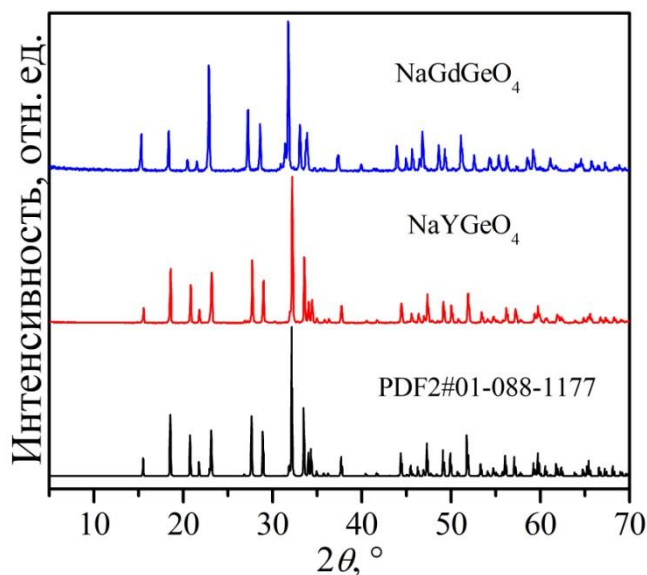


Рисунок 3.1 Дифрактограммы NaGdGeO_4 *MT*, NaYGeO_4 , дифракционные данные NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177) [6].

Соотношение интенсивностей линий на профиле дифрактограммы NaYGeO_4 несколько отличается от профиля NaGdGeO_4 . Последнее обусловлено большим порядковым номером гадолиния, что было учтено при уточнении рентгенограмм методом Ритвельда. Рассчитанные параметры элементарных ячеек

представлены в таблице 3.1, отличия в значениях для образцов одного состава, отождествленных в различных условиях, не превышают погрешности.

Таблица 3.1 Структурные данные для NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd, Y}$)

образец	Тип печи	Форма отжига	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
NaGdGeO₄						
МП	муфельная	порошок	11.538(1)	6.531(7)	5.297(6)	399.15(8)
МТ	муфельная	таблетка	11.539(1)	6.531(7)	5.296(6)	399.12(8)
СП	СВЧ	порошок	11.542(1)	6.530(7)	5.296(6)	399.15(8)
СТ	СВЧ	таблетка	11.542(1)	6.530(7)	5.297(6)	399.23(8)
NaYGeO₄						
	муфельная	таблетка	11.401(1)	6.437(7)	5.268(6)	386.66(8)

3.3 Исследование поверхностных характеристик

Согласно литературным данным, отжиг в СВЧ печи приводит к увеличению плотности спекания за счет уменьшения пористости образцов (см. раздел 1.3). Таким образом, целесообразно было сравнить удельную поверхность порошков после отжига в муфельной и СВЧ печах. Для всех образцов состава NaGdGeO_4 были изучены изотермы адсорбции, рисунок 3.2.

Рассчитанные значения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ свидетельствуют о низкой пористости исследуемых материалов. Примечательно, что удельная поверхность образцов NaGdGeO_4 *СТ* и *СП* несколько больше, чем у *МТ* и *МП*, рисунок 3.2, что вероятно связано с меньшей дисперсностью последних.

В качестве подтверждения на рисунке 3.3 приведены снимки СЭМ, которые отражают морфологию поверхности полученных образцов.

Зерна порошков, отождествленных в муфельной печи, образовывали крупные агломераты и были оплавлены в сравнении с зернами образцов, подвергавшихся микроволновому воздействию. При большем увеличении хорошо видно, что образец *СП* состоял из частиц более правильной формы, близкой к сферической в отличие от образца *МТ*, рисунок 3.4.

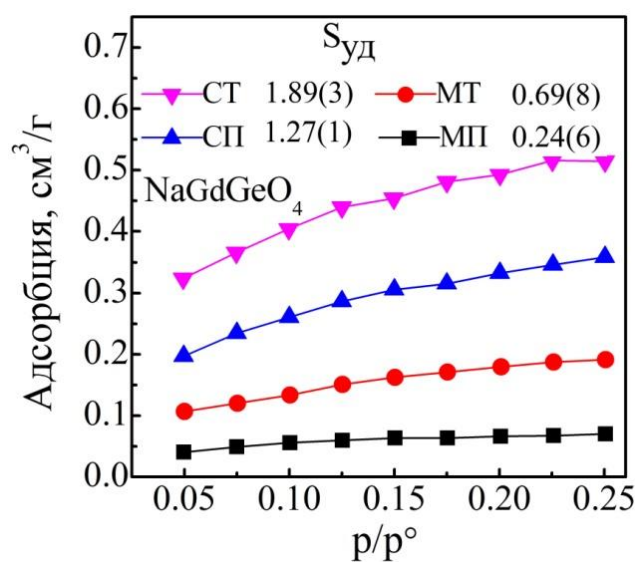


Рисунок 3.2 Изотермы адсорбции образцов *СТ*, *СП*, *МТ*, *МП* состава NaGdGeO₄

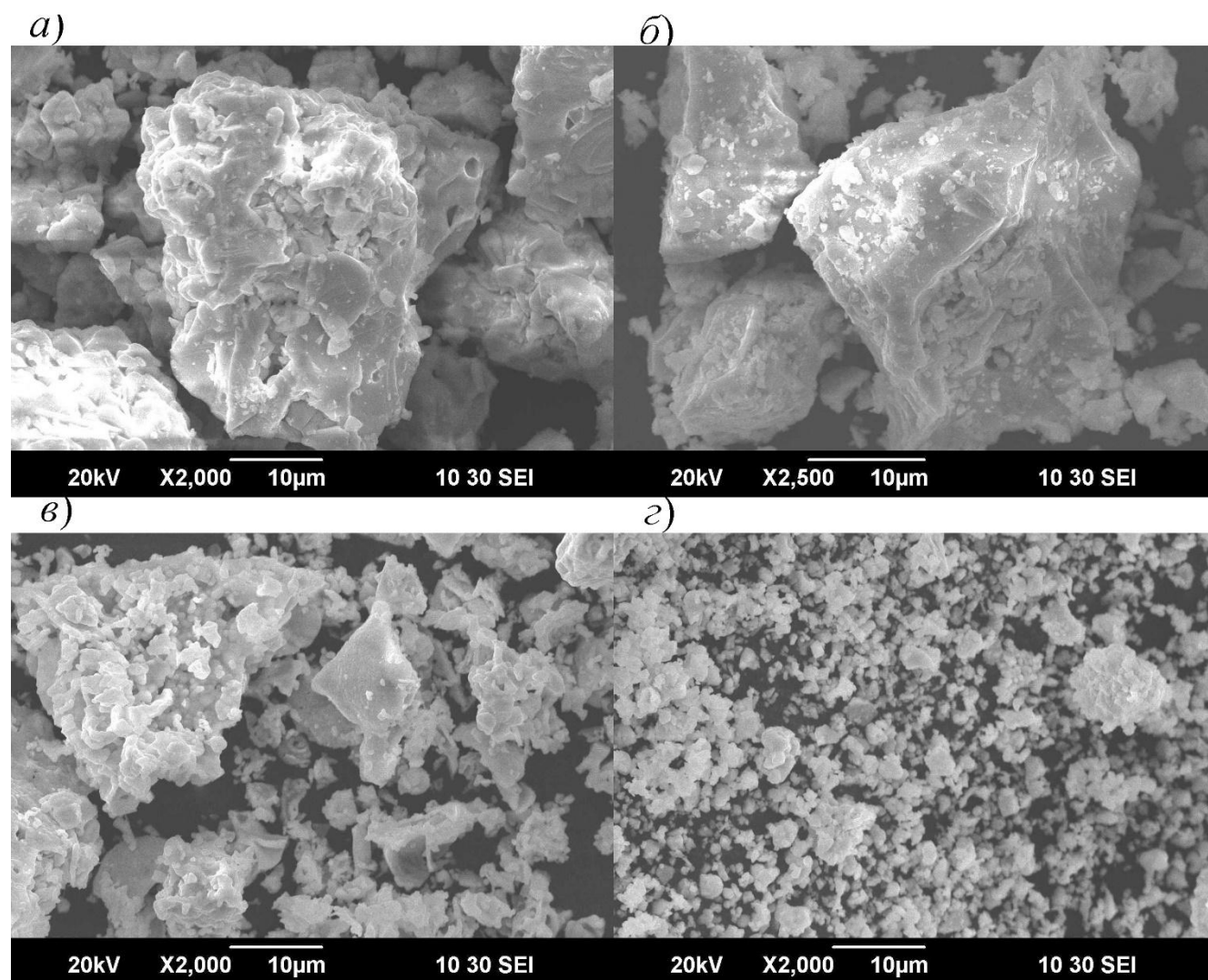


Рисунок 3.3 СЭМ изображения порошков NaGdGeO₄ *МП* (а), *МТ* (б), *СП* (в), *СТ* (г) при увеличении в 2000–2500 раз

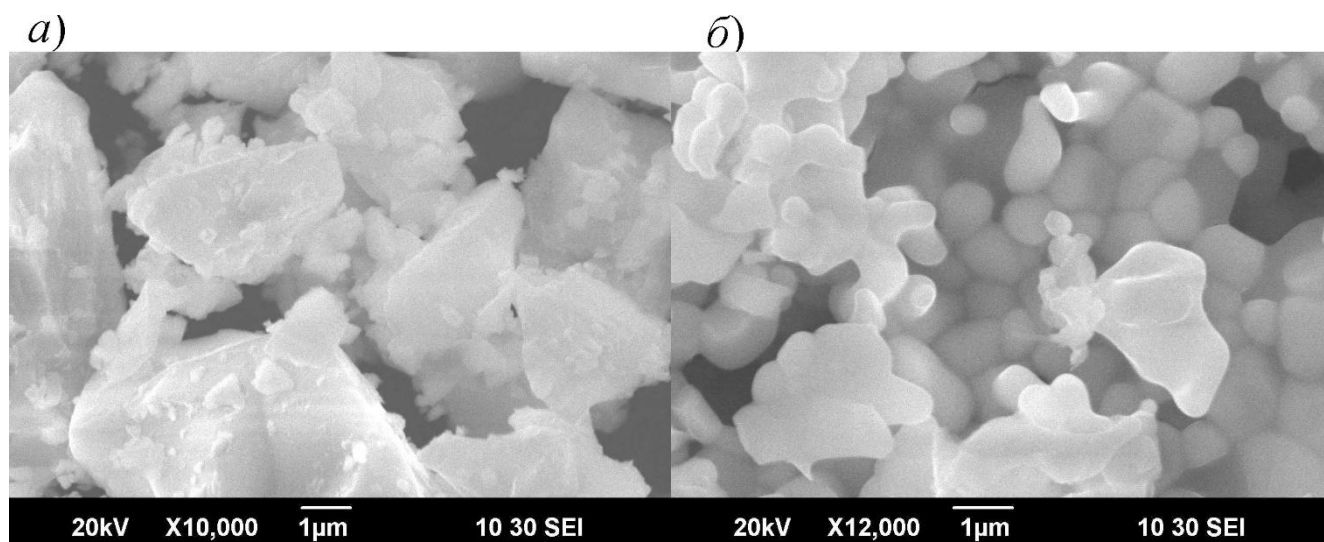


Рисунок 3.4 СЭМ изображения порошков NaGdGeO_4 *MT* (а), *CT* (б) при увеличении $\geq 10\,000$ раз

Было рассчитано распределение частиц по размерам для образцов NaGdGeO_4 *CT*, *MT*, рисунок 3.5. Средний размер зерен (r) NaGdGeO_4 *CT* составил $r = 0.57 \pm 0.21$ мкм, в то время как для NaGdGeO_4 *MT* разброс частиц по размерам был несколько шире $r = 0.68 \pm 0.37$ мкм.

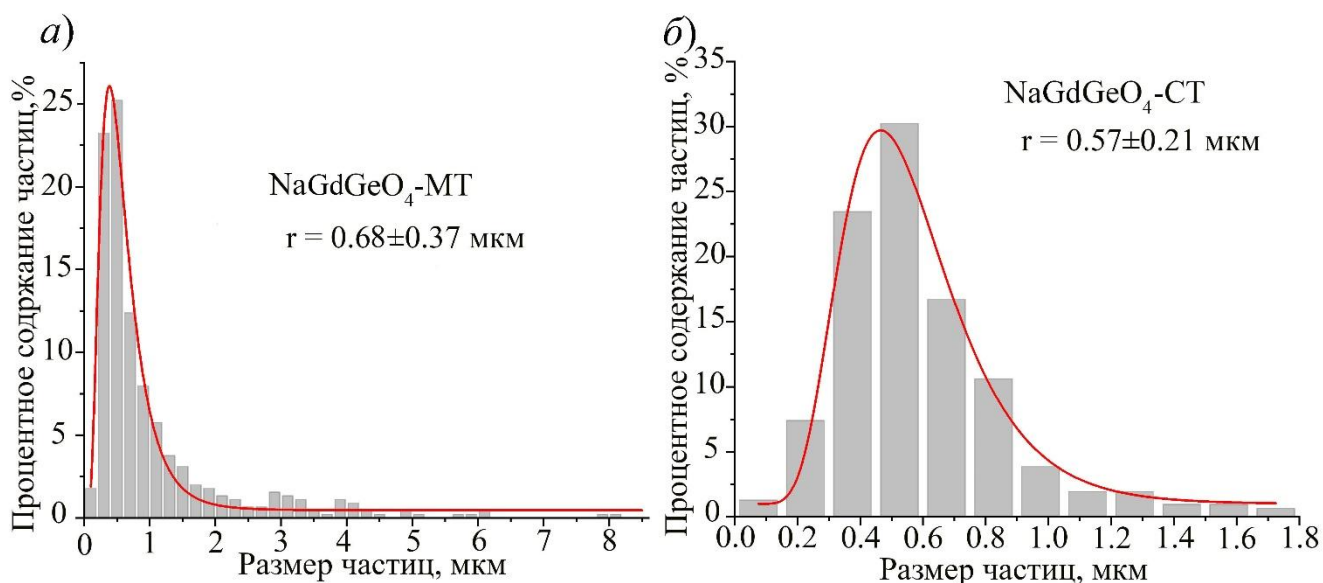


Рисунок 3.5 Распределение частиц по размерам для образцов NaGdGeO_4 *MT* (а), *CT* (б).

3.4 Влияние метода синтеза на люминесценцию NaGdGeO_4

Для оценки влияния метода отжига на люминесцентные свойства были получены спектры возбуждения и эмиссии германатов NaGdGeO_4 *МП*, *MT*, *СП*,

СТ, рисунок 3.6. Спектры возбуждения регистрировались при $\lambda_{\text{em}} = 315$ нм. Пик в области 255–260 нм обусловлен $4f-4f$ переходом иона Gd^{3+} из основного состояния $^8\text{S}_{7/2}$ в возбужденное $^6\text{D}_{9/2}$. Участок схемы электронных состояний Gd^{3+} представлен на рисунке 3.6в. Эмиссионные спектры наблюдали при $\lambda_{\text{ex}} = 257$ нм, на них присутствовала характеристическая линия с максимумом при 315 нм, соответствующая переходу $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ иона Gd^{3+} , рисунок 3.6б.

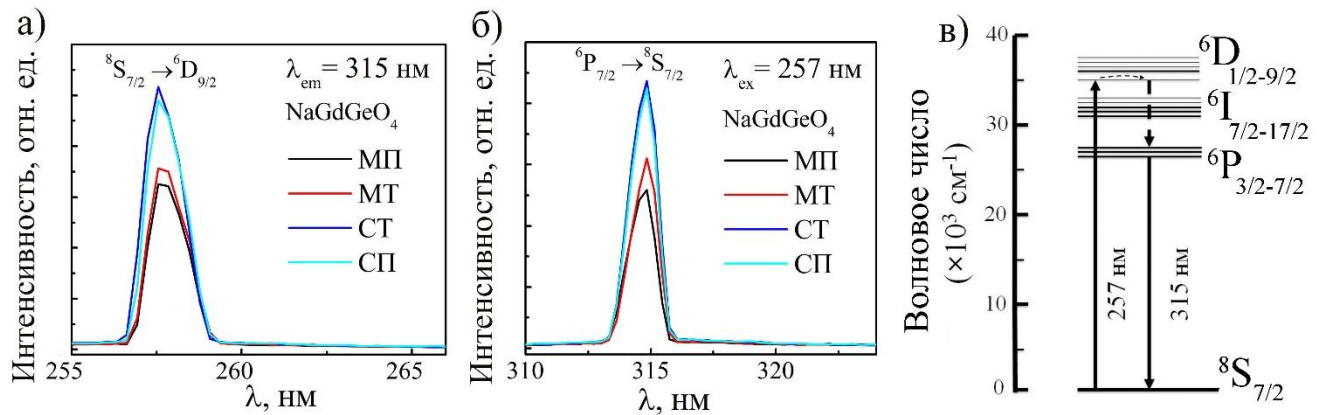


Рисунок 3.6 Спектры возбуждения (а) и эмиссии (б) образцов СТ, СП, МТ, МП состава NaGdGeO_4 , диаграмма энергетических уровней ионов Gd^{3+} (в)

Профили спектров образцов СТ, СП, МТ, МП имеют схожий вид, однако интенсивность пиков различна для образцов, отожженных в муфельной и СВЧ печах. Интенсивность свечения последних была практически в 1.5 раз выше. Однако согласно литературным данным, при уменьшении размеров кристаллита должен наблюдаться обратный эффект [135]. N. Riel и H. Ortman [136] связывали уменьшение интенсивности свечения при уменьшении размеров зерен с увеличением рассеяния за счет большего количества поверхностных дефектов. Согласно литературным данным, при спекании под воздействием микроволнового излучения усиливается зернограничная диффузия за счет вращения диполей, приводящая к преобладанию процессов уплотнения [42-44]. Как следствие, поверхность зерен оказывается менее дефектной и меньше рассеивает электромагнитное излучение, что объясняет полученные результаты.

При микроволновом способе отжига прессование образцов практически не влияло на интенсивность люминесценции. Как видно из рисунка 3.6а, б, свечение

образца *MT* было несколько выше, чем *МП*. Таким образом, в случае отжига в муфельной печи форма образца, подвергаемого спеканию, играет более значимую роль, что обусловлено низкой скоростью зернограницной диффузии.

3.5 Влияние метода синтеза на люминесценцию $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$

Твердофазным методом была получена серия составов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.04$) (*Tф*), предварительные оптические исследования которых показали, что при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм концентрационного тушения люминесценции не происходит, поэтому было необходимо расширить серию твердых растворов. При больших содержаниях допанта был риск его неравномерного распределения в объеме порошка, чтобы избежать этого, серия $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.2$) (*Пр*) была получена прекурсорным (цитратно-нитратным) методом в соответствии с условиями в таблице 2.2.

Все образцы были аттестованы методом РФА. В ходе уточнения рентгенограмм методом Ритвельда для обеих серий были рассчитаны параметры элементарной ячейки, таблица 3.2. С ростом концентрации ионов Tm^{3+} для серии *Tф* наблюдалось неравномерное изменение объема элементарной ячейки (*V*). Для серии *Пр* с ростом содержания ионов тулия объем элементарной ячейки постепенно уменьшался, что обусловлено меньшим ионным радиусом Tm^{3+} ($r_i = 0.88$ Å) в сравнении с ионами Y^{3+} ($r_i = 0.90$ Å).

Для возможности сравнения характеристик двух серий состав $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ был получен твердофазным (*Tф*) и прекурсорным (*Пр*) методами. Для изучения морфологии поверхности синтезированных образцов были получены СЭМ изображения. Зерна порошков $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ *Пр* и *Tф* имели преимущественно неправильную форму и образовывали агломераты, рисунок 3.7. Из-за оплавленности зерен *Tф* образца определить действительный средний размер частиц не представлялось возможным.

Таблица 3.2 Структурные данные серий $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ *Tφ*, *Πp*

Состав	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.04$) (<i>Tφ</i>)				
$\text{NaY}_{0.995}\text{Tm}_{0.005}\text{GeO}_4$	11.398(1)	6.434(7)	5.261(6)	385.81(8)
$\text{NaY}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.399(1)	6.436(7)	5.263(6)	386.11(8)
$\text{NaY}_{0.985}\text{Tm}_{0.015}\text{GeO}_4$	11.404(1)	6.438(7)	5.266(6)	386.62(8)
$\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.400(1)	6.436(7)	5.264(6)	386.22(8)
$\text{NaY}_{0.97}\text{Tm}_{0.03}\text{GeO}_4$	11.401(1)	6.437(7)	5.264(6)	386.32(8)
$\text{NaY}_{0.965}\text{Tm}_{0.035}\text{GeO}_4$	11.402(1)	6.437(7)	5.265(6)	386.42(8)
$\text{NaY}_{0.96}\text{Tm}_{0.04}\text{GeO}_4$	11.400(1)	6.436(7)	5.264(6)	386.22(8)
$\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.2$) (<i>Πp</i>)				
$\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.401(1)	6.436(7)	5.268(6)	386.65(8)
$\text{NaY}_{0.95}\text{Tm}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.398(1)	6.435(7)	5.268(6)	386.44(8)
$\text{NaY}_{0.925}\text{Tm}_{0.075}\text{GeO}_4$	11.415(1)	6.443(7)	5.275(6)	386.41(8)
$\text{NaY}_{0.9}\text{Tm}_{0.1}\text{GeO}_4$	11.398(1)	6.435(7)	5.267(6)	386.16(8)
$\text{NaY}_{0.875}\text{Tm}_{0.125}\text{GeO}_4$	11.393(1)	6.432(7)	5.266(6)	386.04(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.394(1)	6.433(7)	5.266(6)	385.48(8)
$\text{NaY}_{0.825}\text{Tm}_{0.175}\text{GeO}_4$	11.390(1)	6.430(7)	5.263(6)	385.41(8)
$\text{NaY}_{0.8}\text{Tm}_{0.2}\text{GeO}_4$	11.389(1)	6.429(7)	5.263(6)	385.39(8)

a)

б)

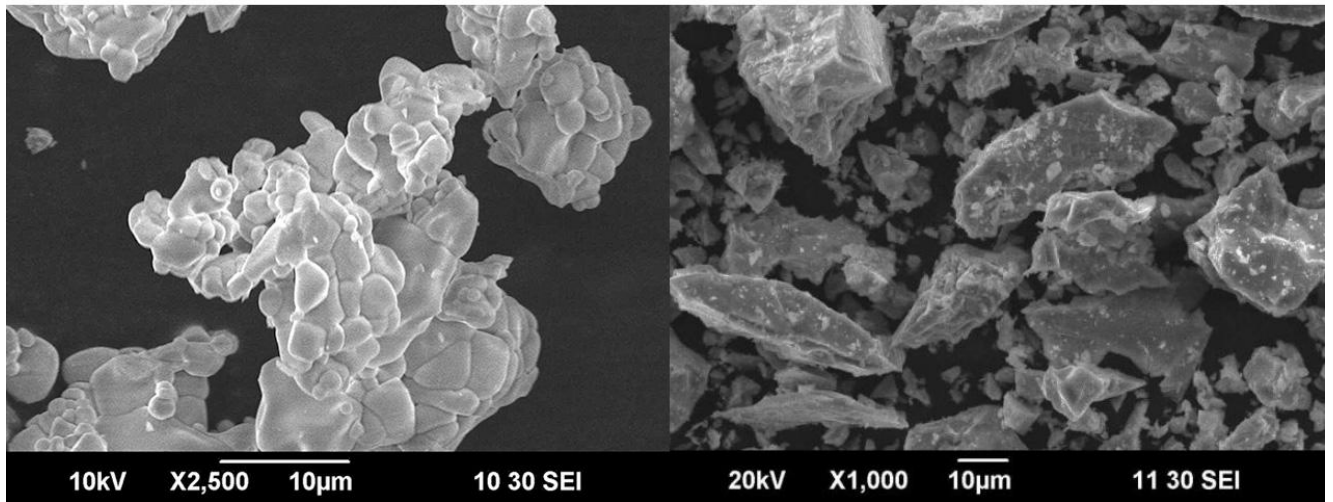


Рисунок 3.7 СЭМ изображения порошков $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ *Pr* (a) и *Tf* (б)

Спектры эмиссии образцов *Pr* и *Tf* 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, рисунок 3.8. Люминесцентные полосы в диапазонах 1.3–1.6 и 1.6–2.1 мкм обусловлены переходами $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ и $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, соответственно. Механизм формирования линий будет подробно описан в разделе 4.1. Исходя из положения спектральных линий, а также близости зарядов и радиусов ионов Tm^{3+} и Y^{3+} ($r_i = 0.88$ и 0.90 Å, соответственно), можно сделать вывод о том, что замещение происходит на позиции иттрия. В приложении в таблице П1 приведены кристаллические (r_{cr}) и ионные радиусы (r_i) для всех допантов, использованных в работе [137]. При равновероятном замещении в двух кристаллографических позициях (Na^+ и Y^{3+}) наблюдалось бы две системы линий в спектре люминесценции.

Примечательно, что интенсивность свечения образца *Pr* была значительно выше, чем образца *Tf*, рисунок 3.8. Вероятно, это связано с более равномерным распределением активных центров в *Pr* образцах. Подтверждением этому является более равномерное уменьшение объема элементарных ячеек в соответствующей серии.

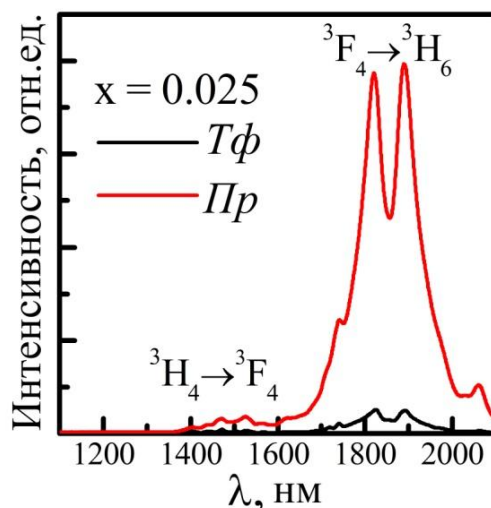


Рисунок 3.8 Спектры эмиссии состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ образцов серий ($T\phi$), (Pr)

3.6 Выводы к главе 3

1. Были отработаны методики получения материалов NaREGeO_4 ($RE = \text{Gd}, \text{Y}$) как прекурсорным, так и методом твердофазной реакции. Показана необходимость применения 7 % избытка Na_2CO_3 для реализации обоих методов синтеза.

2. Спекание в СВЧ печи позволяет уменьшить время (до 3 часов) и температуру (на 200°) отжига. Однако за один сеанс может быть получен только один образец.

3. Спекание под воздействием микроволнового излучения, позволяет добиться меньшей дефектности поверхности зерен NaREGeO_4 .

4. Интенсивность свечения образцов, полученных прекурсорным методом выше, чем у твердофазных образцов.

5. При допировании NaYGeO_4 ионами Me происходит формирование твердых растворов изовалентного замещения, т.е. встраивание в подрешетку Y^{3+} .

Результаты исследований, приведенные в главе 3, опубликованы в работах [A4, A7, A8].

ГЛАВА 4 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА

4.1 Оптические свойства в ИК диапазоне серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$

В рамках исследований оптических свойств серий *Tφ*, *Pr* были получены спектры диффузного отражения. Вне зависимости от способа синтеза спектры имели схожие профили. На рисунке 4.1 приведен спектр диффузного отражения образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ (*Pr*).

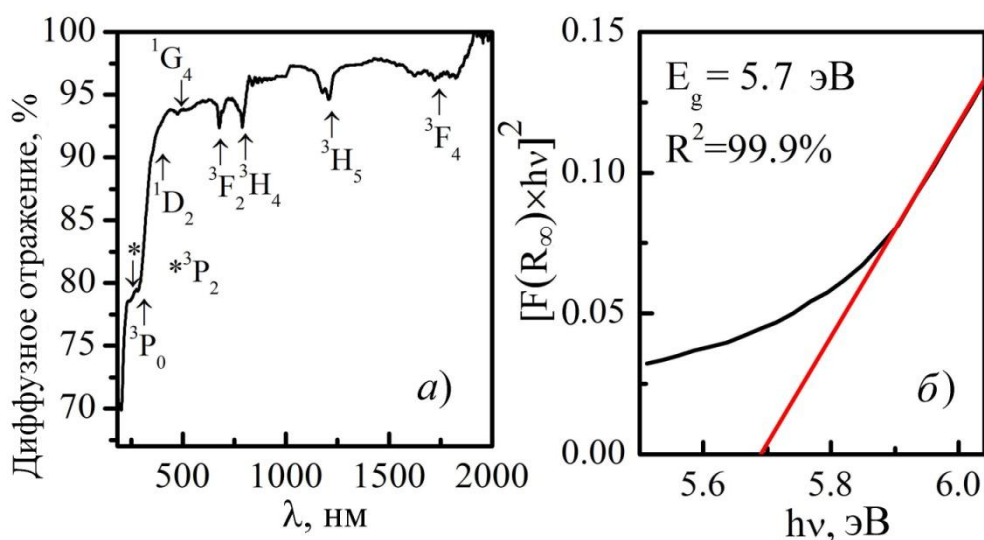


Рисунок 4.1 а) Спектр диффузного отражения $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ (*Pr*) б) Результат экстраполяции функции Кубелки-Мунка на ось абсцисс

Представленный спектр содержит характерные для ионов Tm^{3+} линии поглощения. Некоторые полосы имеют сложный характер и состоят из нескольких компонент из-за значительного расщепления *J*-уровней под действием кристаллического поля [138]. Например, широкая полоса, связанная с переходом $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$, состоит из компонентов с центрами на 1626 нм (6150 см^{-1}), 1724 нм (5800 см^{-1}), 1797 нм (5564 см^{-1}) и 1874 нм (5336 см^{-1}). Как следует из представленных данных, переход иона Tm^{3+} в возбужденное состояние 3H_4 может быть осуществлен при помощи излучения с длиной волны от 790 нм до 810 нм. В настоящее время разработано большое количество коммерческих лазерных диодов (LEDs), излучающих в этом диапазоне длин волн. В дальнейших

исследованиях образцов, содержащих ионы Tm^{3+} , использовался коммерческий лазерный диод с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм в качестве источника излучения.

Несмотря на наличие слабого пика поглощения в видимом диапазоне, обусловленного переходом $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$, люминесценции образцов в этой области не наблюдалось.

Ширина запрещенной зоны (E_g) для порошка $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ была оценена по значениям диффузного отражения, полученным в области 205–227 нм, где наблюдается фундаментальный край поглощения. Для расчета использовался метод Кубелки-Мунка. Метод основан на преобразовании измерений диффузного отражения для оценки значений E_g с хорошей точностью в пределах допущений при моделировании в трех измерениях. Экстраполяция линейного участка на ось энергии фотонов позволила найти значение E_g , рисунок 4.1б. Для образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ (*Пр*) она составила 5.7 эВ, что достаточно близко к литературным данным, согласно которым для матрицы NaYGeO_4 $E_g = 6$ эВ [9].

4.1.1 Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ *Тф*, *Пр* в ИК-диапазоне

Спектры люминесценции образцов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ (*Тф*) в ближней инфракрасной области (БИК) при возбуждении 808 нм продемонстрированы на рисунке 4.2а. На профилях спектров наблюдаются характерные линии в диапазонах 1300–1600 нм и 1600–2100 нм, обусловленные переходами $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ и $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в ионах Tm^{3+} , соответственно.

Максимальная интенсивность линий при 1300–1600 нм наблюдалась для порошка $\text{NaY}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{GeO}_4$. Дальнейшее увеличение концентрации тулия приводит к снижению интенсивности люминесценции в этом диапазоне, рисунок 4.2б. Отметим, что спектры порошков серии *Пр* состоят в основном из пиков в области 1600–2100 нм, рисунок 4.3. Их интегральная интенсивность нелинейно возрастает и достигает максимума при $x = 0.15$, а затем уменьшается (вставка на рисунке 4.3).

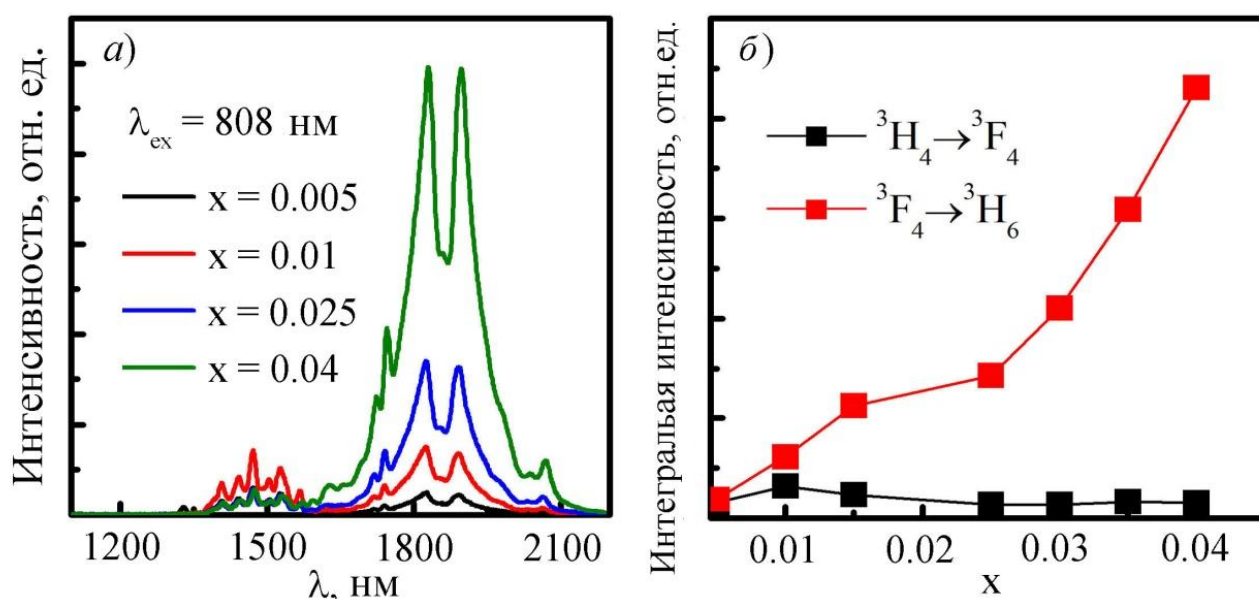


Рисунок 4.2 а) Спектры ИК-люминесценции серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($T\phi$); б) Концентрационная зависимость интегральной интенсивности германатов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($T\phi$)

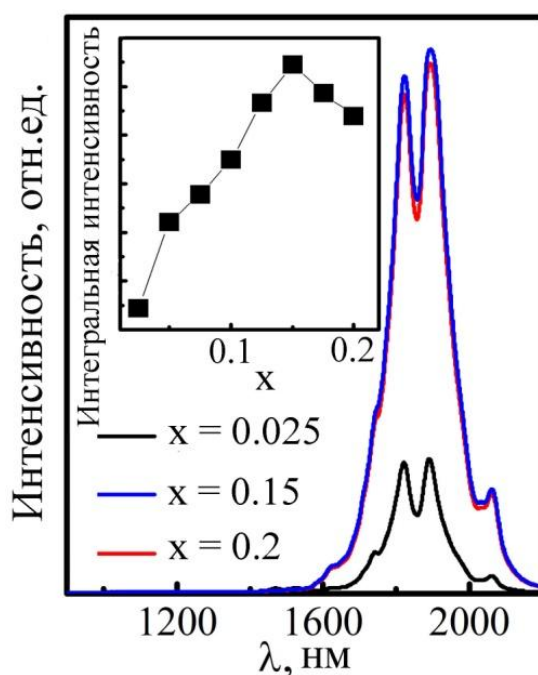


Рисунок 4.3 Спектры ИК-люминесценции $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ (Pr), на вставке показана концентрационная зависимость интегральной интенсивности для порошков $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$, Pr

Обнаруженное различие между концентрационными зависимостями для линий при 1300–1600 нм и 1600–2100 нм указывает на существование нескольких процессов девозбуждения в $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$, происходящих после возбуждения лазерным излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм. Вероятно, основным из них является кросс-релаксация: ${}^3\text{H}_4 + {}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^3\text{F}_4$, эффективность которой увеличивается с ростом содержания тулия.

Для определения способа переноса энергии в тулиевой подсистеме было рассчитано критическое расстояние между активными центрами по формуле 1.8.

$$R = 2 \left[\frac{3V}{4\pi X_c N} \right]^{1/3}. \quad \text{Объем элементарной ячейки для образца с оптимальной}$$

концентрацией ($X_c = 15$ мол. %) составляет $385.48 (8) \text{ \AA}^3$, критическое расстояние (R_c) составило $10.7 \text{ \AA}$. Согласно теории Декстера [139, 140], при таком значении расстояния между активными центрами обменное взаимодействие не эффективно. Следовательно, возникает электростатическое взаимодействие, которое может быть связано с тремя различными типами полей в рамках двухцентровой модели переноса энергии. Для определения конкретного типа была рассчитана постоянная мультипольного взаимодействия. Она определялась из тангенса угла наклона логарифмической зависимости отношения интенсивности к молярной концентрации допанта от логарифма концентрации допанта. В соответствии с

формулой 1.11
$$\frac{I}{x} = k \left[(1 + \beta(x))^{\theta/3} \right]^{-1}, \quad \text{была рассчитана постоянная}$$

мультипольного взаимодействия. Как показано на рисунке 4.4, кривая зависимости $\log(I/x_{\text{mol}})$ от $\log(x_{\text{mol}})$, построенная по данным, полученным для серии *Pr*, хорошо описывается линейной функцией в области высоких концентраций. Значение θ составляет 4.86, что ближе к теоретическому значению 6. Следовательно, можно сделать вывод, что в системе протекает диполь-дипольное взаимодействие. Иными словами при внешнем электромагнитном воздействии на ион $1-\text{Tm}^{3+}$, происходит смещение его электронной плотности, и образование диполя. Последний, обладая собственным полем, воздействует на

соседние активные центры $n\text{-Tm}^{3+}$, деформируя их электронную оболочку и приводя к формированию диполей.

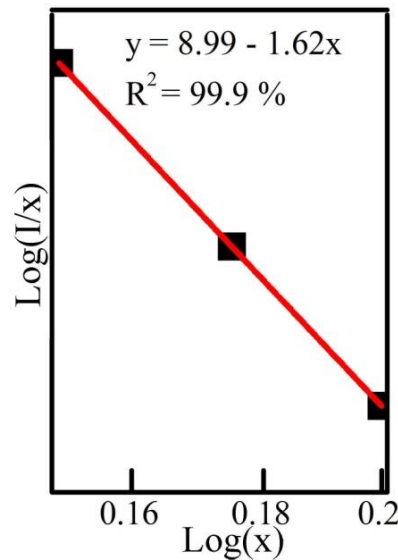


Рисунок 4.4 Логарифмическая зависимость отношения интенсивности к молярной концентрации допанта от концентрации допанта для германатов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ (*Pr*), $x = 0.15, 0.175, 0.2$

Для определения путей девозбуждения ионов Tm^{3+} , были проведены кинетические исследования свечения.

4.1.2 Кинетика затухания люминесценции $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$

Кривые затухания люминесценции были получены для эмиссионных линий при 1475 и 1900 нм, соответствующих переходам ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, соответственно. Возбуждение осуществлялось излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм, за счет перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$.

Согласно литературным данным, кривые затухания люминесценции, обусловленной переходом из состояния ${}^3\text{H}_4$, при наличии кросс-релаксационных процессов, описываются методом Инокути-Хирояма [141]. Однако в системах, где этот процесс ускоряется за счет межцентровой миграции, кривые затухания лучше описываются методами Йокота-Танимото [142] и Бурштейна [74]. Последний вариант является наиболее точным, но требует расчета микропараметров миграции с использованием, спектра поперечного сечения, что невозможно для поликристаллических образцов. Однако, как было описано в

разделе 1.4.2.2, для некоторых кристаллических систем справедливо описание одноэкспоненциальной функцией $I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ (формула 1.13) при условии хорошей сходимости. В качестве критерия оценки описания кривых затухания использовался коэффициент детерминации R^2 .

4.1.2.1 Миграция энергии между состояниями 3H_4 ионов Tm^{3+}

При низких концентрациях $x = 0.01$ и 0.015 кривые затухания люминесценции, обусловленной переходом из состояния 3H_4 , состоят из двух областей, обозначенных как *область 1* и *область 2*, соответствующих различным процессам, приводящим к формированию полосы излучения в диапазоне 1300–1600 нм, рисунок 4.5а. Каждая из областей хорошо описывается одноэкспоненциальной функцией, формула 1.13. Рассчитанные значения времени жизни приведены в таблице 4.1.

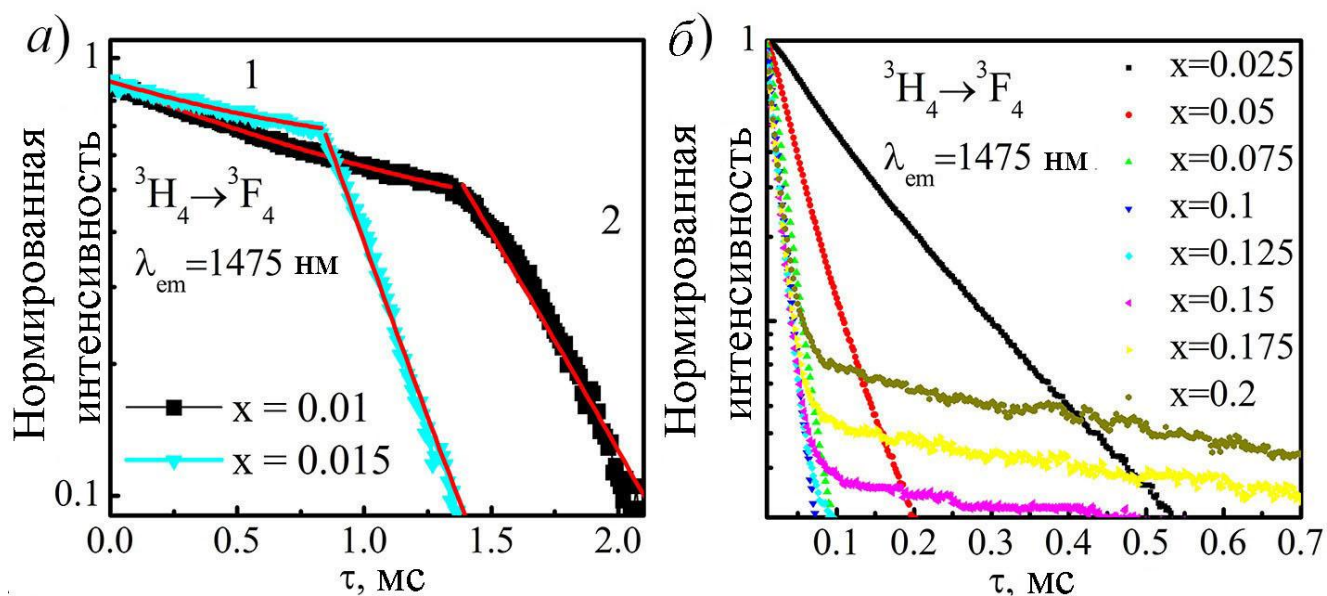


Рисунок 4.5 а) Кривые затухания для образцов $NaY_{0.99}Tm_{0.01}GeO_4$, $NaY_{0.985}Tm_{0.015}GeO_4$ ($T\phi$, $\lambda_{em} = 1475$ нм); б) Кривые затухания для образцов серии Pr , $\lambda_{em} = 1475$ нм

Таблица 4.1 Значение времени жизни для образцов $\text{NaY}_{0.99}\text{Tm}_{0.01}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.985}\text{Tm}_{0.015}\text{GeO}_4$ ($T\phi$, $\lambda_{\text{em}} = 1475$ нм)

	x = 0.01		x = 0.015	
	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %
<i>Область 1</i>	1.17	99.7	0.93	98.5
<i>Область 2</i>	0.435	99.5	0.379	99.6

Вероятно, *область 1* соответствует внутрицентровому переходу $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ в ионах Tm^{3+} . При более высоком содержании допанта, вероятность релаксации непосредственно в состояние $^3\text{F}_4$, становится слишком низкой, вследствие чего кривые затухания люминесценции таких образцов не содержат области 1, рисунок 4.5б. *Область 2* может быть связана с миграционными процессами. Данное явление было подробно описано в других системах, легированных Tm^{3+} [72, 74]. Процесс миграции характеризуется переносом энергии между несколькими ионами $^3\text{H}_4 (1-\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{H}_4 (2-\text{Tm}^{3+})$ и становится более вероятным с увеличением концентрации допанта. Процессы девозбуждения протекают во втором ионе $\text{Tm}^{3+} (2-\text{Tm}^{3+})$ и включают внутрицентральной переход $^3\text{H}_4 (2-\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_4 (2-\text{Tm}^{3+})$ или кросс-релаксацию $^3\text{H}_4 (2-\text{Tm}^{3+}) + ^3\text{H}_6 (3-\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{F}_4 (2-\text{Tm}^{3+}) + ^3\text{F}_4 (3-\text{Tm}^{3+})$, рисунок 4.6. Последний процесс особенно эффективен при больших концентрациях допанта и способствует интенсивному росту линий в области 1600–2100 нм, рисунок 4.3. *Область 2* в дальнейшем была использована для построения концентрационной зависимости времени жизни состояния $^3\text{H}_4$ в ионе $2-\text{Tm}^{3+}$.

Как видно из рисунка 4.5б, зависимость $I = f(t)$ является монотонной и хорошо описывается одноэкспоненциальной функцией (формула 1.13), $R^2 > 98$ %. Полученные значения времени жизни несколько меньше, чем для области 1, таблица 4.1. Эти величины соответствуют литературным данным, согласно которым процесс релаксации за счет миграции происходит гораздо быстрее, чем кросс-релаксация или внутрицентровая релаксация, из-за участия дефектов и

протекает за счет диполь-дипольных взаимодействий [73, 83]. Наличие последнего в системе $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ было доказано ранее в разделе 4.1.1. Более того, в случае диполь-дипольных взаимодействий, значения времени жизни, найденные для области 2 и приведенные в приложении, таблица П2, должны подчиняться квадратичной концентрационной зависимости, согласно уравнению

$$1.17, \tau = \tau_0 / (1 + (x / x_0)^2) \cdot$$

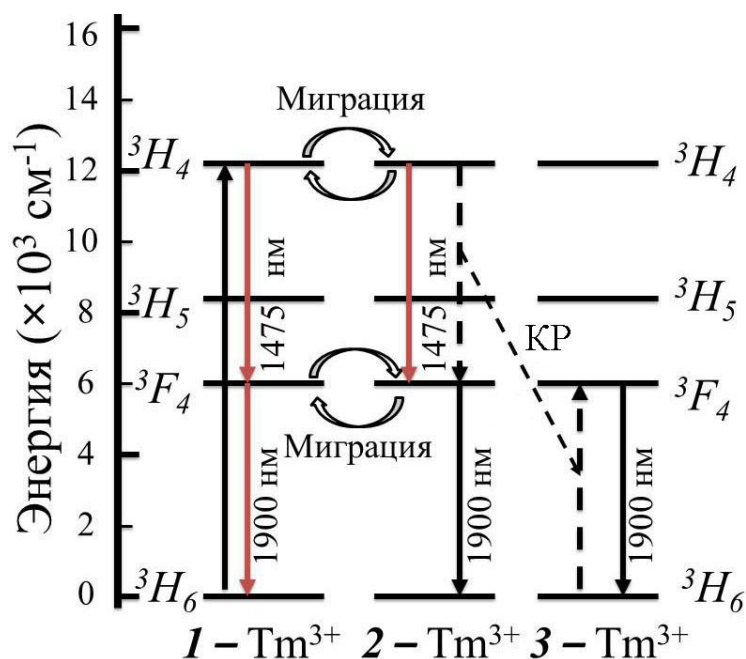


Рисунок 4.6 Участок диаграммы энергетических состояний иона Tm^{3+} и механизм формирования люминесценции

На рисунке 4.7 приведена зависимость времени жизни состояния 3H_4 ионов Tm^{3+} от концентрации допанта, описанная функцией 1.17, коэффициент детерминации составил $R^2 = 98.5 \%$. Уточненная кривая была экстраполирована на нулевую концентрацию, при которой время жизни состояния 3H_4 составило 558 мкс. Полученное значение использовалось как τ_0 для расчета скорости переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$, по формуле 1.16: $W = \frac{1}{\tau_x} - \frac{1}{\tau_0}$. Зависимость последней от квадрата концентрации, рисунок 4.7б, указывает на интенсивное протекание миграционных процессов при $x > 0.05$, о чем свидетельствует ее отклонение от квадратичной зависимости в диапазоне II. Выше оптимального

содержания Tm^{3+} $x = 0.15$, (диапазон III), скорость миграции $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ становится постоянной, несмотря на увеличение количества оптических центров (ионов Tm^{3+}). Вероятно, это связано, с концентрационным тушением (вставка на рисунке 4.3), вследствие преобладания безызлучательных процессов переноса над излучательными, в результате которых энергия рассеивается в матрице. Разбиение на участки зависимостей скорости переноса энергии на рисунке 4.7б основано на особенностях изменений интегральной интенсивности люминесценции от концентрации ионов Tm^{3+} .

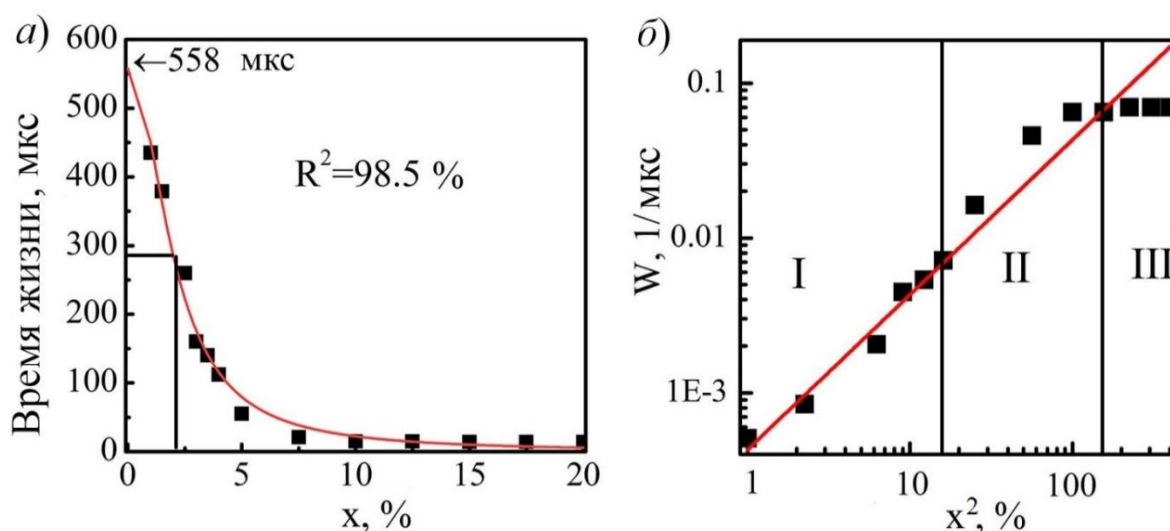


Рисунок 4.7 а) Время жизни состояния $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ в зависимости от концентрации ионов Tm^{3+} ; б) Скорость переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ из состояния $^3\text{H}_4$ в зависимости от концентрации Tm^{3+} в квадрате

4.1.2.2 Миграция энергии между состояниями $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+}

В отличие от случая состояния $^3\text{H}_4$, различных компонент в кривых затухания люминесценции, обусловленной переходом из состояния $^3\text{F}_4$, не наблюдается, рисунок 4.8а, б. Все зависимости описывались одноэкспоненциальной функцией с высокими значениями коэффициента детерминации ($R^2 > 99.9 \%$), рисунок 4.8в. Все расчетные значения времени жизни состояний $^3\text{H}_4$ и $^3\text{F}_4$ приведены в приложении в таблице П2. Существует несколько возможных путей девозбуждения состояния $^3\text{F}_4$, приводящих к эмиссии: внутрицентровый переход $^3\text{F}_4 (1-\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^3\text{H}_6 (1-\text{Tm}^{3+})$, процесс миграции $^3\text{F}_4 (1-$

$\text{Tm}^{3+} \rightarrow {}^3\text{F}_4$ (2-Tm^{3+}) и процесс, обусловленный кросс-релаксацией ${}^3\text{H}_4$ (2-Tm^{3+}) + ${}^3\text{H}_6$ (3-Tm^{3+}) $\rightarrow {}^3\text{F}_4$ (2-Tm^{3+}) + ${}^3\text{F}_4$ (3-Tm^{3+}). Последний доминирует и заключается в миграции энергии между состояниями ${}^3\text{F}_4$ нескольких ионов Tm^{3+} с последующей релаксацией в состояние ${}^3\text{H}_6$. Это подтверждается эмиссионными спектрами, так как наблюдается уменьшение интенсивности линий в диапазоне 1300–1600 нм (переход ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) и резкое увеличение интенсивности полосы при 1600–2200 нм (переход ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), рисунки 4.2а и 4.3.

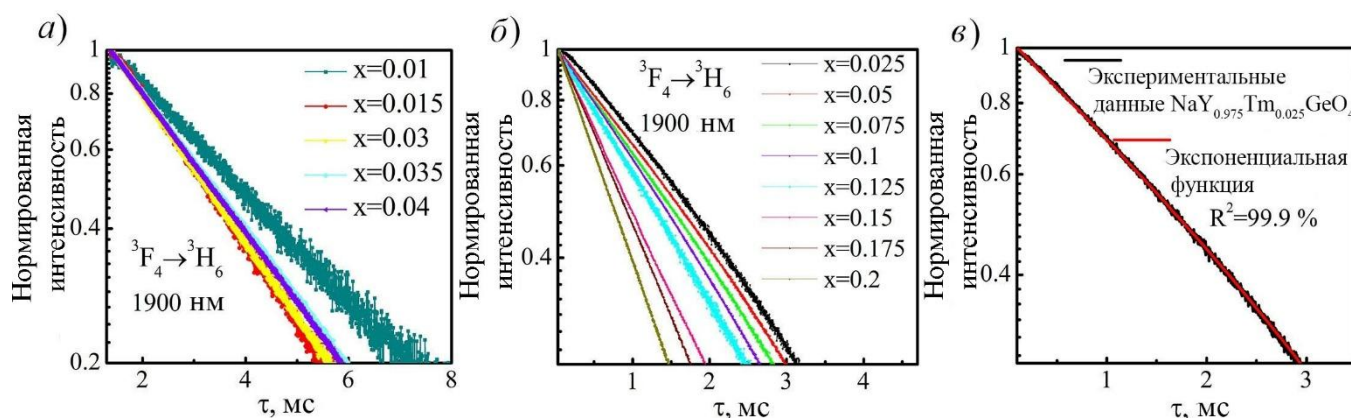


Рисунок 4.8 Кривые затухания состояния ${}^3\text{F}_4$ серий *Tf* (а), *Pr* (б), при $\lambda_{\text{em}} = 1900$ нм; Описание экспериментальных данных образца $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$ при $\lambda_{\text{em}} = 1900$ нм одноэкспоненциальной функцией (в)

Следует отметить, что завышение τ для состояния ${}^3\text{F}_4$ при низких x , рисунок 4.9а, вероятно, обусловлено преобладанием процессов внутрицентрового переноса энергии и кросс-релаксации, которая предшествует заполнению состояния ${}^3\text{F}_4$. При $x > 0.015$ становится значимым миграционный процесс. Таким образом, время жизни состояния ${}^3\text{F}_4$ во многом определяется предшествующими процессами переноса энергии из состояния ${}^3\text{H}_4$ при возбуждении ионов Tm^{3+} излучением с длиной волны $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм. Концентрационную зависимость скорости переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$, рисунок 4.9б, можно разделить на область I, соответствующую малым концентрациям, с заметным вкладом внутрицентровых процессов; область II, соответствующую преобладанию миграционного процесса, о чем свидетельствует отклонение от квадратичной зависимости; и область III, где увеличение скорости миграции энергии между

состояниями 3F_4 ограничено концентрационным тушением. Разбиение на участки зависимости на рисунке 4.9б проводили, опираясь на спектры эмиссии. Точки составов с содержанием ионов Tm^{3+} $x = 0.005$ и пограничное $x = 0.01$ были выделены в отдельный участок, так как для данных содержаний соотношение интегральных интенсивностей линий в диапазонах 1.3 – 1.6 мкм и 1.6 – 2.1 мкм соизмеримы, рисунке 4.2б. Данный факт свидетельствует о преобладании для них внутрицентровых процессов переноса энергии.

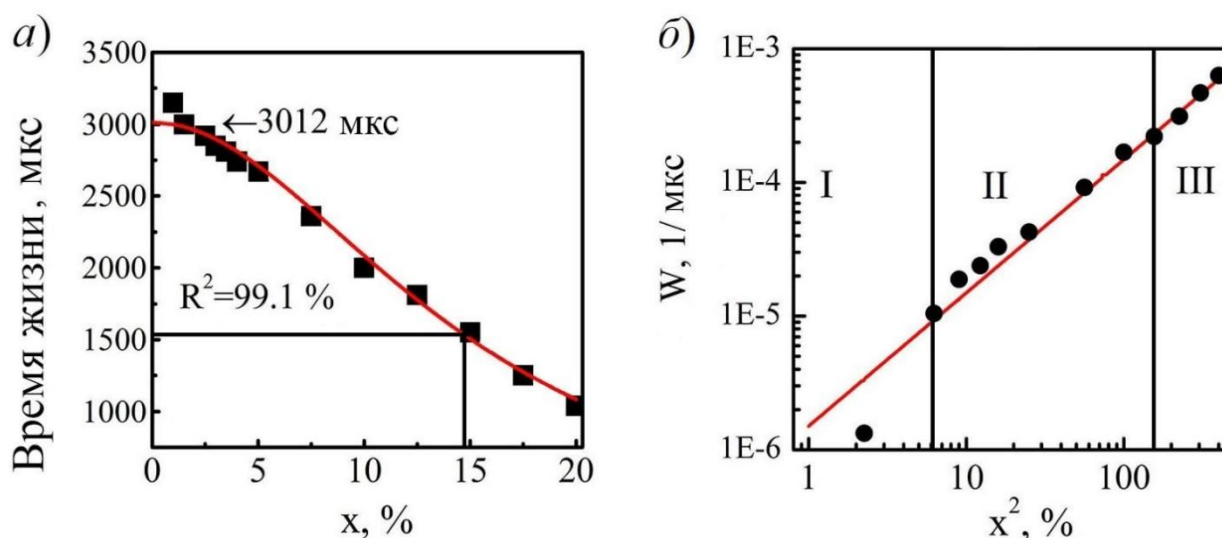


Рисунок 4.9 а) Время жизни состояния 3F_4 ионов Tm^{3+} в $NaY_{1-x}Tm_xGeO_4$ в зависимости от концентрации ионов Tm^{3+} ; б) Скорость переноса энергии $W_{Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}}$ из состояния 3F_4 в зависимости от квадрата концентрации Tm^{3+}

Дополнительно, для оценки термической стабильности оптических характеристик люминофора $NaY_{0.85}Tm_{0.15}GeO_4$ (*Pr*) были проведены температурные исследования в диапазоне $T = 298\text{--}498$ К. Полученные спектры представлены на рисунке 4.10а. Интегральное значение интенсивности, рассчитанное для всего исследуемого диапазона длин волн, с ростом температуры несколько возрастало, что, вероятно, было обусловлено подкачкой за счет энергии фононов. Значения интенсивности, полученные в различных циклах нагрева/охлаждения, воспроизводятся с учетом погрешности, что позволяет говорить о термической стабильности данного люминофора, рисунок 4.10б.

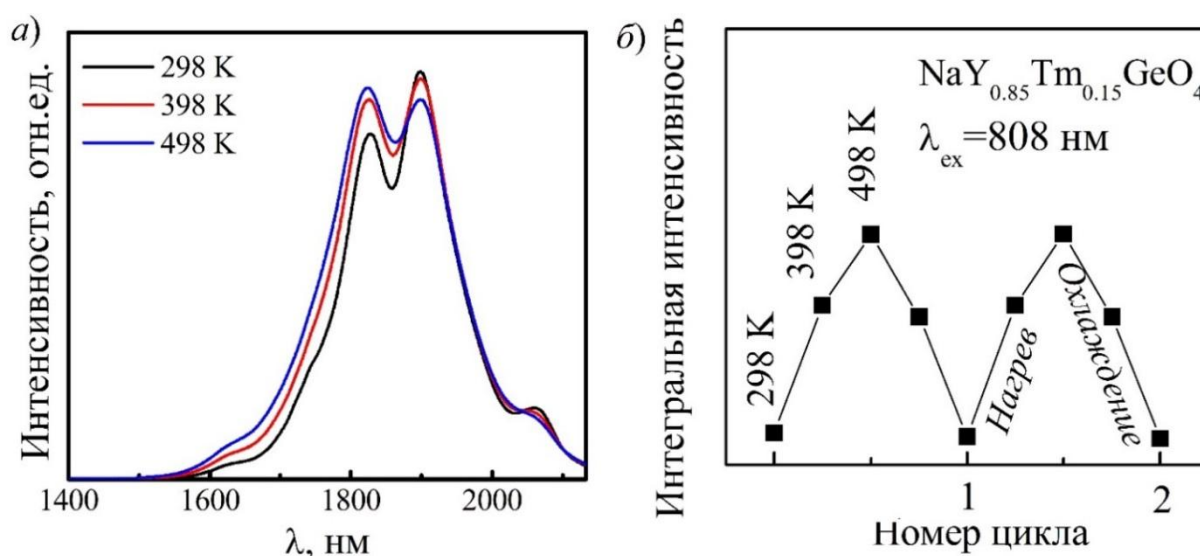


Рисунок 4.10 а) Температурная зависимость спектров эмиссии образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$; б) зависимость интегральной интенсивности образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ при циклических температурных изменениях

4.1.3 Выводы к разделу 4.1

Получены серии образцов состава $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ $x = 0.005\text{--}0.04$ и $x = 0.0\text{--}0.2$. Спектры диффузного отражения содержат широкую полосу поглощения в диапазоне 790–820 нм, связанную с переходом ионов Tm^{3+} из основного состояния $^3\text{H}_6$ в состояние $^3\text{H}_4$, что свидетельствует о возможности возбуждения данных материалов излучением коммерческого лазерного диода с $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$. Времена жизни уровней $^3\text{H}_4$, $^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} и скорость переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ в $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ детально проанализированы как функции концентрации Tm^{3+} . Показано, что ионы Tm^{3+} могут выступать как в роли донора, так и акцептора. На основании полученных данных предположен механизм формирования двух групп люминесцентных линий при 1300–1600 нм и 1600–2100 нм в спектрах $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$). Первая группа линий связана с переходом $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, протекающим как непосредственно после возбуждения ($\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ нм}$) иона Tm^{3+} , так и в результате миграции. Вторая группа линий является следствием миграционно-ускоренной кросс-релаксации. Таким образом, приведены прямые доказательства того, что миграционные процессы происходят

в поликристаллических материалах и являются следствием диполь-дипольных взаимодействий.

4.2 ИК-люминесценция твердых растворов $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$

Для оценки влияния содопирования $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$ ионами Ho^{3+} на скорость миграции, а также для увеличения диапазона свечения за счет смещения длинноволновой границы была изучена система $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$. Появление в содопированных образцах дополнительной эмиссии при 1.9–2.2 мкм, связанной с переходом в ионе Ho^{3+} , позволило оптимизировать состав люминофора $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, исследованного ранее, и сделать его более подходящим для применения в фотонике, в частности в качестве лазерной среды [143]. Испускаемое $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ излучение ($\lambda_{\text{em}} = 1.6\text{--}2.2$ мкм) охватывает сразу третье и четвертое окна прозрачности биологических тканей, что позволяет говорить о возможности их дальнейшего использования для визуализации тканей [85].

Цитратно-нитратным методом с отжигом в муфельной печи были получены две серии твердых растворов $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.03$) (SH1), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.055$) (SH2), с замещением ионов Tm^{3+} и Y^{3+} на ионы Ho^{3+} , соответственно. Все образцы, как показано методом РФА, однофазны и кристаллизуются в структуре оливина (рисунок 4.11). Рассчитанные параметры элементарной ячейки представлены в приложении, в таблице ПЗ.

Профили спектров диффузного отражения схожи для всех синтезированных германатов содопированных ионами $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. На рисунке 4.12а, б представлены спектры образцов $\text{NaY}_{0.8}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, измеренные в областях 200–730 нм и 730–2000 нм. Представленные спектры содержат типичные линии, связанные с электронными переходами из основного в возбужденные состояния в ионах Tm^{3+} (1) и Ho^{3+} (2) [144]. Соответствующие возбужденные электронные состояния указаны на рисунках 4.12а, б. Следует отметить некоторые особенности спектров. Прежде всего, в диапазоне 740–820 нм имеется полоса, связанная с переходом в возбужденное состояние $^3\text{H}_4$ Tm^{3+} ,

следовательно, образцы могут быть возбуждены излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм коммерческих лазерных диодов. Кроме того, в диапазоне 1580–2000 нм видна широкая полоса, связанная с переходом $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ в Tm^{3+} . Она состоит из компонент с центрами при 1626 нм (6150 см^{-1}), 1724 нм (5800 см^{-1}), 1797 нм (5564 см^{-1}) и 1874 нм (5336 см^{-1}). Эта полоса перекрывается с малоинтенсивным пиком при 1955 нм (5115 см^{-1}), обнаруженным в спектре соединений, содопированных Ho^{3+} и обусловленным переходом $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ в Ho^{3+} . Наличие поглощения в этом диапазоне указывает на возможность формирования ближнего ИК-излучения (БИК) в $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Ho^{3+} в диапазоне 1.6–2.2 мкм. Несколько малоинтенсивных пиков можно также обнаружить при 350 нм (28571 см^{-1}) и 470 нм (21276 см^{-1}), они связаны с переходами $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_2$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{G}_4$ в Tm^{3+} , соответственно.

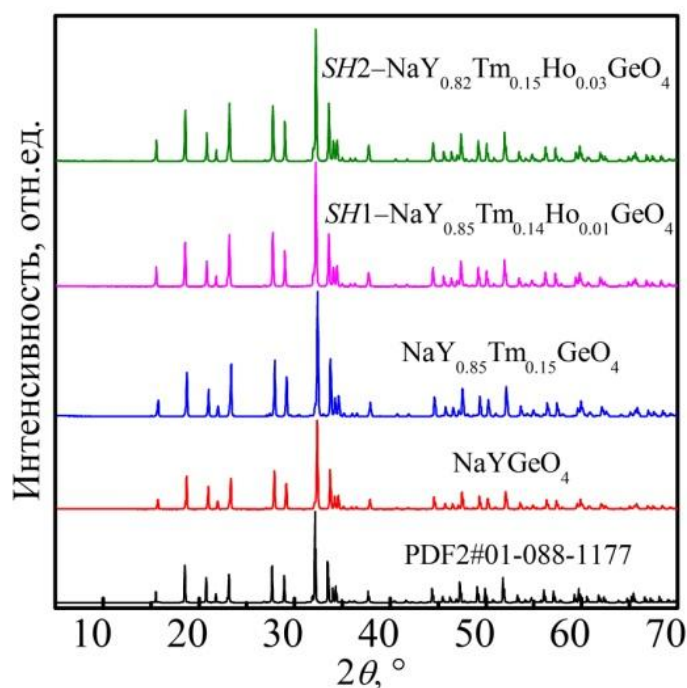


Рисунок 4.11 Дифрактограммы $\text{NaY}_{0.82}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$ (SH2), $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.14}\text{Ho}_{0.01}\text{GeO}_4$ (SH1), $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, NaYGeO_4 , дифракционные данные NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177) [6]

Ширина запрещенной зоны порошка $\text{NaY}_{0.8}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$ была оценена по данным, полученным в области 203–214 нм, где наблюдается спад диффузного отражения. Для расчета использовался метод Кубелки-Мунка. Величина

запрещенной зоны $\text{NaY}_{0.8}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$ составляет 5.9 эВ, что близко к значению 5.69 эВ, полученному ранее для германата $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$.

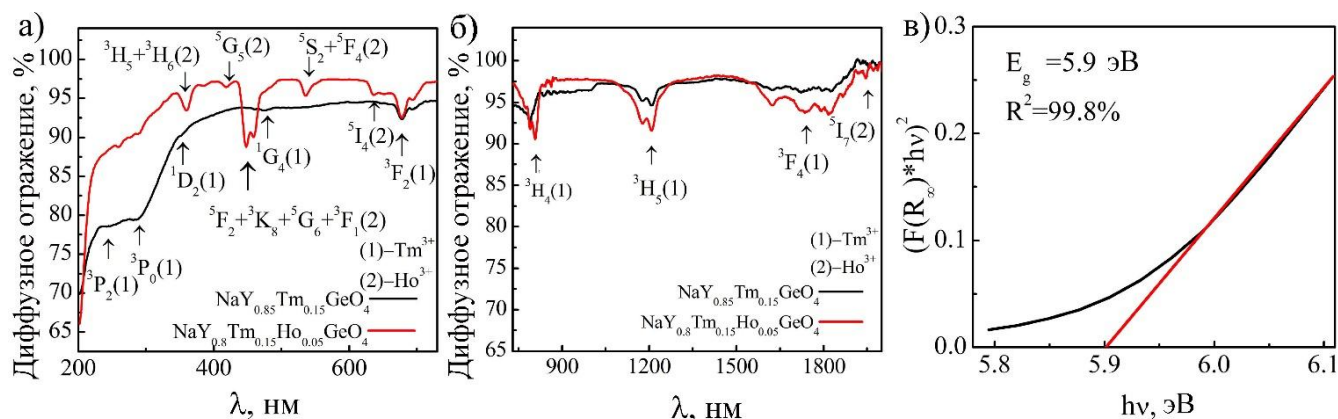


Рисунок 4.12 Спектры диффузного отражения $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ (SH2), $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$ (SH1), полученные в диапазонах 200 – 730 нм (а) и 730 – 2000 нм (б); Результаты экстраполяции функции Кубелки-Мунка на ось абсцисс для образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$ (в)

4.2.1 Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ (SH1), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ (SH2)

Как упоминалось ранее, материалы содопированные Ho^{3+} , Tm^{3+} , могут излучать свет не только в БИК, но и в видимом спектральном диапазоне за счет процессов ап-конверсии. Согласно литературным данным, ионы гольмия не могут быть непосредственно возбуждены излучением с длиной волны 808 нм. Их эмиссия в видимом диапазоне зависит от передачи энергии из состояний $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ ионов Tm^{3+} , которые возбуждаются в результате процесса ап-конверсии. Люминесценции в видимом диапазоне спектра у материалов серий SH1, SH2 не наблюдалось. Вероятно, это обусловлено тем, что в германатах $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Tm}_x\text{Ho}_y\text{GeO}_4$ процессы даунконверсии протекают более эффективно, а время жизни состояния $^3\text{H}_4$ слишком мало. Для образца $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ оно составило всего 0.014 мс. Как следствие, населенность состояния $^3\text{H}_4$ оказывается недостаточной для перехода на более высоколежащие $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ состояния ионов Tm^{3+} . Таким образом, в люминофорах $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Ho^{3+} следует ожидать минимальных потерь энергии в ионах тулия и гольмия в процессе даун-

конверсии, что должно привести к эффективному преобразованию излучения с длиной волны 808 нм в люминесценцию ближнего ИК-диапазона.

Спектры люминесценции в БИК области всех образцов при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм представлены на рисунках 4.13а, б. Все спектры содержат широкую полосу излучения, состоящую из двух наборов перекрывающихся линий: одна из них при 1640–1910 нм обусловлена переходом $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ в ионах Tm^{3+} , другая при 1910–2240 нм связана с переходами $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ в ионах Ho^{3+} .

Как следует из рисунка 4.13а, замещение ионов Tm^{3+} на ионы Ho^{3+} в серии SH1 приводит к увеличению интенсивности гольмиевых линий по сравнению с тулиевыми, рисунок 4.13в. Отметим, что относительный рост линии гольмия в области 1910–2240 нм важен для многих практических приложений, но поскольку он сопровождается уменьшением суммарной интегральной интенсивности, то необходимо правильно подобрать соотношение концентраций $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Важно, чтобы интенсивность излучения оставалась высокой во всем диапазоне свечения. Из рисунка 4.13а следует, что люминофоры $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Ho^{3+} могут эффективно преобразовывать излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм только при достаточном содержании тулия. Поэтому, в серии SH2 содержание Tm^{3+} было зафиксировано равным 15 %, и замещали оптически неактивный ион Y^{3+} . Далее речь пойдет только о серии SH2.

На рисунке 4.13г показано постепенное уменьшение интегральной интенсивности линии в области 1640–2240 нм в серии SH2. В то же время на вставке видно увеличение интенсивности гольмиевых линий, которое достигает максимума для образцов $\text{NaY}_{0.82}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$ ($X_c = 0.18$), $\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$ ($X_c = 0.185$) с соотношением $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, близким к 5/1. Эти составы по-прежнему демонстрируют довольно высокую интенсивность линии Tm^{3+} , связанной с переходом $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$.

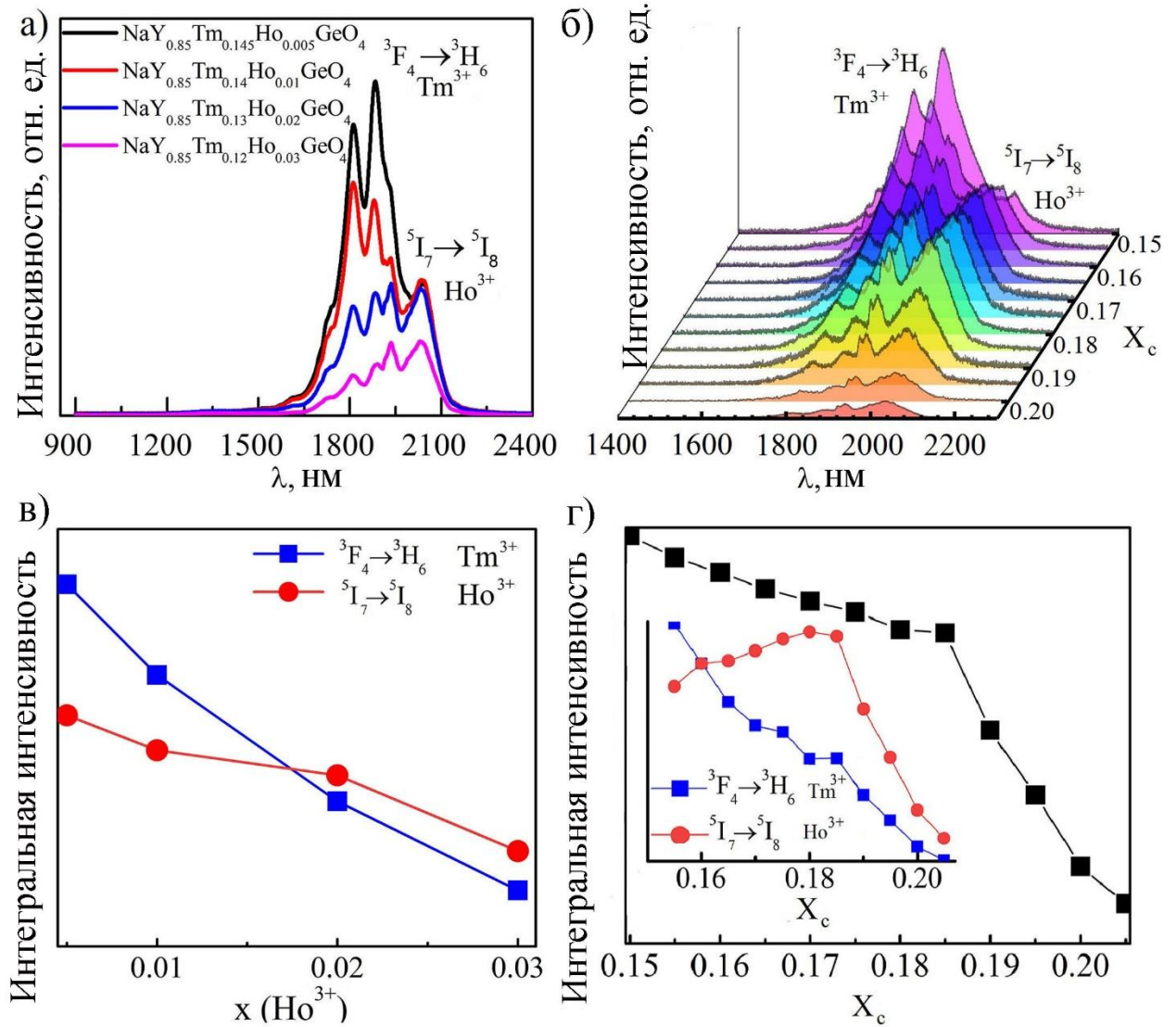


Рисунок 4.13 Спектры люминесценции БИК при $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм серий SH1 (а) и SH2 (б); Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей в диапазонах 1640 – 1910 нм (переход ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ в ионах Tm $^{3+}$) и 1910 – 2240 нм (переход ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ в ионах Ho $^{3+}$) серий SH1 (в) and SH2 (г)

Разные скорости изменения интегральной интенсивности в диапазонах X_c 0.15–0.185 и 0.185–0.205 указывают на различные механизмы тушения, происходящего при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 808 нм в серии SH2. Наклон первой области был описан с помощью трех функций,

формула 1.12 $\frac{I_0}{I_x} \propto X_c^{\frac{\theta}{3}}$ для случаев, когда θ равно 6, 8 или 10, что соответствует трем типам электростатического взаимодействия, рисунки 4.14а,б,в. Наибольший коэффициент детерминации, $R^2 = 99.1$ %, был достигнут при $\theta = 6$, рисунок 4.14а,

следовательно, перенос энергии (ET) между активными центрами (Tm^{3+}/Ho^{3+}) при $X_c = 0.15–0.185$ происходил преимущественно за счет диполь-дипольного взаимодействия. Резкое снижение интенсивности в области высоких концентраций ($X_c = 0.185–0.205$), вероятно, связано с перенасыщением системы активными центрами. В таком случае безызлучательные процессы становятся более вероятными и происходит тушение люминесценции.

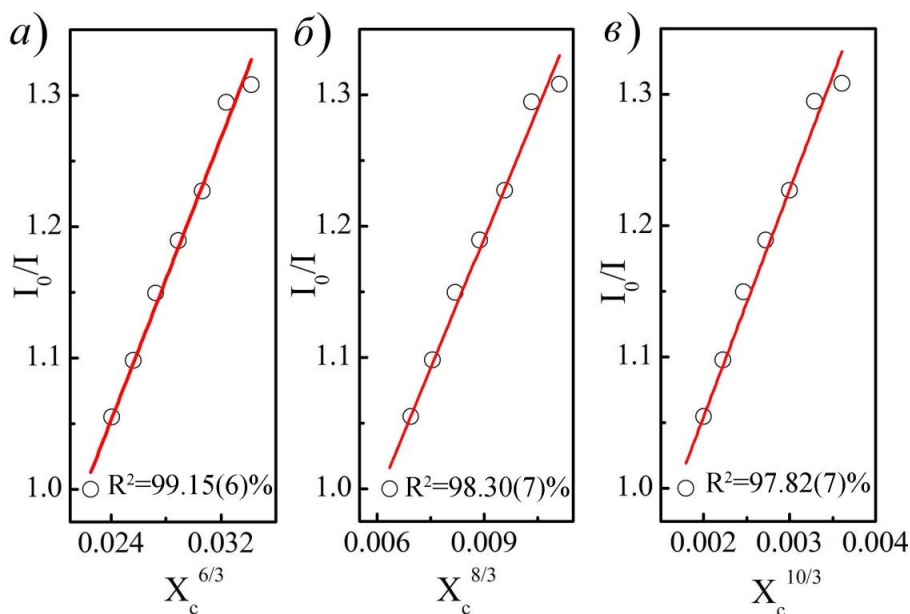


Рисунок 4.14 Зависимость I_0/I от $X_c^{6/3}$ (а), $X_c^{8/3}$ (б), $X_c^{10/3}$ (в) для серии SH2

4.2.2 Кинетика затухания люминесценции $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Ho_xGeO_4$

Кривые затухания измерялись при возбуждении импульсом с $\lambda_{ex} = 808$ нм, излучение детектировалось при 1815, 1900 нм (переход $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионах Tm^{3+}), 1940, 2040 нм (переход $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ в ионах Ho^{3+}). Полученные результаты представлены на рисунке. 4.15а. Все кривые имеют экспоненциальную форму и описывались соответствующей функцией (формула 1.13). Рассчитанные значения времени жизни представлены в приложении в таблице П4.

Из литературных данных следует, что существует три случая, когда кривые затухания могут иметь экспоненциальную форму. Во-первых, в случае собственного распада возбужденных состояний донора и прямого взаимодействия между донором и акцептором [145]. В этом случае τ определяется типом мультипольного взаимодействия и уменьшается с ростом концентрации

содопанта [70]. Другой случай – промежуточный, он наблюдается, когда скорость миграции энергии от донора к акцептору сопоставима с вероятностью собственного распада возбужденного состояния донора [74]. Тогда время распада возбужденных состояний будет зависеть от температуры, и будет происходить изменение соотношения заселенностей состояний ионов донора и акцептора [146]. Третий случай связан с ускоренной миграцией. При достаточно высоких концентрациях ионов доноров миграция энергии между их возбужденными состояниями может происходить достаточно быстро, чтобы установилось равновесие в донорной системе. В этом случае скорость распада возбужденных состояний донора будет определяться, помимо его собственного распада, вероятностью конечного акта взаимодействия с акцептором или внутренней релаксацией акцепторов [76]. Последнее может привести к увеличению времени жизни возбужденных состояний с ростом концентрации.

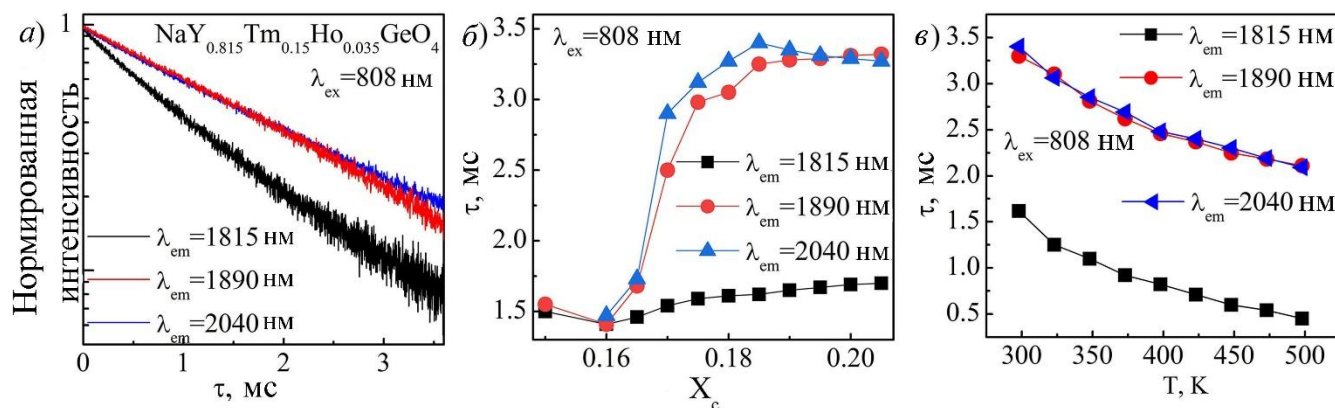


Рисунок 4.15 Кривые затухания люминесценции порошка

$\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$, регистрируемые при 1815, 1900 и 2040 нм, $\lambda_{ex} = 808$ нм (а). Зависимость τ от X_c для серии SH2 (б); температурная зависимость значений времени жизни для состава $\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$ (в)

Согласно концентрационной зависимости, представленной на рисунке 4.15б, в исследованной системе SH2 наблюдается увеличение времени жизни возбужденных состояний 3F_4 с 1.5 до 3.32 мс. Температурные зависимости на рисунке 4.15в демонстрируют одинаковое изменение значений времени жизни возбужденных состояний, а именно небольшое уменьшение, как для ионов Tm^{3+}

(3F_4), так и для Ho^{3+} (5I_7). Расчетные значения приведены в приложении, таблица П5. С ростом температуры происходит увеличение числа фононов, что приводит к увеличению вероятности безызлучательных процессов и уменьшению времени жизни возбужденных состояний Tm^{3+} (3F_4) и Ho^{3+} (5I_7). Так как скорость уменьшения времени жизни линий при 1815, 1900 и 2040 нм одинакова, можно сделать вывод, что увеличение температуры не влияет на соотношение их заселенностей. Что, согласно литературным данным (см. раздел 1.4.2.2), позволяет отбросить промежуточный случай миграции.

Экспоненциальный вид кривых затухания; отсутствие влияния температуры на соотношение заселенностей состояний Tm^{3+} (3F_4); а также выход значений времени жизни состояния 3F_4 на плато ($\tau = 3.28\text{--}3.32$ мс) при больших концентрациях допанта $X_c \geq 0.185$, позволяют сделать вывод о наличии ускоренной миграции энергии между состояниями 3F_4 (Tm^{3+}) в донорной подсистеме люминофоров $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$.

Скорость миграции между состояниями 3F_4 (Tm^{3+}) была рассчитана из уравнения 1.16, где в качестве τ_0 было взято время жизни возбужденного состояния 3F_4 для состава $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ (1.5 мс), рисунок 4.16. Скорость переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ в присутствии ионов Ho^{3+} рассчитывалась из времени жизни нижележащих штарковских подуровней при $\lambda_{\text{em}} = 1815$ нм, чтобы минимизировать вклад перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} . В отличие от случая монодопированной системы, для которой наблюдался рост $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ между состояниями 3F_4 (Tm^{3+}), рисунок 4.10, для системы $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ характерно уменьшение $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ с ростом содержания ионов Ho^{3+} . Ионы Ho^{3+} выступают в качестве конечного центра локализации энергии, мигрирующей в донорной подсистеме Tm^{3+} , и релаксируют из возбужденного состояния 5I_7 в основное 5I_8 с испусканием фотона с $\lambda = 2050$ нм.

Таким образом, благодаря содопированию ионами Tm/Ho становится возможным расширить концентрационный ряд в системе NaYGeO_4 без значительной потери интенсивности эмиссии.

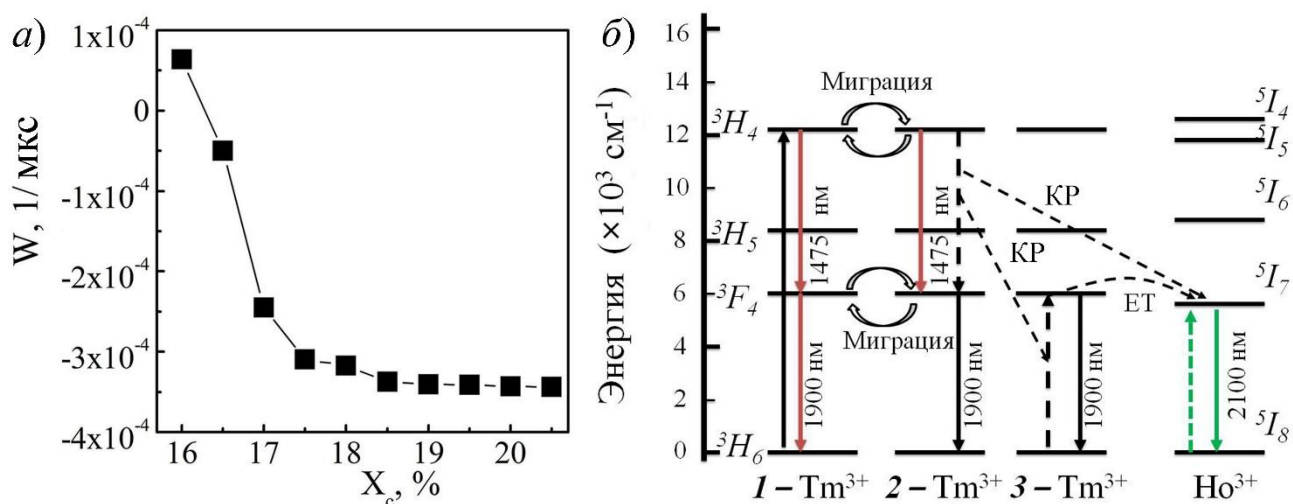


Рисунок 4.16 а) Концентрационная зависимость скорости переноса энергии между состояниями 3F_4 (Tm^{3+}) $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ в присутствии ионов Ho^{3+} ; б) Упрощенная диаграмма энергетических состояний иона $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ и механизм формирования люминесценции в системе $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$

Для системы $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ возможны два механизма передачи энергии от Tm^{3+} к Ho^{3+} , рисунок 4.16б. Первый механизм - это переход из состояния 3H_4 за счет кросс-релаксации. Второй - переход в результате ускоренной миграции из состояния 3F_4 . С точки зрения энергий последний вариант более вероятен. В процесс переноса, очевидно, вовлечены нижние подуровни состояния 3F_4 в ионе Tm^{3+} , поскольку время жизни вышележащих подуровней меньше изменяется с увеличением содержания Ho^{3+} ($\Delta\tau = 0.2 \text{ мс}$), рисунок 4.15б. Это объясняется перекрытием нижних подуровней состояния 3F_4 ($\Delta E = 5623\text{--}5976 \text{ см}^{-1}$) с верхними компонентами уровня 5I_7 ($\Delta E = 5110\text{--}5377 \text{ см}^{-1}$).

4.3 ИК-люминесценция $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$

Для смещения эмиссионных полос в более глубокую ИК область, а также для сравнения влияния присутствия ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} на скорость миграции в донорной системе ионов Tm^{3+} была получена серия $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$). Согласно результатам РФА, все образцы являлись однофазными и кристаллизовались в структуре оливина, рисунок 4.17. Результаты расчетов параметров элементарной ячейки представлены в приложении в таблице П6.

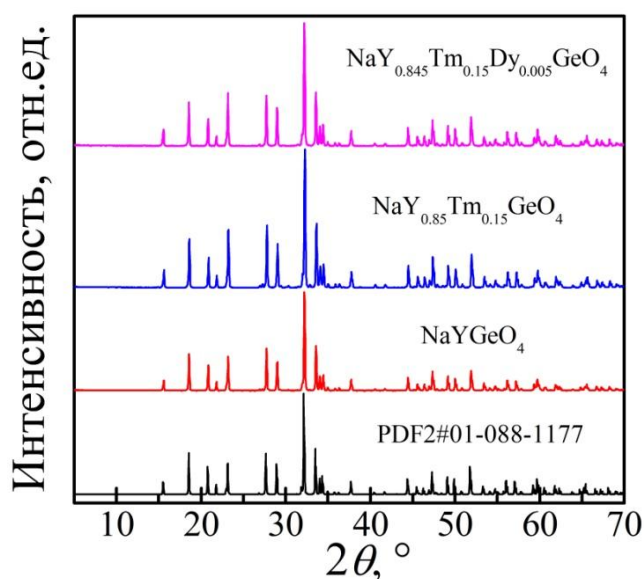


Рисунок 4.17 Дифрактограммы $\text{NaY}_{0.845}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.005}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, NaYGeO_4 , дифракционные данные NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177) [6]

Профили спектров диффузного отражения серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$) несколько отличались от спектра $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, рисунок 4.18. Значительным различием является наличие характерных линий поглощения ионов Dy^{3+} при 1294 нм (7727.9 см^{-1}), 1730 нм (5780 см^{-1}), обусловленных переходами из основного состояния ${}^6\text{H}_{15/2}$ в возбужденные ${}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}$ и ${}^6\text{H}_{11/2}$, соответственно. Примечательно, что спектры образцов, содержащих диспрозий, не имели фундаментальной полосы поглощения в области длин волн 200–250 нм. Вероятно, для серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ величина запрещенной зоны смещена ближе к 6 эВ (ширина запрещенной зоны матрицы NaYGeO_4). Однако

подтвердить это не представлялось возможным ввиду приборных ограничений спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu).

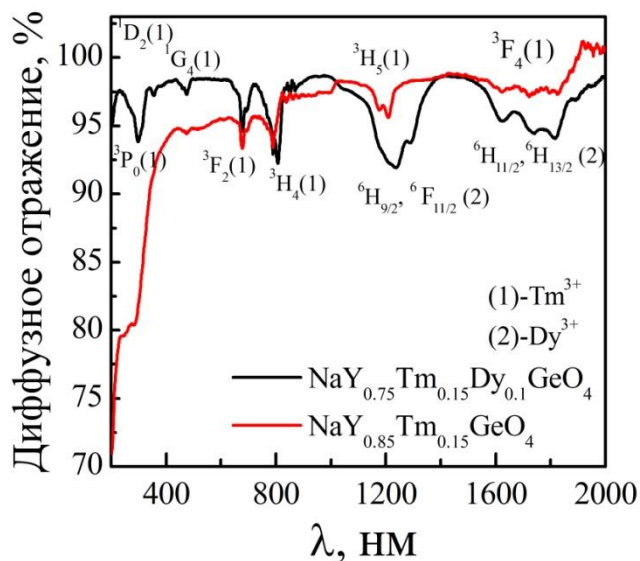


Рисунок 4.18 Спектры диффузного отражения образцов $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.75}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.1}\text{GeO}_4$

Согласно литературным данным, для ионов Dy^{3+} характерно наличие электронного состояния $^6\text{F}_{5/2}$, которое обуславливает наличие полосы поглощения при 800 нм [147]. Однако данный пик крайне малоинтенсивен, как следствие ионы Dy^{3+} напрямую практически не поглощают возбуждение от коммерческого диода с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм.

4.3.1 Эмиссионные спектры $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$

При съемке эмиссионных спектров серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002$ – 0.1) возбуждение проводилось в состояние $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} длиной волны 808 нм. На ИК-спектрах в области 1.6–2.1 мкм наблюдалась широкая полоса, связанная с переходом $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} , рисунок 4.19. Механизм формирования данной линии был подробно описан в разделе 4.1. С ростом концентрации ионов Dy^{3+} интенсивность линии 1.6–2.1 мкм значительно уменьшалась. При содержании ионов Dy^{3+} $x = 0.005$ интегральная интенсивность линии уменьшалась в ~ 2.5 раза, а при $x \geq 0.01$ была неотличима от фона. Резкое уменьшение интенсивности даже при небольших содержаниях диспрозия, обусловлено значительным перекрытием

подуровней состояний 3F_4 (Tm^{3+}) $5623\text{--}5976\text{ см}^{-1}$ и $^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}) $5865\text{--}6173\text{ см}^{-1}$ [69], что обуславливает эффективный перенос возбуждения от Tm^{3+} к Dy^{3+} . Для сравнения, подуровни состояния 5I_7 (Ho^{3+}) находятся в диапазоне энергий $5110\text{--}5377\text{ см}^{-1}$ [69]. В случае серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Dy_xGeO_4$ перенос возбуждения из состояния 3F_4 происходит с верхних подуровней, а в $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Ho_xGeO_4$ с нижних. Результатом значительного перекрытия подуровней состояний 3F_4 (Tm^{3+}) и $^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}) является переход ионов Dy^{3+} из основного состояния в вышележащее $^6H_{15/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$.

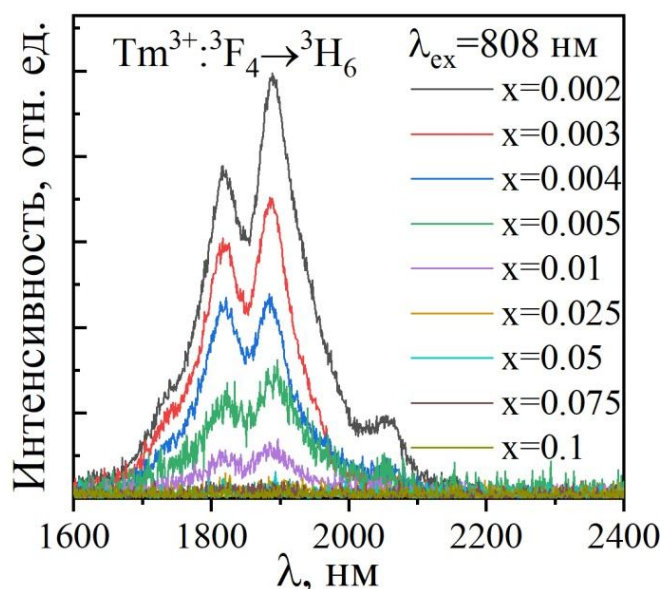


Рисунок 4.19 Спектры БИК люминесценции серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Dy_xGeO_4$ в диапазоне $1.6\text{--}2.4\text{ мкм}$, $\lambda_{ex} = 808\text{ нм}$

После переноса энергии из состояния 3F_4 (Tm^{3+}) на уровень $^6H_{11/2}$ (Dy^{3+}), происходит безызлучательная релаксация $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ с последующим переходом в основное состояние $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ и испусканием фотона с $\lambda = 2935\text{ нм}$. Следствием данных процессов является наличие широкой полосы в диапазоне $2750\text{--}3000\text{ нм}$, рисунок 4.20а. Необходимо отметить, что для регистрации данной линии, потребовалась установка дополнительного усилителя сигнала, что свидетельствует о его малой интенсивности. Последнее, вероятно, обусловлено большими потерями энергии при безызлучательном переходе $^6H_{11/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, рисунок 4.20в.

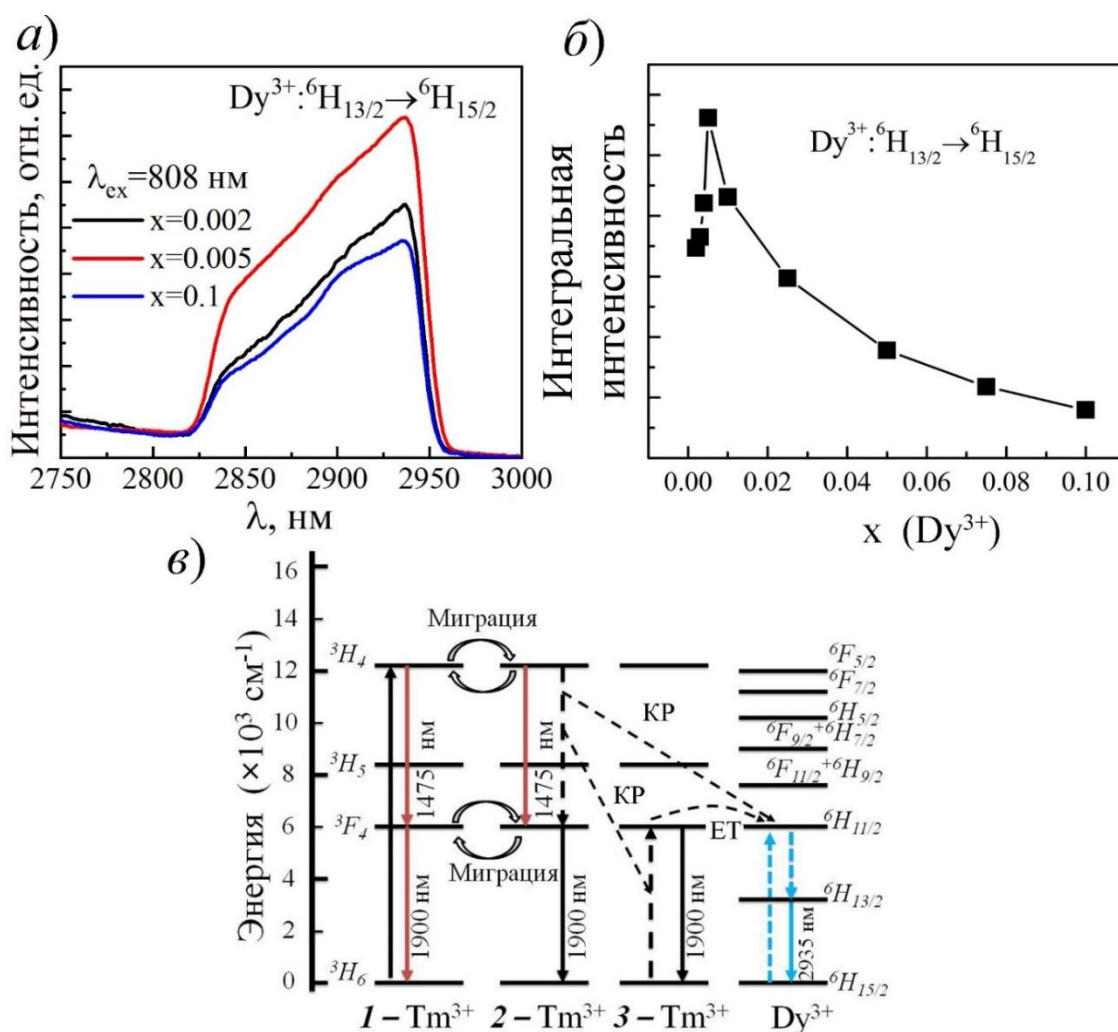


Рисунок 4.20 а) Спектры ИК-люминесценции при $\lambda_{ex} = 808$ нм серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ в диапазоне 2750–3000 нм; б) Концентрационная зависимость интегральной интенсивности серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$; в) Участок диаграммы энергетических состояний ионов $\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ и механизм формирования люминесценции в системе $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$

Максимальная интенсивность линии при 2935 нм наблюдалась для состава $\text{NaY}_{0.845}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.005}\text{GeO}_4$, при дальнейшем увеличении содержания диспрозия наблюдалось концентрационное тушение, обусловленное перенасыщением системы активными центрами, рисунок 4.20б. На основании спектроскопических данных была предложена схема формирования люминесценции в системе $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$, рисунок 4.20в. Предложенный механизм аналогичен установленному для серии $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, единственным отличием

является перенос возбуждения с верхних подуровней состояния 3F_4 иона Tm^{3+} и наличие безызлучательного перехода ${}^6H_{11/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ в ионах Dy^{3+} .

4.3.2 Кинетика затухания люминесценции $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Dy_xGeO_4$

Для сравнения степени влияния ионов Ho^{3+} и Dy^{3+} на скорость миграции в донорной системе ионов Tm^{3+} были получены кривые затухания люминесценции при $\lambda_{em} = 1815, 1900$ нм, $\lambda_{ex} = 808$ нм, рисунок 4.21а. Они имели экспоненциальный вид и были описаны соответствующей функцией. Расчетные значения времени жизни изменялись в пределах 1.5–8.4 мс и приведены в приложении в таблице П7. Зависимость времени жизни серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Dy_xGeO_4$ ($x = 0.002–0.1$) от концентрации Dy^{3+} приведена на рисунке 4.21б. С ростом содержания ионов Dy^{3+} время жизни состояния 3F_4 (Tm^{3+}) увеличивалось, что обусловлено уменьшением скорости миграции. Скорость переноса $W_{Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}}$ в присутствии ионов Dy^{3+} рассчитана аналогично тому как это было сделано в разделе 4.2.2, и ее зависимость от суммарной концентрации допантов приведена на рисунке 4.21в.

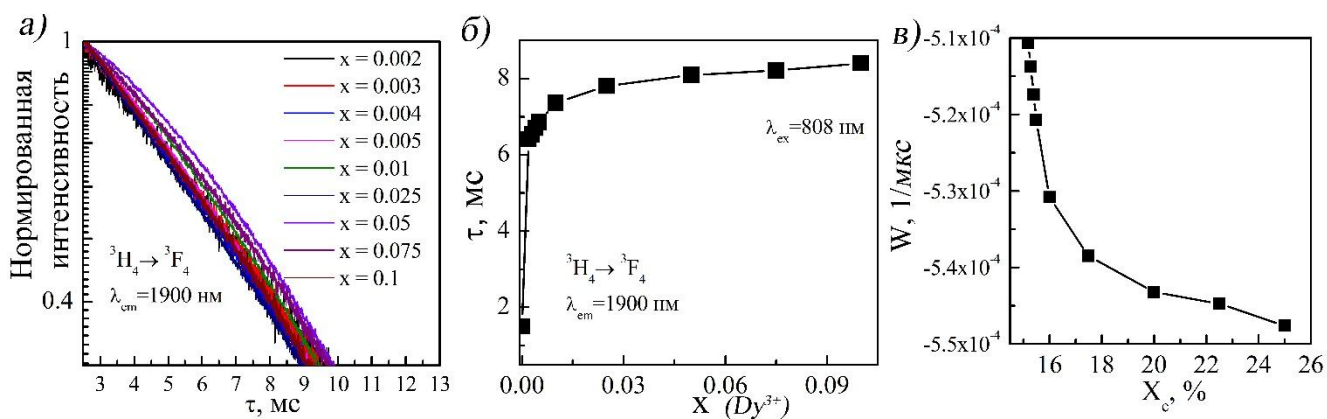


Рисунок 4.21 а) Кривые затухания люминесценции серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Dy_xGeO_4$, регистрируемые при 1900 нм, $\lambda_{ex} = 808$ нм; б) Зависимость τ от x ; в)

Концентрационная зависимость скорости переноса энергии между состояниями

3F_4 (Tm^{3+}) $W_{Tm^{3+} \rightarrow Tm^{3+}}$ в присутствии ионов Dy^{3+}

Аналогично ионам Ho^{3+} в серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Ho_xGeO_4$, ионы Dy^{3+} выступают в роли центров локализации энергии в системе и преобразуют ее в

фотон с $\lambda = 2940$ нм, что приводит к уменьшению скорости миграции в донорной системе ионов Tm^{3+} . Однако важно отметить, что в данном случае изменение более значительно, вероятно, это связано с большим перекрытием состояний $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) и $^6\text{H}_{11/2}$ (Dy^{3+}), что приводит к более эффективному энергетическому обмену, чем между $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

Концентрационная зависимость времени жизни соответствует спектрам эмиссии. При содержании ионов Dy^{3+} $x \geq 0.01$ время жизни состояния $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) уменьшается менее интенсивно, это может быть связано с концентрационным тушением вследствие увеличения вероятности безызлучательных переходов. Последнее в свою очередь приводит к уменьшению интенсивности свечения в диапазоне 1600–2100 нм.

4.3.3 Выводы к разделам 4.2 и 4.3

Получены серии $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ с $x = 0.005$ – 0.03 и $x = 0.0$ – 0.055 , соответственно и $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002$ – 0.1). Спектры диффузного отражения порошков содержат полосы поглощения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах, соответствующие переходам из основных состояний $^3\text{H}_6$, $^5\text{I}_8$ или $^6\text{H}_{15/2}$ на возбужденные в ионах Tm^{3+} , Ho^{3+} или Dy^{3+} , соответственно. Для системы $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$, Ho^{3+} проведены комплексные исследования концентрационных зависимостей. Установлено, что оптимальное соотношение $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ для матрицы NaYGeO_4 близко к 5/1. Присутствие ионов Ho^{3+} увеличивает предел допирования системы $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$. Детально проанализированы времена жизни уровней $^3\text{F}_4$, (Tm^{3+}), $^5\text{I}_7$ (Ho^{3+}) и скорость переноса энергии $W_{\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}}$ в $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ как функции концентрации Tm^{3+} . Полученные данные позволили объяснить механизм образования линий в диапазонах 1640–1910 нм и 1910–2240 нм, обусловленных переходами $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в ионах Tm^{3+} и $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ в Ho^{3+} . Показано, что передача энергии от ионов тулия к ионам гольмия происходит с участием ускоренной миграции в донорной системе за счет диполь-дипольного взаимодействия. Благодаря интенсивной широкой полосе излучения в диапазоне 1640–2240 нм

состав $\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$ может быть использован в качестве материала, излучающего в третьем и четвертом БИК-спектральных окнах, для визуализации биологических тканей.

Внедрение ионов диспрозия позволяет добиться люминесценции в диапазоне 2.7–3 мкм. Установлено, что оптимальное содержание Dy^{3+} составило 0.5 %. Из-за большего перекрытия электронных подуровней Tm^{3+} и Dy^{3+} , наблюдаемое уменьшение скорости миграции более значительно, чем в случае с Ho^{3+} . Перенос энергии от ионов Tm^{3+} к ионам Dy^{3+} происходил с верхних подуровней состояния $^3\text{F}_4$, в отличие от случая с ионами Ho^{3+} .

Результаты исследований, приведенные в разделах 4.1–4.3, опубликованы в работах [A1, A3, A5, A6, A12, A 13, A14, A15, A18].

4.4 Ап-конверсионная люминесценция $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ в видимом диапазоне

Одной из важнейших областей применения люминофоров на основе матрицы NaYGeO_4 является бесконтактная термометрия. Классически для создания люминофоров со свечением в видимой области длин волн и высокой термической чувствительностью применяют допирование ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Как было описано в разделе 1.4.2.4, в этом случае ионы иттербия выступают в качестве донора, а ионы эрбия-акцептора.

Для создания на основе NaYGeO_4 перспективных люминофоров с температурно-зависимыми характеристиками цитратно-нитратным методом с отжигом в СВЧ печи были получены две серии твердых растворов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0-0.35$), $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0-0.6$). Первая серия была необходима для подбора оптимального соотношения $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Согласно результатам РФА все образцы являлись однофазными и кристаллизовались в структуре оливина, рисунок 4.22. Результаты расчетов параметров элементарной ячейки представлены в приложении в таблице П8.

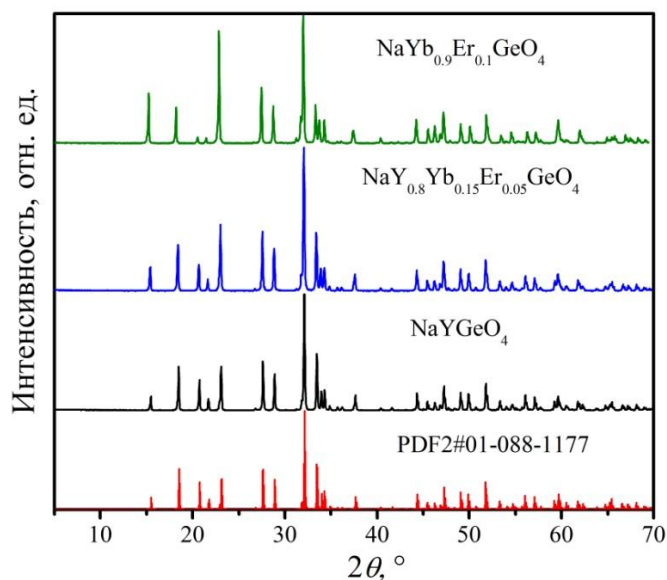


Рисунок 4.22 Дифрактограммы $\text{NaYb}_{0.9}\text{Er}_{0.01}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$, NaYGeO_4 , дифракционные данные NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177) [6]

На следующем этапе исследований были изучены морфологические свойства полученных серий. На рисунке 4.23а приведено СЭМ изображение порошка $\text{NaYb}_{0.9}\text{Er}_{0.01}\text{GeO}_4$, зерна которого имели форму близкую к сферической. Исходя из полученных данных, была построена диаграмма распределения частиц по размерам, рисунок 4.23б. Средний размер зерна составил $r = 0.59 \pm 0.27$ мкм, что соответствовало размерам частиц матрицы NaGdGeO_4 , полученной тем же методом.

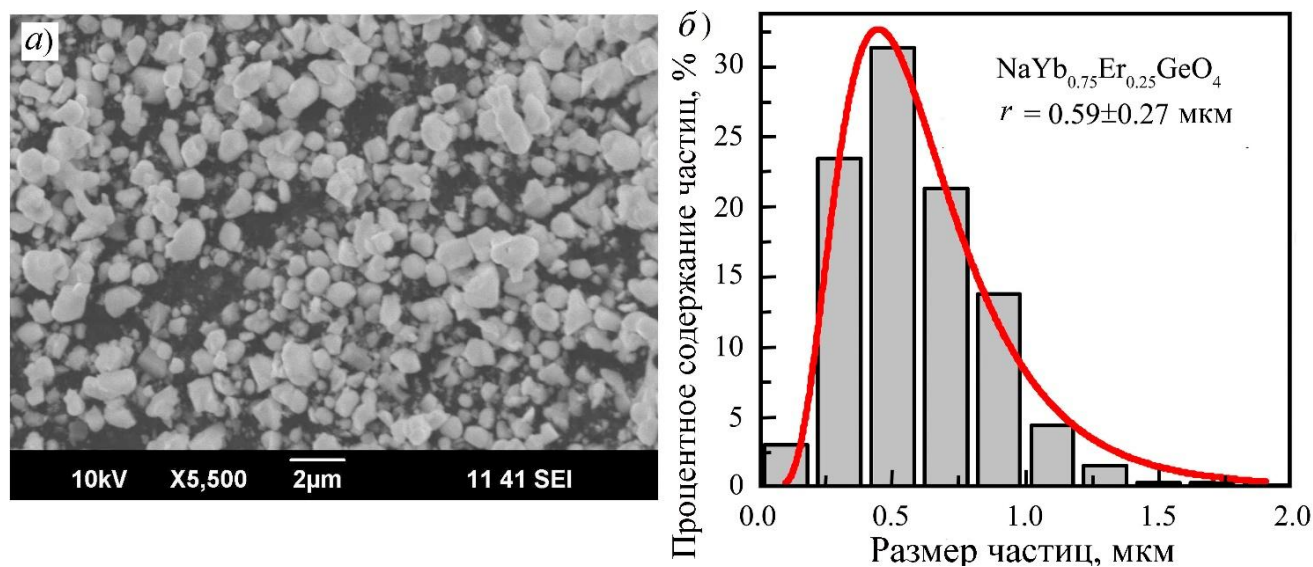


Рисунок 4.23 а) СЭМ изображения порошка $\text{NaYb}_{0.9}\text{Er}_{0.01}\text{GeO}_4$; б) Распределение частиц порошка $\text{NaYb}_{0.9}\text{Er}_{0.01}\text{GeO}_4$ по размерам

4.4.1 Эмиссионные спектры $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$

Спектры ап-конверсионной люминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) образцов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.05\text{--}0.35$) были сняты в диапазоне длин волн 400–900 нм, рисунок 4.24а. В спектрах наблюдаются характерные линии, вызванные $4f - 4f$ переходами в ионах Er^{3+} . Наиболее интенсивные полосы находятся в диапазонах 525–600 нм и 625–725 нм и обусловлены переходами ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, соответственно. Кроме того, в ближнем ИК-диапазоне наблюдается линия, связанная с переходом ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Исходя из полученной концентрационной зависимости интегральной интенсивности, было определено, что максимальной интенсивностью свечения обладал состав $\text{NaYb}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{GeO}_4$ с соотношением сенсibilизатора и активатора ($\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$), равным 3/1, рисунок 4.24б. В

дальнейшем данное соотношение было зафиксировано для серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$).

Использование иттриевой матрицы позволило снизить концентрацию активных центров в образцах и, как следствие, уменьшить вероятность возникновения процессов концентрационного тушения. В серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ наибольшей интенсивностью ап-конверсионной люминесценции обладает образец $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$. Спектры для обоих оптимальных люминофоров представлены на рисунке 4.24а. Согласно полученным результатам, интенсивность $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ из серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ в 5.5 раз выше, чем у $\text{NaYb}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{GeO}_4$ из серии $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$. Отличительной особенностью спектров ап-конверсии $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.06\text{--}0.6$) является наличие небольшого пика с максимумом при 410 нм, обусловленного переходом $^4\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и свидетельствующего о высокой эффективности процессов переноса энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} [148]. При увеличении концентрации допантов до $x > 0.2$, в иттрий содержащей серии происходит изменение доминирующего перехода. Интенсивность линий при 625–725 нм (переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) начинает преобладать над интенсивностью линий при 525–600 нм (переходы $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Этот процесс, вероятно, обусловлен уменьшением расстояния между активными центрами и, как следствие, приводит к уменьшению времени жизни возбужденных состояний. Время жизни основных состояний, как правило, больше, следовательно, при высоких концентрациях допанта более вероятны переходы в более длинноволновом диапазоне.

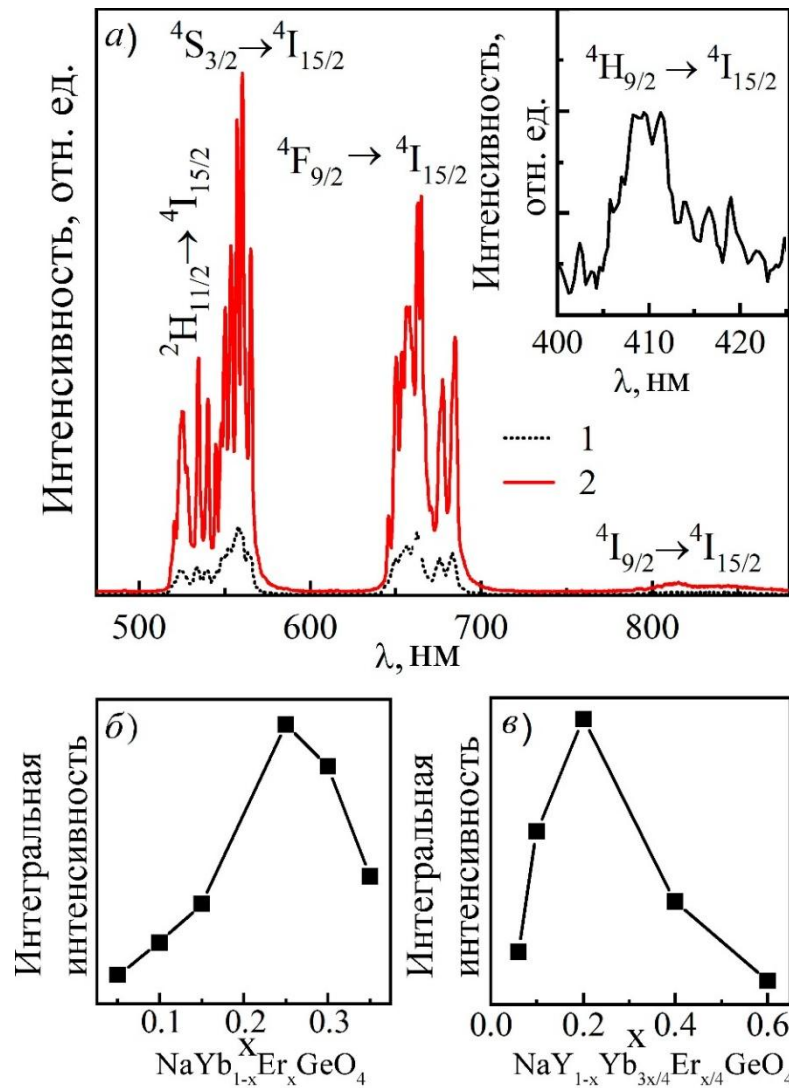


Рисунок 4.24 Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов 1– $NaYb_{0.75}Er_{0.25}GeO_4$ и 2– $NaY_{0.8}Yb_{0.15}Er_{0.05}GeO_4$ (a); Концентрационные зависимости интегральной интенсивности люминесценции образцов $NaYb_{1-x}Er_xGeO_4$ (б) и $NaY_{1-x}Yb_{3x/4}Er_{x/4}GeO_4$ (в)

Для определения механизма концентрационного тушения в системе $NaY_{1-x}Yb_{3x/4}Er_{x/4}GeO_4$ было рассчитано критическое расстояние (R_c) между активными центрами по формуле 1.8. Определенное значение R_c составляет $9.72 \text{ \AA}$, следовательно перенос энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} осуществлялся за счет электростатического взаимодействия. Для определения типа взаимодействия наклон интегральной интенсивности в области тушения люминесценции был

описан с помощью трех функций $\frac{I_0}{I_x} \propto X^{\frac{\theta}{3}}$ (формула 1.12). Полученные зависимости

для случаев когда θ равно 6, 8 или 10 приведены на рисунке 4.25. Наибольший коэффициент детерминации наблюдается для последнего случая, что свидетельствует о протекании преимущественно квадруполь-квадрупольного взаимодействия в системе.

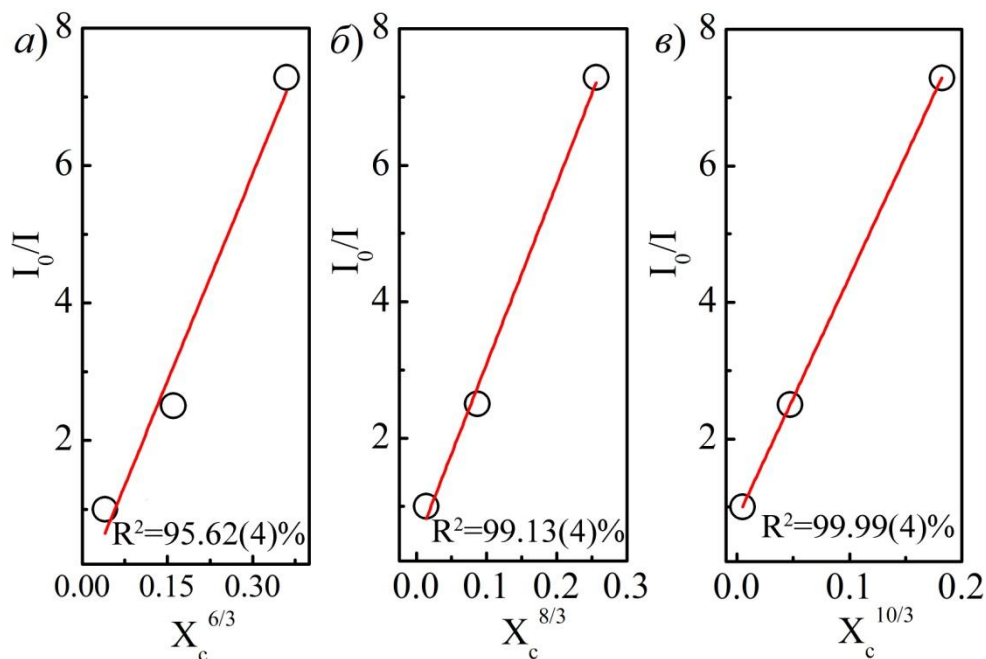


Рисунок 4.25 Зависимость I_0/I от $X_c^{6/3}$ (a), $X_c^{8/3}$ (b), $X_c^{10/3}$ (c) серии $\text{NaYb}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$

Для подтверждения протекания ап-конверсионных процессов в системе в ходе работы была исследована зависимость интенсивности люминесценции $\text{NaYb}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{GeO}_4$ от плотности мощности возбуждающего излучения ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм) в диапазоне $P = 7.2\text{--}50$ мВт/мм², рисунок 4.26. Зависимости для полос в двух областях 525–600 и 625–725 нм имеют квадратичную форму, что согласно формуле 1.18 $I(P) \propto P^n$ свидетельствует о протекании двухфотонных процессов. Аналогичная зависимость для пика в ближней инфракрасной области имеет наклон тангенса $n = 0.45$, что указывает на однофотонный процесс.

На основании полученных данных был предложен возможный механизм электронных переходов в паре сенсбилизатор (Yb^{3+}), активатор (Er^{3+}) при возбуждении излучением лазерного диода с длиной волны 980 нм, рисунок 4.27. На схеме показаны основные и некоторые возбужденные состояния ионов RE,

процессы внутри- и межионного переноса энергии в германатах $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$. Согласно приведенной схеме, преобразование оптического излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм происходит в соответствии с моделью, предложенной F. Auzel в 1966 году [149]. Оно обусловлено суммированием нескольких первичных электронных возбуждений ионов Yb^{3+} на ионах Er^{3+} с последующим испусканием кванта света с более высокой энергией, то есть ап-конверсией.

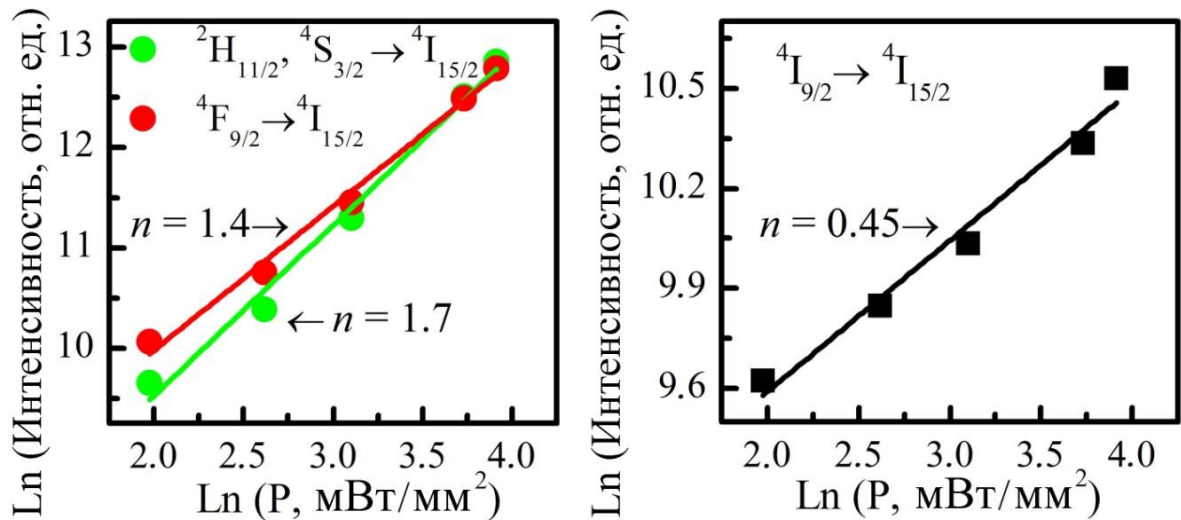


Рисунок 4.26 Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности возбуждения для образца $\text{NaYb}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{GeO}_4$

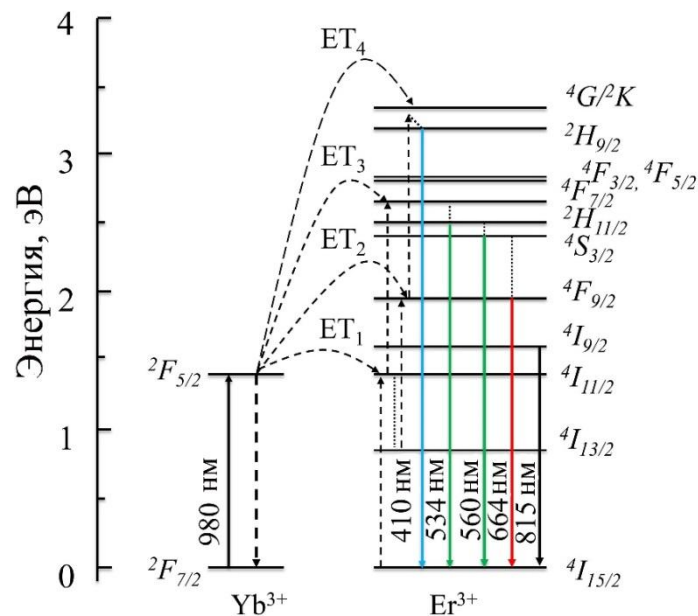


Рисунок 4.27 Упрощенная диаграмма энергетических состояний ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и механизм формирования ап-конверсионной люминесценции

Предложенная схема демонстрирует несколько вариантов перехода из основного состояния $^4I_{15/2}$ в возбужденное состояние $^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} . Прежде всего, это прямое поглощение фотона ионом-активатором, $^4I_{15/2}(Er^{3+}) + h\nu \rightarrow ^4I_{11/2}(Er^{3+})$. Однако возбуждение иона сенсibilизатора Yb^{3+} более вероятно из-за более широкой полосы поглощения. Последующий процесс переноса энергии (ET_1) можно записать следующим образом $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{15/2}(Er^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{11/2}(Er^{3+})$. Из возбужденного состояния $^4I_{11/2}$ ион-активатор может релаксировать в состояние $^4I_{13/2}(Er^{3+})$ с последующим поглощением фотонов и заполнением уровня $^4F_{9/2}(ET_2)$: $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{13/2}(Er^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^4F_{9/2}(Er^{3+})$. Состояние $^4F_{9/2}$ является исходным для красного излучения с $\lambda_{em} = 625\text{--}725$ нм. Следует отметить, что поскольку время жизни состояния $^4I_{11/2}$ относительно велико, следующий фотон может быть поглощен непосредственно ионом Er^{3+} в этом состоянии, что приведет к заселению состояния $^2H_{11/2}$ или может произойти третий процесс переноса энергии (ET_3): $^2F_{5/2}(Yb^{3+}) + ^4I_{11/2}(Er^{3+}) \rightarrow ^2F_{7/2}(Yb^{3+}) + ^2H_{11/2}(Er^{3+})$. После заполнения электронного уровня $^2H_{11/2}(Er^{3+})$ может протекать безызлучательная релаксация, приводящая к заполнению состояния $^4S_{3/2}(Er^{3+})$. Переход из возбужденных состояний $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}(Er^{3+})$ в основное состояние $^4I_{15/2}(Er^{3+})$ приводит к испусканию двух фотонов с $\lambda_{em} = 534$ нм и 560 нм, соответственно. Примечательно наличие трехфотонного процесса (ET_4), приводящего к заселению состояния $^2H_{9/2}(Er^{3+})$, при последующем переходе $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ высвобождаются синие фотоны, что сопровождается появлением соответствующей эмиссионной линии при 400–425 нм в ап-конверсионных спектрах. Низкая вероятность перехода $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}(Er^{3+})$ обусловлена несколькими факторами: (а) суммарным вкладом времени жизни трех возбужденных состояний $^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2}$, $^2H_{9/2}(Er^{3+})$; (б) плотностью мощности возбуждающего излучения; (в) параллельным протеканием двухфотонных процессов, которые энергетически более вероятны. Таким образом, интенсивность излучения соответствующей линии ниже, чем у пиков в более длинноволновом диапазоне.

4.4.2 Температурные исследования ап-конверсионной люминесценции



Для оценки перспектив использования полученного люминофора $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ в оптической термометрии были проведены температурные исследования ап-конверсионной люминесценции в диапазоне 298–498 К. Спектры, измеренные при 298 К и 498 К, представлены на рисунке 4.28а в качестве примера. Значение интегральной интенсивности уменьшается всего на 9 % с ростом температуры до 498 К. Это свидетельствует, о высокой температурной стабильности ап-конверсионной люминесценции $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$. При T 298 К наиболее значимы линии при 545–600 нм ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), однако из-за малого энергетического зазора между уровнями $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ в ионах Er^{3+} (он сопоставим с величиной тепловых флуктуаций), дальнейший нагрев образца приводит к ослаблению линий при 525–545 нм (переходы $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), рисунок 4.28а. Другими словами, эти уровни являются термически связанными. Нагревание германата $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ способствует переходу ионов Er^{3+} в более высокое возбужденное состояние $^2\text{H}_{11/2}$, что в конечном итоге влияет на интенсивность соответствующих полос. Было рассчитано отношение интенсивности флуоресценции (FIR) для двух зеленых линий с максимумами при 534 и 560 нм. Значения FIR , полученные для разных температур, приведены на рисунке 4.28б. Экспериментальные данные хорошо описываются функцией $FIR = 11.5\exp(-939.4/T)$, общий вид которой – $FIR = A\exp(-\frac{\Delta E}{k_b T})$ (формула 1.19). Значения FIR были использованы для расчета

температурных чувствительностей в соответствии с формулами $S_a = \frac{dFIR}{dT}$ и

$$S_r = \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT}, 1.20 \text{ и } 1.21, \text{ соответственно.}$$

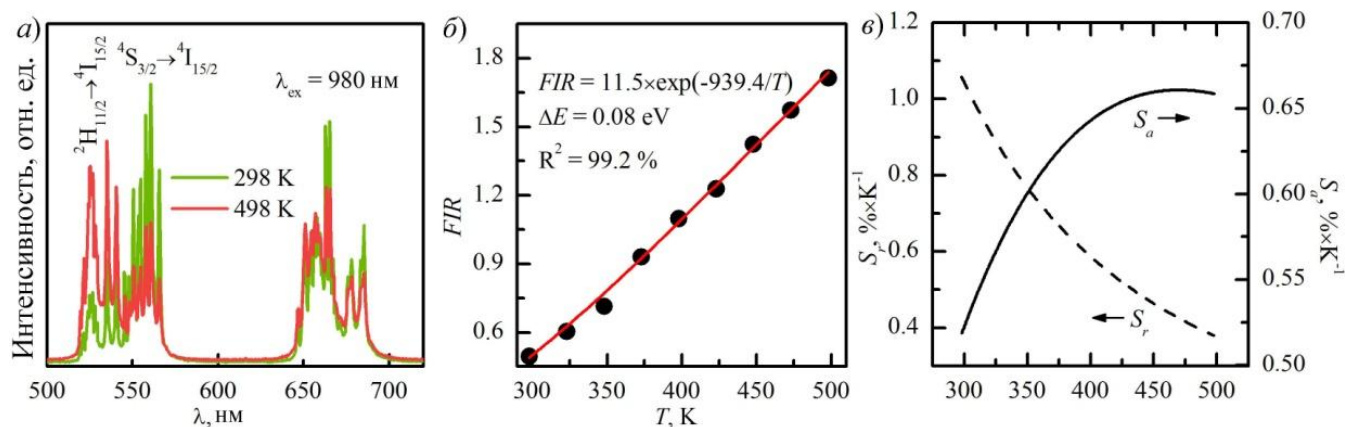


Рисунок 4.28 а) Спектры ап-конверсионной люминесценции образца $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$, снятые при различных температурах; б) Соотношение интенсивностей двух аналитических полос с максимумами при 534 и 560 нм; в) Температурные зависимости абсолютной и относительной чувствительностей

Максимальные значения абсолютной (S_a) и относительной чувствительности (S_r) составляют $0.66\% \times \text{K}^{-1}$ и $1.05\% \times \text{K}^{-1}$ при $T = 473$ К и $T = 298$ К, соответственно. Согласно литературным данным, значения относительной чувствительности (S_r) современных люминофоров, содопированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, например $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{YF}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, находятся в диапазоне $0.59\text{--}1.3\% \times \text{K}^{-1}$ [103]. Представленные данные позволяют говорить о перспективности использования состава $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ в качестве чувствительного компонента в бесконтактных термометрах в диапазоне температур 298–498 К.

4.4.3 Выводы к разделу 4.4

Получены новые ап-конверсионные люминофоры $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$). Люминесцентные свойства полученных серий были изучены при возбуждении лазерным диодом с длиной волны 980 нм. Спектры ап-конверсионной люминесценции состоят из линий, обусловленных f - f -переходами в ионах Er^{3+} : $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (400–425 нм), $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525–600 нм) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (625–725 нм) и $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (760–870 нм). Оптимальное соотношение между сенсбилизатором (Yb^{3+}) и активатором (Er^{3+}) составляет 3/1.

Было обнаружено, что образец $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ демонстрирует наиболее интенсивное ап-конверсионное излучение. На основании полученных данных были предложены возможные механизмы возбуждения и девозбуждения. Германат $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ демонстрирует хорошую термическую стабильность: интегральная интенсивность при 498 К составляет 91 % от исходного значения. Исследованы температурные зависимости спектров люминесценции соединения состава $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ при 298–498 К. Рассчитаны значения *FIR* для двух полос в спектрах ап-конверсионной люминесценции, расположенных при 534 нм и 560 нм и соответствующих переходам с двух термически связанных уровней $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$ в Er^{3+} . Абсолютная (S_a) и относительная (S_r) чувствительности достигают максимальных значений $0.66 \% \times \text{K}^{-1}$ при 473 К и $1.05 \% \times \text{K}^{-1}$ при $T = 298$ К, соответственно. Полученные данные указывают на перспективность использования образца $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ в качестве активного оптического компонента для бесконтактных термометров.

Результаты исследований, приведенные в разделе 4.4, опубликованы в работах [A1, A9, A10, A11].

4.5 Люминесценция $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ в УФ и видимом диапазоне

В предыдущем разделе была рассмотрена возможность создания люминофора с температурно-зависимыми характеристиками на основе NaYGeO_4 , активированного ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Согласно литературным данным, в подобных материалах уровни $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ в ионах Er^{3+} являются термически связанными, поэтому величина температурной чувствительности ограничена энергетическим зазором между ними. В случае же содопирования ионами различной природы, например Bi^{3+} (*p*-элемент) и $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ (*f*-элементы), этого удастся избежать. Материалы $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{LiNbO}_6:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и другие) [108, 150, 151] демонстрировали высокую относительную термическую чувствительность вплоть до $S_T = 3.81 \text{ \%}\times\text{K}^{-1}$.

Исходя из этого, цитратно-нитратным методом с отжигом в СВЧ печи были получены твердые растворы $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.05$) и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.15$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.2$). Все образцы были аттестованы методом РФА. Показано, что они кристаллизуются в структуре оливина, рисунок 4.29. Рассчитанные параметры элементарной ячейки представлены в приложении в таблице П9.

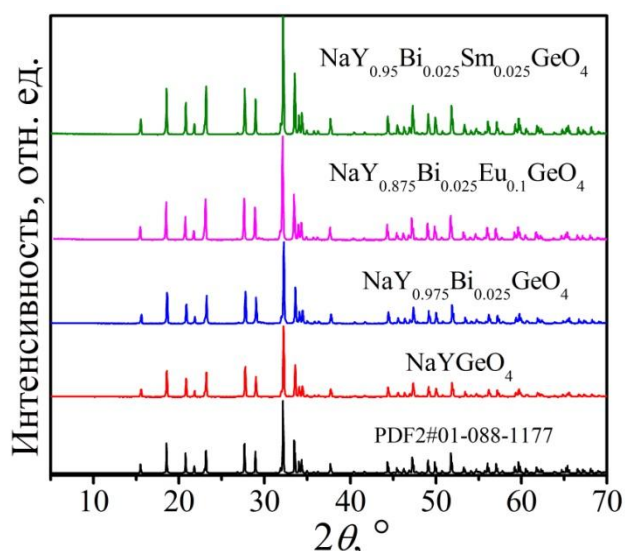


Рисунок 4.29 Дифрактограммы $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, NaYGeO_4 , дифракционные данные NaYGeO_4 (PDF2 № 01-088-1177) [6]

Спектры диффузного отражения образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ приведены на рисунке 4.30. Представленные спектры содержат широкие полосы в области 200–450 нм, связанные с переходами $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$, $^3\text{P}_1$ в ионах Bi^{3+} , наличие которых свидетельствует о возможности возбуждения данных образцов УФ излучением. В спектре германата $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ также обнаружены слабые пики при 460 и 540 нм. Они связаны с переходами электронов из основного состояния $^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни $^5\text{D}_2$ и $^5\text{D}_1$ в ионах Eu^{3+} , соответственно. Как и в случае с серией $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ фундаментальной полосы поглощения не наблюдалось.

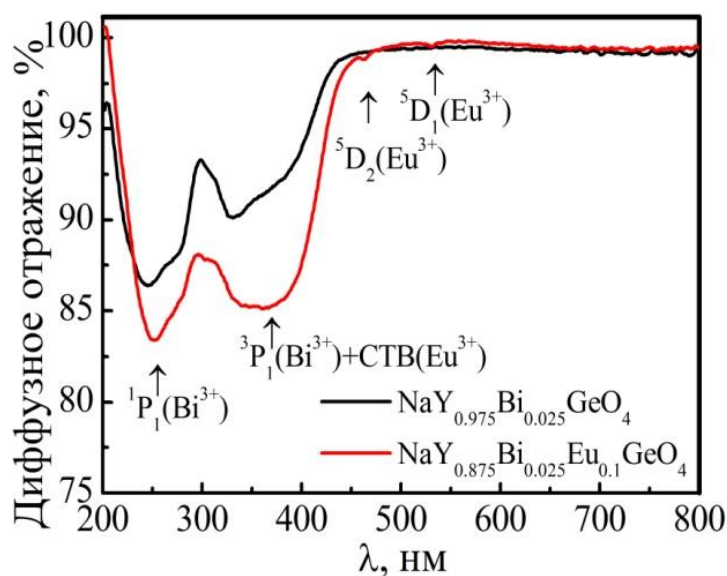


Рисунок 4.30 Спектры диффузного отражения $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, полученные в диапазоне 200 – 800 нм

Первостепенной задачей являлось определение оптимального содержания ионов донора Bi^{3+} , для решения которой были проведены всесторонние исследования люминесцентных свойств серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$. Спектры возбуждения фотolumинесценции, полученные путем регистрации эмиссии с длиной волны 420 нм, содержат интенсивную дублетную полосу с максимумами при ~298 нм и ~310 нм, обусловленную переходом $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ в Bi^{3+} , рисунок 4.31a. Сложный профиль линии вызван наличием двух подуровней состояния $^3\text{P}_1$. Линия в УФ диапазоне с максимумом при 212 нм обусловлена переходом $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ в ионах Bi^{3+} .

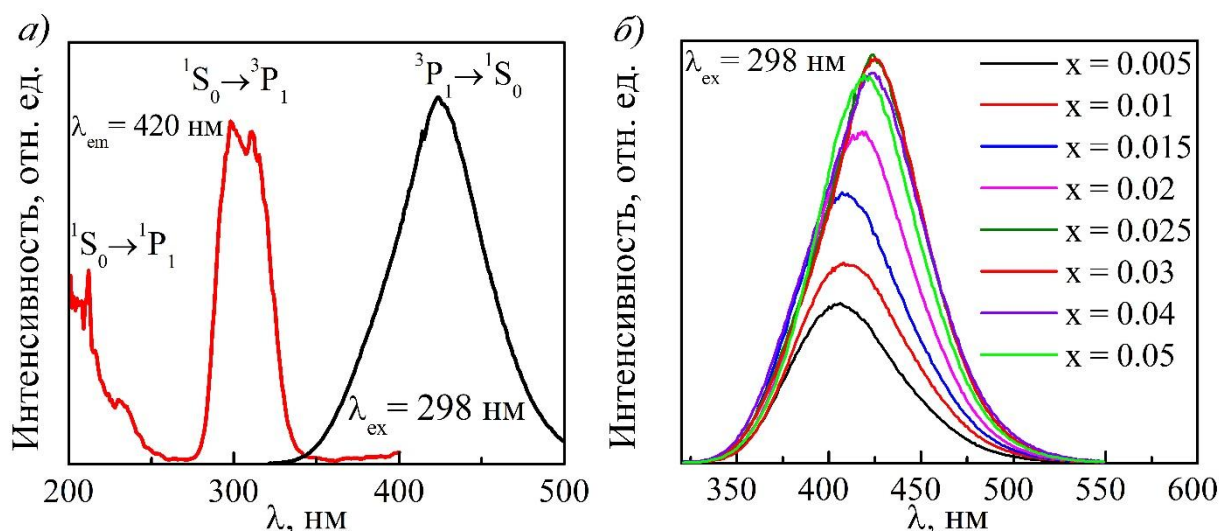


Рисунок 4.31 а) Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 420$ нм) и эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм) образца $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$; б) Спектры фотолюминесценции серии $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.05$), $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм

Эмиссионные спектры для серии германатов, легированных висмутом, были получены при $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм и проанализированы для всех составов. Широкая линия в диапазоне 330–500 нм обусловлена переходом $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ и коррелирует с полосой с максимумом при 380 нм на спектре диффузного отражения, рисунок 4.30. Согласно результатам концентрационных исследований, максимум интенсивности эмиссии наблюдается для образца с содержанием висмута 2.5 %, рисунок 4.31б. Данное содержание было зафиксировано при получении серий $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$. При увеличении содержания ионов Bi^{3+} положение максимума люминесцентной линии незначительно изменяется. Вероятно, это связано с изменением соотношения заселенностей подуровней состояния $^3\text{P}_1$ с ростом концентрации ионов Bi^{3+} , что хорошо видно при деконволюции эмиссионных спектров на функции Гаусса, рисунок 4.32. Как показывает изменение доли *peak1* при различных содержаниях x , с ростом концентрации заселенность вышележащего подуровня уменьшается. Вероятно, это обусловлено эффектом Яна-Теллера, который обуславливает усиление расщепления возбужденного состояния $^3\text{P}_1$ с ростом концентрации допанта [53, 115]. Общий профиль спектров не меняется от содержания допанта, что

свидетельствует о сохранении кристаллического окружения ионов Bi^{3+} для всех составов германатов $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$.

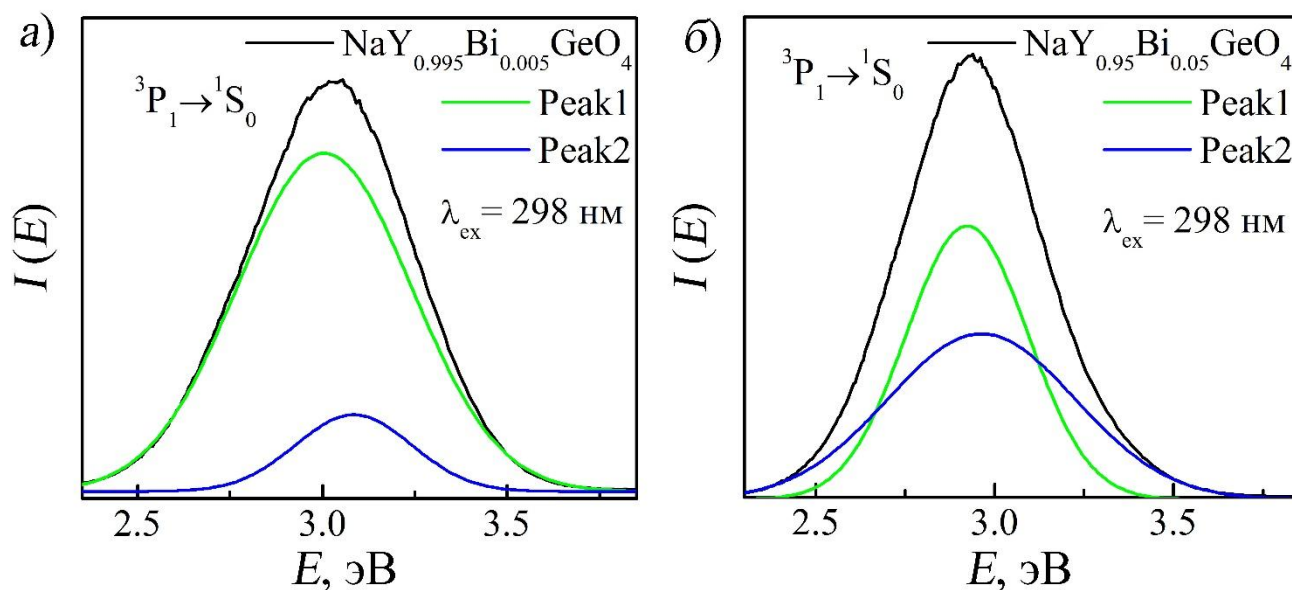


Рисунок 4.32 Деконволюция эмиссионных линий составов $\text{NaY}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}\text{GeO}_4$ (a), $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{GeO}_4$ (б) на функции Гаусса

Тушение люминесценции в случае допирования ионами Bi^{3+} не может быть объяснено многофононной релаксацией из-за слишком большого энергетического зазора между возбужденным состоянием 3P_1 и основным состоянием 1S_0 . Для описания тушения часто используется модель переноса электрона из возбужденного состояния в полосу проводимости, как, например, в соединениях $(\text{In,Lu})\text{BO}_3$ и $\text{Ca}(\text{Zr,Sn})\text{O}_3$ [152, 153]. Другим возможным путем тушения люминесценции является перенос заряда (CT) в валентной зоне на ион висмута, как это было предложено, например, в LaOBr [154]. Эти два способа тушения с участием CT применимы к изолированным висмутовым центрам. Третий тип тушения происходит в Bi -парах, и становится более вероятным при высоких концентрациях висмута [155, 156]. Механизм последнего до сих пор до конца непонятен.

По данным Н.Р. Awater и Р. Dorenbos [157], в случае $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ механизм переноса осуществляется за счет образования пары $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$. При возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ нм}$ происходит переход электрона в возбужденное состояние 3P_1 иона Bi^{3+} с его последующим переносом на соседний

ион висмута с образованием пары $\text{Bi}^{2+}\text{-Bi}^{4+}$. В качестве рекомбинационных центров для данной пары могут выступать примеси или дефекты матрицы [53]. Для дальнейшего изучения механизма люминесценции были исследованы оптические свойства содопированных систем.

4.5.1 Оптические свойства $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$

Концентрационная зависимость спектров люминесценции $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ содопированных германатов была получена при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм (рисунок 4.33а). При увеличении содержания ионов Eu^{3+} до $x = 0.1$ интенсивность линии в области длин волн 350–500 нм (переход $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в Bi^{3+}) уменьшается, рисунок 4.33б, а интенсивность линий при 515–680 нм, связанных с переходами $^5\text{D}_{0,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Eu^{3+} , увеличивается. Деконволюция на функции Гаусса эмиссионного пика Bi^{3+} , показало, что внедрение ионов Eu^{3+} практически не влияет на вклады компонент состояния $^3\text{P}_1$ (приложение, рисунок П2). Образец $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ демонстрирует максимальную интенсивность линий Eu^{3+} ; дальнейшее увеличение содержания Eu^{3+} приводит к тушению обоих типов эмиссионных линий, рисунок 4.33б.

Исходя из диаграммы Дике (приложение, рисунок П1), излучение с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм влияет только на электронные состояния Bi^{3+} , с которых возбуждение передается ионам Eu^{3+} . Механизм переноса энергии зависит от критического расстояния (R_c) между активными центрами в системе, которое было рассчитано по формуле 1.8 и для образца с оптимальным соотношением $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ составило 11.41 Å. Такое расстояние свидетельствует о том, что в системе присутствует электростатическое взаимодействие.

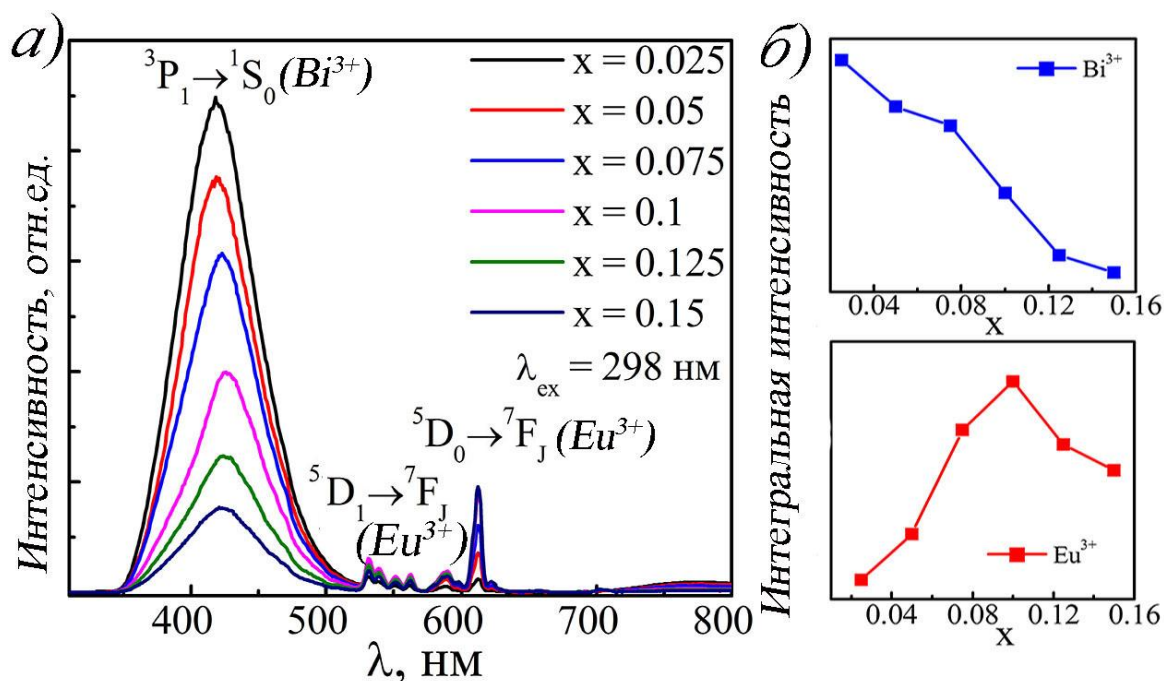


Рисунок 4.33 а) Спектры фотолюминесценции $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025$ – 0.15), $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$; б) Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей полосы при 350–500 нм (переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ в ионах Bi^{3+}) и линий при 515–680 нм (переходы ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ в ионах Eu^{3+})

Для оценки величины постоянной мультипольного взаимодействия в случае системы с двумя типами активных центров была применена теория D.L. Dexter и J.H. Schulman в соответствии с формулой 1.12. На рисунке 4.34 продемонстрирована зависимость интенсивности люминесценции для серии $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, описанная тремя функциями $I_0/I_x = f(X_c^{6/3})$, $I_0/I_x = f(X_c^{8/3})$, $I_0/I_x = f(X_c^{10/3})$. Коэффициент детерминации (R^2) оказывается максимальным для случая, когда $\theta = 10$, что указывает на основной вклад квадруполь-квадрупольного типа взаимодействия в электростатический перенос энергии между ионами Bi^{3+} и Eu^{3+} . Иными словами, под действием электромагнитного излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$ происходит искажение электронной оболочки Bi^{3+} с формированием квадрупольного поля. Поле последнего характеризуется двумя разнонаправленными дипольными моментами равными по модулю и оказывает влияние на электронную оболочку соседних ионов Eu^{3+} , искажение которых также приводит к формированию квадрупольного поля.

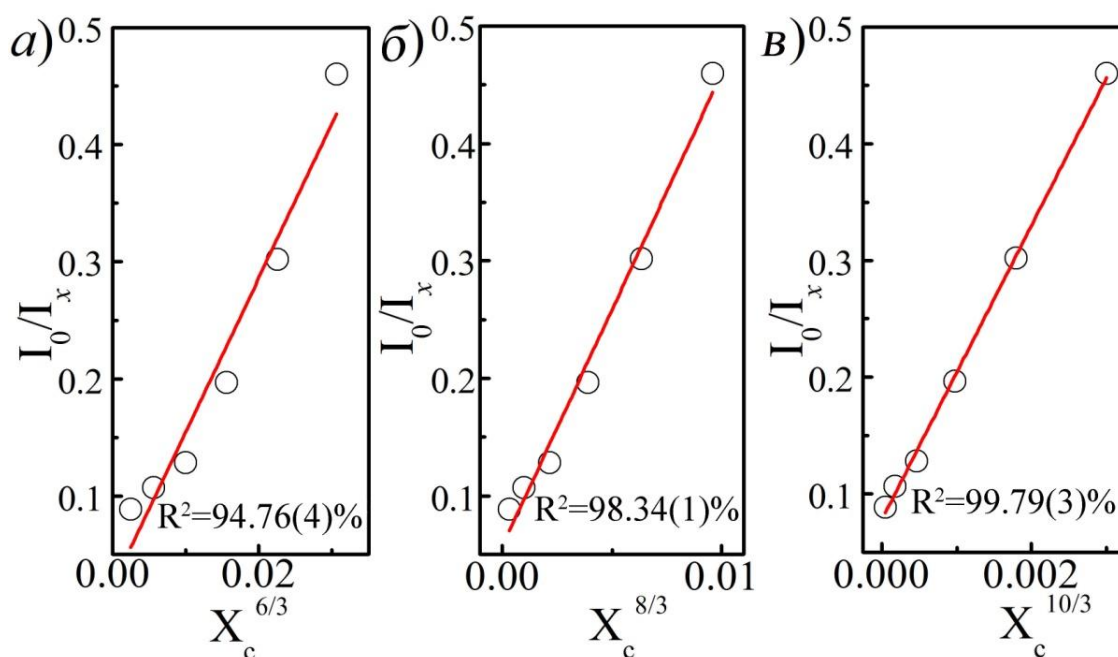


Рисунок 4.34 Зависимость I_0/I_x от $X_c^{6/3}$ (а), $X_c^{8/3}$ (б), $X_c^{10/3}$ (в) для серии $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$

Для оценки возможности практического применения исследуемых люминофоров в оптической термометрии было изучено влияние температуры на спектры люминесценции образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, рисунок 4.35а. Поскольку интенсивность линий европия в его спектре достигает максимального значения, а интенсивность линий висмута также достаточна, то он был выбран в качестве объекта исследования. Из температурной зависимости следует, что наиболее интенсивное температурное тушение люминесценции происходит для полосы, связанной с переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в Bi^{3+} , в то время как интенсивность линий, обусловленных переходами $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ в Eu^{3+} , изменяется не столь существенно. Последнее обусловлено экранированием $4f$ оболочек РЗЭ, которое уменьшает влияние фононов кристаллической решетки, усиливающееся при нагревании.

Эмиссионные линии иона Bi^{3+} при температурах 298 и 523 К были разложены на гауссианы, рисунок 4.35г,д. Изменение соотношения вкладов соответствовали литературным данным, представленным в разделе 1.4.2.6. С ростом температуры увеличивался вклад от *peak2*, рисунок 4.35г,д, то есть A_x

компоненты, что дополнительно подтверждает наличие эффекта Яна-Теллера в системе.

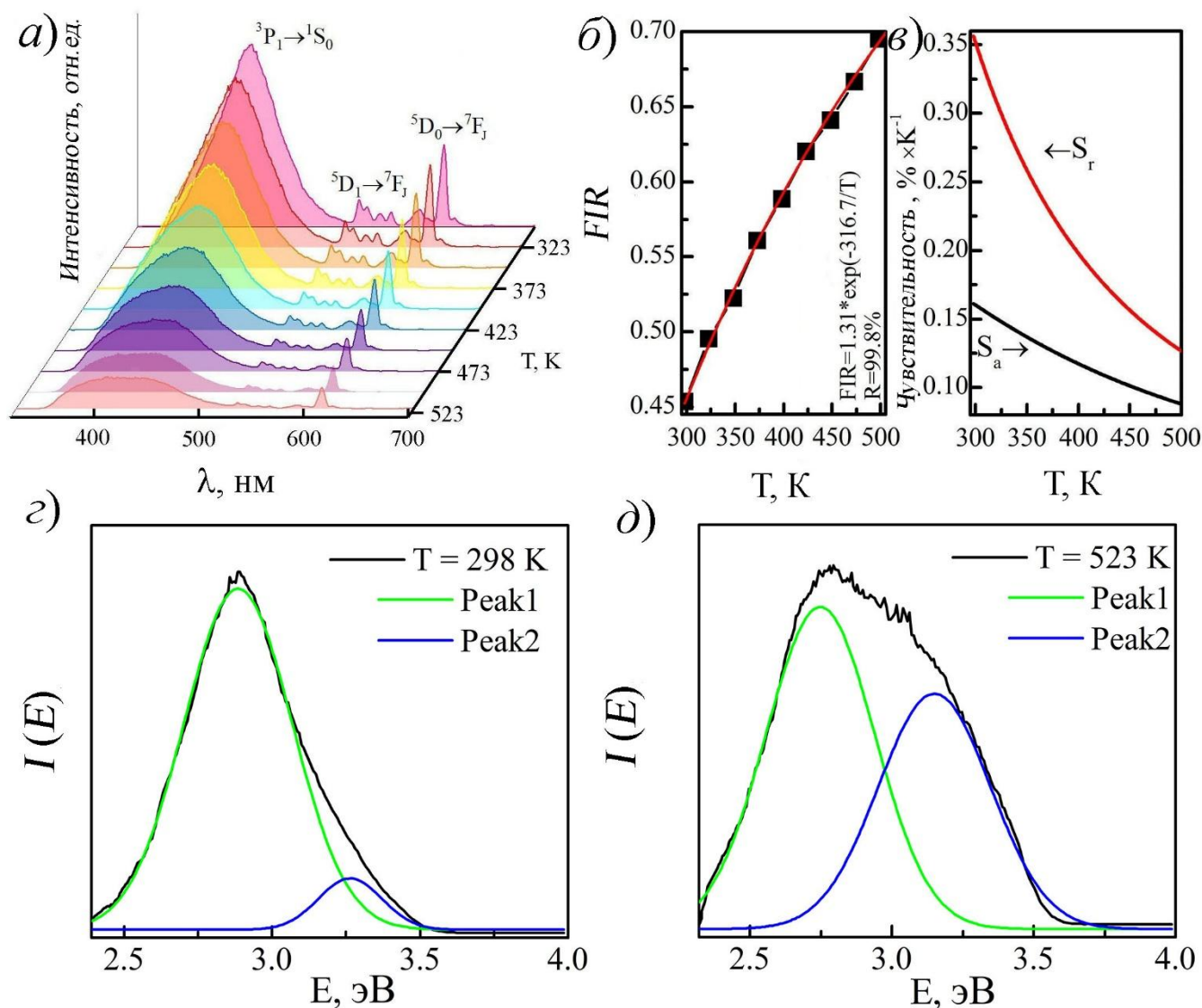


Рисунок 4.35 Спектры люминесценции образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, зарегистрированные в диапазоне температур 298–523 К, при $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм (а). Температурные зависимости величины FIR (б), абсолютной и относительной чувствительности (в). Деконволюция на функции Гаусса эмиссионной линии ионов Bi^{3+} состава $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ при температурах 298 (г) и 523 К (д)

Спектры эмиссии образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ были получены в диапазоне температур 298–523 К. Оценка температурной чувствительности проводилась с помощью отношения интенсивностей между двумя полосами излучения в соответствии с формулой 1.22. Как правило, в случае соединений,

легированных $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, можно использовать интенсивности линий в областях 310–530 нм и 570–720 нм, соответствующих переходам $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), соответственно. В данной работе для расчета температурной чувствительности использовалось отношение интенсивности линий с максимумами при 613 и 430 нм. Температурная зависимость величины $\text{FIR} = I_{613\text{нм}}/I_{430\text{нм}}$ показана на рисунке 4.35б и описывается экспоненциальной функцией $\text{FIR} = A \exp(-\frac{B}{T})$, формула 1.22. Последняя впоследствии использовалась для расчета абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительностей в соответствии с формулами:

$$S_a = \left| \frac{d\text{FIR}}{dT} \right| \quad (4.1),$$

$$S_r = \left| \frac{1}{\text{FIR}} \frac{d\text{FIR}}{dT} \right| \quad (4.2).$$

На рисунке 4.35в представлены соответствующие зависимости.

Основным критерием для сравнения термочувствительных элементов для любого типа термометров является S_r , поскольку она не зависит от метода измерения и природы используемого материала [158]. Для образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ максимальные значения абсолютной (S_a) и относительной (S_r) чувствительности достигают максимума при комнатной температуре и составляют $0.16 \% \times \text{K}^{-1}$ и $0.35 \% \times \text{K}^{-1}$, соответственно. Полученные значения существенно меньше данных для аналогичных материалов, приведенных в литературе [151]. Вероятно, это связано с различиями в условиях измерения спектров и разными стехиометрическими соотношениями европия и висмута.

Кроме того, из спектров люминесценции в широком диапазоне температур были рассчитаны координаты цветности и значения коррелированной цветовой температуры³ (CCT). С повышением температуры до 518 К координаты цветности (x , y) изменяются в узком диапазоне от (0.206, 0.093) до (0.204, 0.115), соответственно. Как следствие, полученные значения CCT также незначительно изменяются от 1630 до 2084 К. Согласно диаграмме цветности (CIE),

³ Расчеты проведены к.х.н. Я.В. Баклановой (ИХТТ УрО РАН)

предложенной K.L. Kelly [159], германат $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ демонстрирует голубовато-фиолетовое излучение (приложение, рисунок ПЗ).

Дополнительно для германата $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ были проведены циклические температурные измерения, рисунок 4.36. Значения интенсивности, полученные в различных циклах нагрева/охлаждения, воспроизводятся с учетом погрешности, что позволяет говорить о термической устойчивости люминесценции данного люминофора.

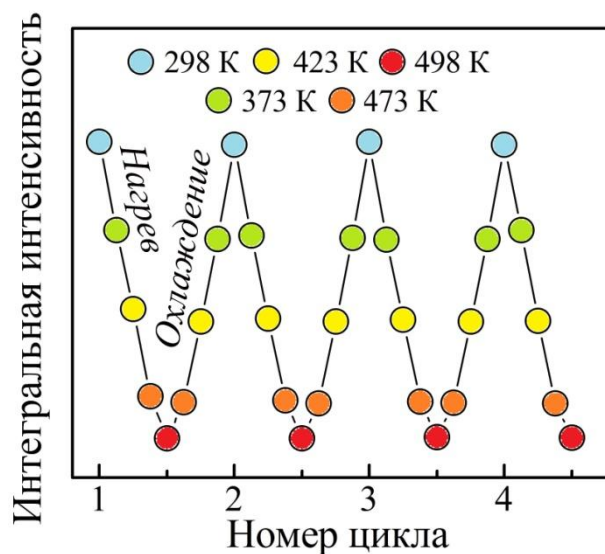


Рисунок 4.36 Температурная зависимость интегральной интенсивности люминесценции образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ при циклических температурных измерениях

4.5.2 Оптические свойства $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$

Аналогичные исследования были проведены для серии $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025-0.2$). Концентрационная зависимость спектров люминесценции германатов, содопированных ионами $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, была получена при $\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм на спектрофлуориметре ЛОМО-Фотоника, рисунок 4.37а. Наибольшая интенсивность люминесценции линий в диапазонах 350–500 нм и 515–680 нм, обусловленных переходами $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ в ионах Bi^{3+} и $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_j$ в ионах Sm^{3+} , соответственно, наблюдалась для состава $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$, рисунок 4.37б. Невооруженным глазом видно, что в случае содопирования ионами $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ эффект Яна-Теллера сильнее проявляется, чем в случае с

ионами Eu^{3+} , так как полоса в диапазоне 350–500 нм имеет две компоненты. Вероятно, это обусловлено большим ионным радиусом Sm^{3+} ($\text{Sm}^{3+}-r_i = 0.958 \text{ \AA}$, $\text{Eu}^{3+}-r_i = 0.947 \text{ \AA}$) и, как следствие, его большим воздействием кристаллического поля на электронную оболочку иона Bi^{3+} при его введении.

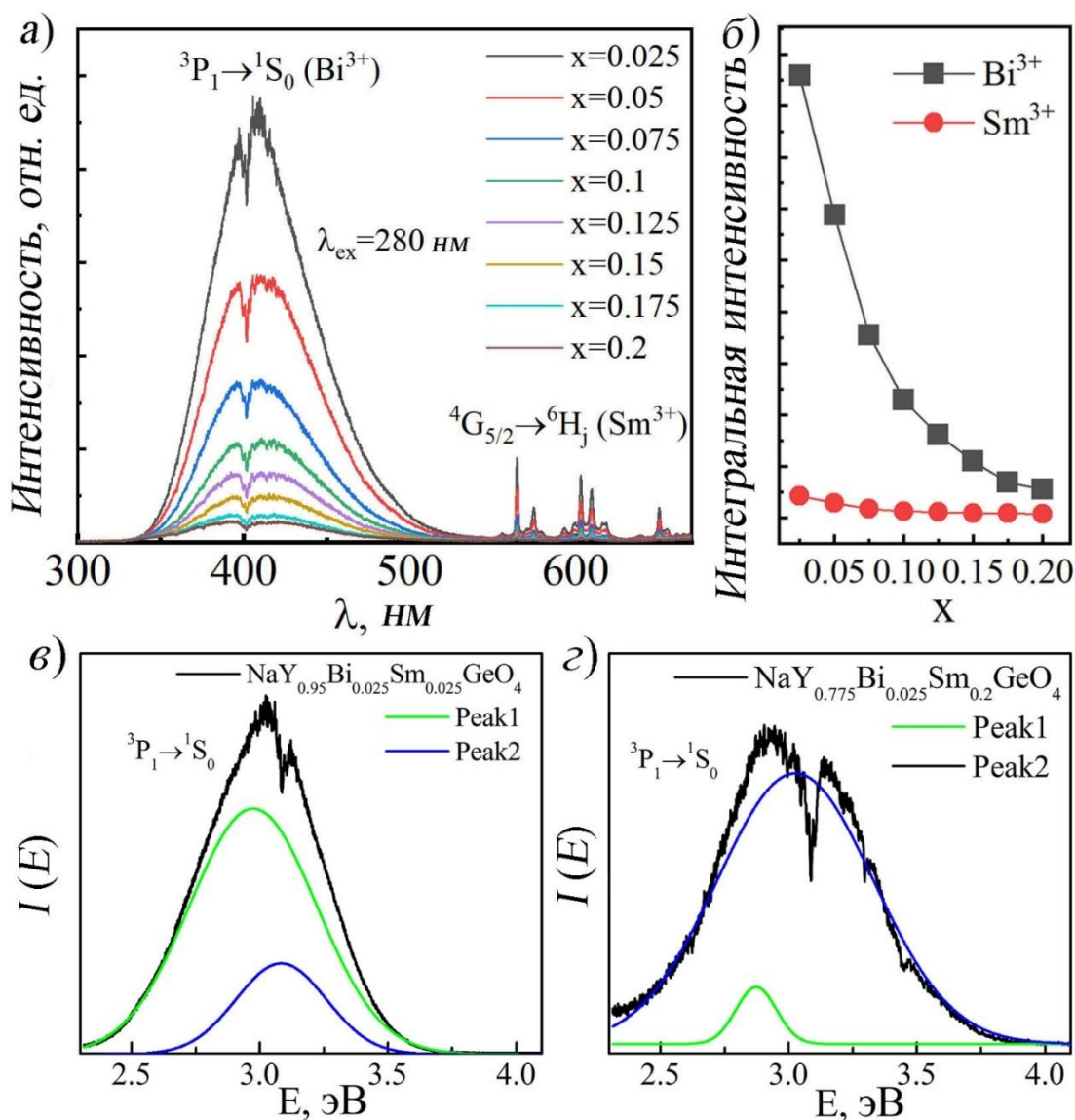


Рисунок 4.37 а) Спектры фотолюминесценции $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025$ – 0.2), $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$; б) Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей полосы при 350–500 нм (переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ в ионах Bi^{3+}) и линий при 515–680 нм (переходы ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$ в ионах Sm^{3+}); Деконволюция эмиссионных линий иона Bi^{3+} (переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$) составов $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$ (в), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.2}\text{GeO}_4$ (г) на функции Гаусса

Для оптимального состава рассчитанное значение R_c составило 15.4 Å. На рисунке 4.38 приведена зависимость интенсивности люминесценции для серии $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$, описанная тремя функциями $I_0/I_x = f(X_c^{6/3})$, $I_0/I_x = f(X_c^{8/3})$, $I_0/I_x = f(X_c^{10/3})$. Коэффициент детерминации (R^2) оказывается максимальным для случая когда $\theta = 8$, что указывает на основной вклад диполь-квадрупольного типа взаимодействия в электростатический перенос энергии между ионами Bi^{3+} и Sm^{3+} .

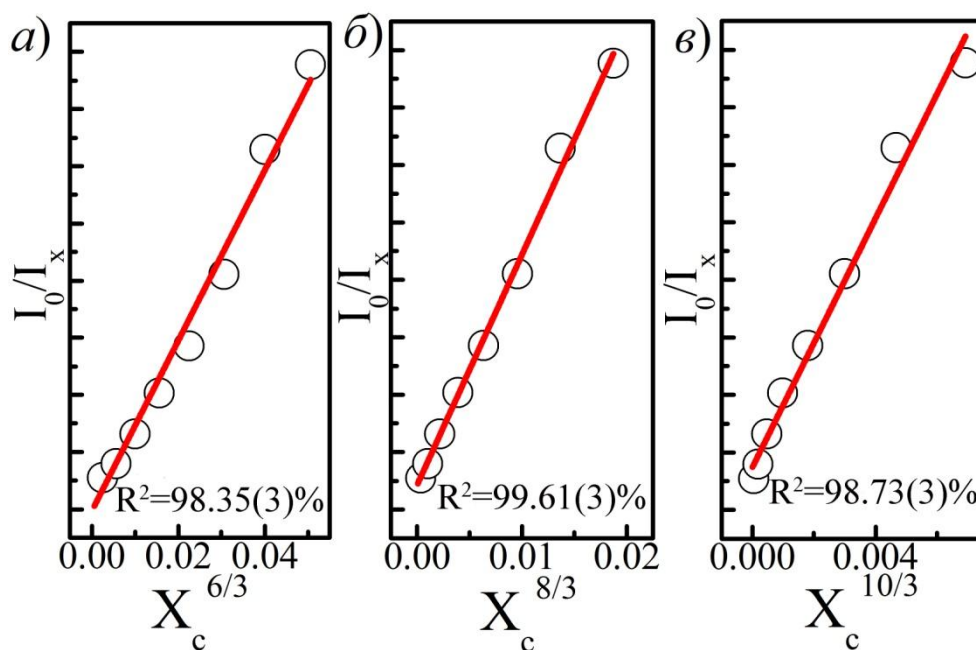


Рисунок 4.38 Зависимость I_0/I_x от $X_c^{6/3}$ (а), $X_c^{8/3}$ (б), $X_c^{10/3}$ (в) для серии $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$

Также были изучены температурные свойства эмиссии образца $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$ в диапазоне температур 298–523 К, рисунок 4.39а. Рассчитано отношение интегральных интенсивностей линий с максимумами при 410 и 564 нм, рисунок 4.39б. Как и в случае германатов, допированных ионами висмута и европия, для состава $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$ температурные чувствительности достигали максимальных значений при комнатной температуре и составили $S_a = 0.09 \% \times \text{K}^{-1}$ и $S_r = 0.5 \% \times \text{K}^{-1}$. Полученные значения также уступали параметрам существующих аналогов.

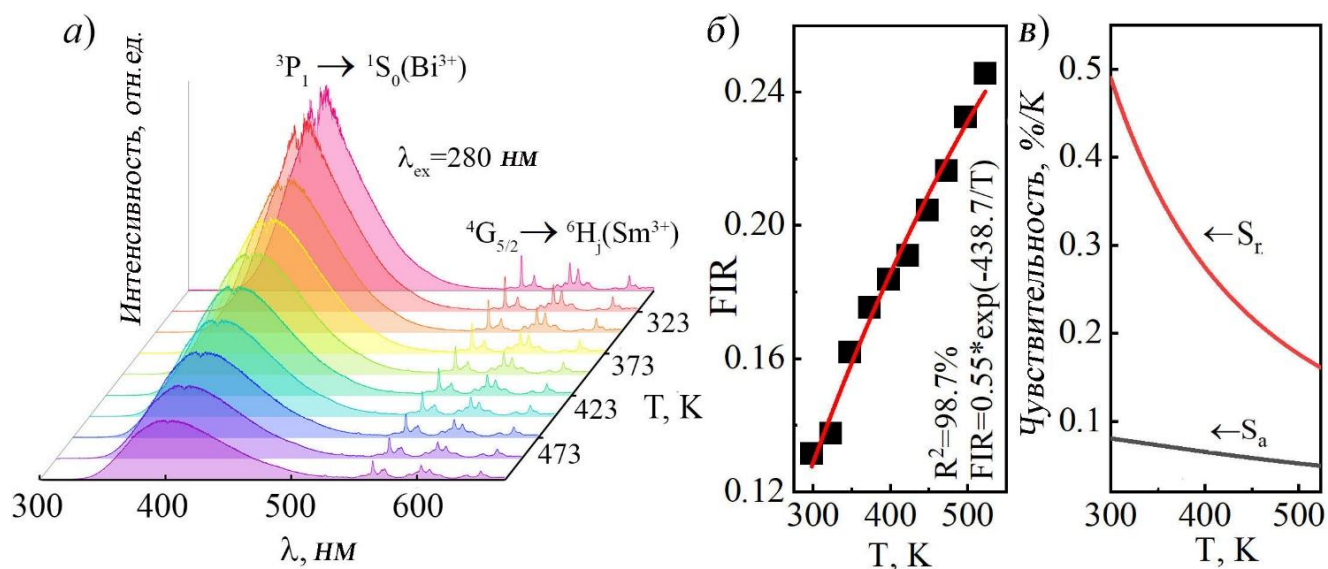


Рисунок 4.39 Спектры люминесценции образца $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$, зарегистрированные в диапазоне температур 298–523 К, при $\lambda_{ex} = 298$ нм (a). Температурные зависимости величины FIR (б), абсолютной и относительной чувствительностей (в)

Таким образом, эмиссия образцов $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$ обладает достаточной термической устойчивостью для практического применения, однако значения относительных температурных чувствительностей уступают параметрам современных аналогов. Перенос энергии от ионов Bi^{3+} к Eu^{3+} и Sm^{3+} происходит за счет преимущественно квадруполь-квадрупольного и диполь-квадрупольного электростатического взаимодействия, соответственно. На основании полученных нами спектральных данных, с учетом приведенных в литературе сведений, предложены схемы переноса энергии от донора Bi^{3+} к акцепторам Eu^{3+} и Sm^{3+} , рисунок 4.40.

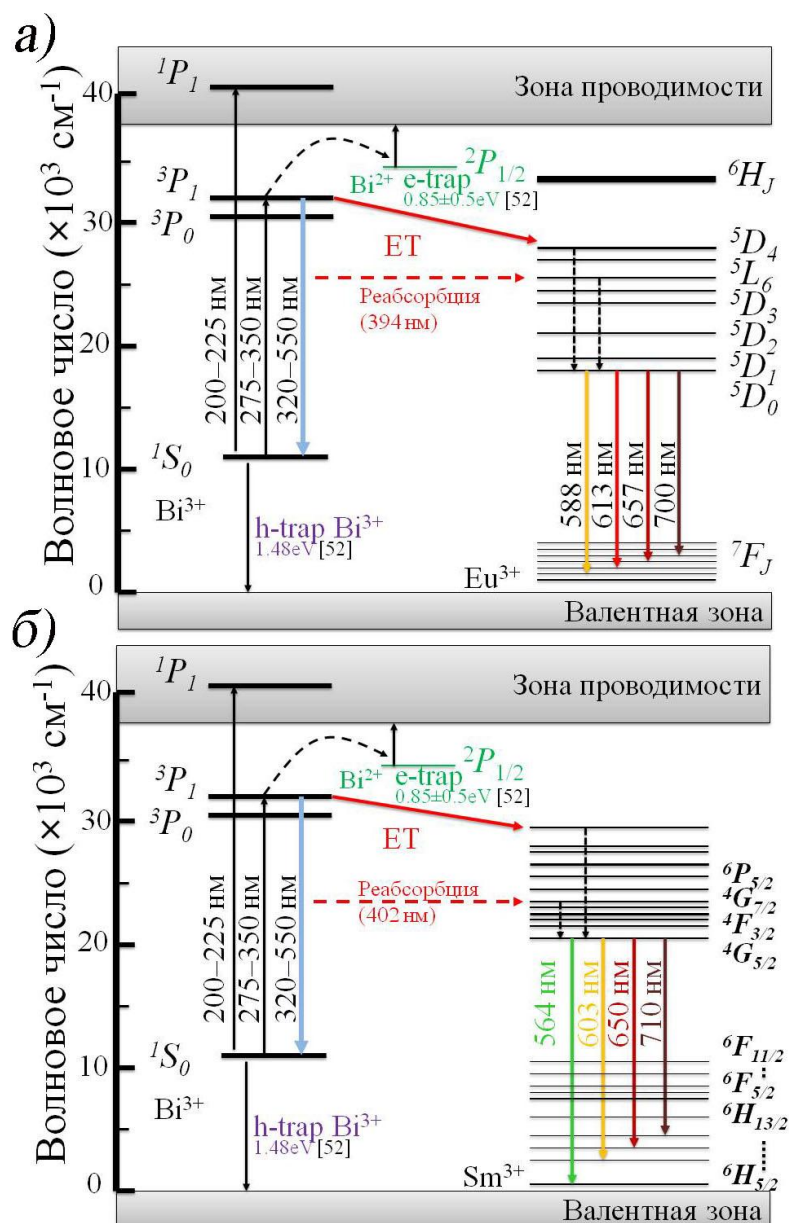


Рисунок 4.40 Диаграммы энергетических уровней и процессы переноса энергии в люминофорах $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ (a), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ (б)

Однако проведенные исследования не объясняют механизм концентрационного тушения линии Bi^{3+} , а предложенные нами схемы во многом опираются на данные Т. Lui и Р. Dorenbos [53]. В этой работе, на основании диаграмм энергии связи в вакууме, авторами был предложен механизм тушения люминесценции, обусловленный образованием $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ пары. При комбинировании Bi^{3+} с другим Bi^{3+} или $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$, первый Bi^{3+} выступает в качестве глубоких ловушек для дырок, в то время как другой Bi^{3+} или $\text{Eu}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ действуют как менее глубокие ловушки электронов [53]. При воздействии

излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм на подобные материалы происходит переход электрона в возбужденное состояние 3P_1 иона Bi^{3+} , затем его перенос на соседний ион висмута. Таким образом, заселяется уровень $^2P_{1/2}$ ионов Bi^{2+} , который для матрицы NaYGeO_4 имеет глубину залегания 0.85 ± 0.5 эВ [53] относительно зоны проводимости, рисунок 4.40. Благодаря этому люминофор $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ может запасать энергию возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм. После отключения источника возбуждающего излучения происходит рекомбинация пары $\text{Bi}^{2+}-\text{Bi}^{4+}$ и дополнительное возбуждение системы [53]. Если в системе протекают подобные процессы, то при монодопировании ионами Bi^{3+} должно наблюдаться послесвечение.

Важно отметить, что у образцов серий $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ послесвечения не наблюдалось. Мы полагаем, что это обусловлено уменьшением глубины залегания электронных ловушек при содопировании ионами Eu^{3+} или Sm^{3+} . Аналогичный процесс наблюдался для LiLuSiO_4 [53].

4.5.3 Послесвечение $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$

Исследования серии твердых растворов $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ показали наличие эффекта послесвечения. На рисунке 4.41 продемонстрированы спектры эмиссии состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, полученные по истечении различного времени после прекращения воздействия возбуждением с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм. Время экспозиции составило 2 минуты.

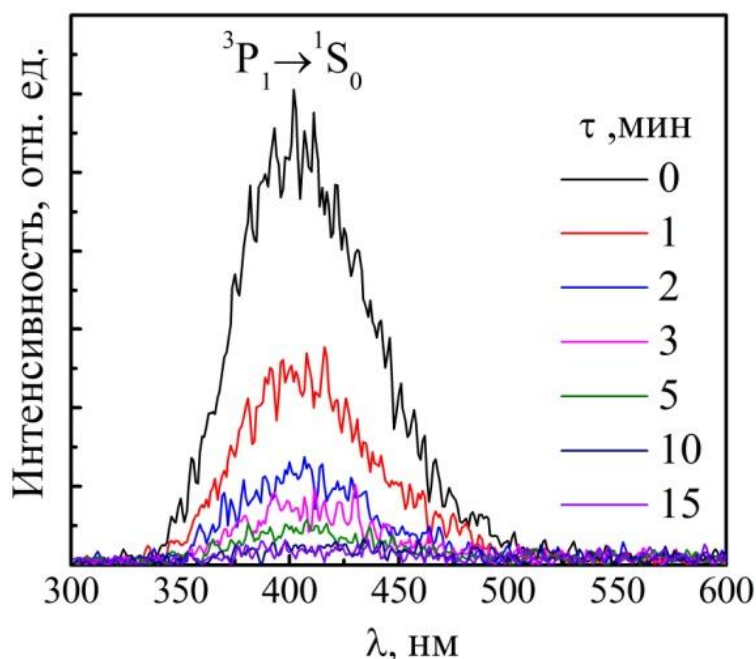


Рисунок 4.41 Спектры послесвечения образца $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, полученные по истечении различного времени после прекращения возбуждения излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ нм}$, время экспозиции 2 минуты

Так как послесвечение обусловлено рекомбинацией энергии пары $\text{Bi}^{2+}\text{-Bi}^{4+}$, а в роли рекомбинационных центров могут выступать дефекты, формирование которых во многом определяется условиями получения материала, было решено синтезировать в различных условиях еще два образца состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$. Для спекания использовали муфельные печи с атмосферами воздуха и аргона. Параметры отжига приведены в таблице 4.2. Отжиг в инертной атмосфере применялся для изучения влияния кислорода воздуха на формирование дефектов люминофора $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$.

Таблица 4.2 Условия отжига образцов $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$

образец	Способ отжига	Температура T , °C	Время t , ч.
<i>C</i>	СВЧ печь	850	3
<i>M</i>	муфельная печь	900, 1050, 1100	10, 20, 5
<i>MA</i>	муфельная печь с атмосферой аргона	1000	20

Для всех образцов состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ были проведены морфологические исследования. На СЭМ изображениях, рисунок 4.41, хорошо видно, что в отличие от образца, отожженного в стандартной муфельной печи, образец после обработки в СВЧ печи состоял из частиц более правильной формы, близкой к сферической. При детальном анализе снимков на рисунке 4.42б,в, видно, что агломераты частиц образца *МА* менее оплавлены по сравнению с образцом *М*, что, вероятно, является следствием меньшего времени отжига.

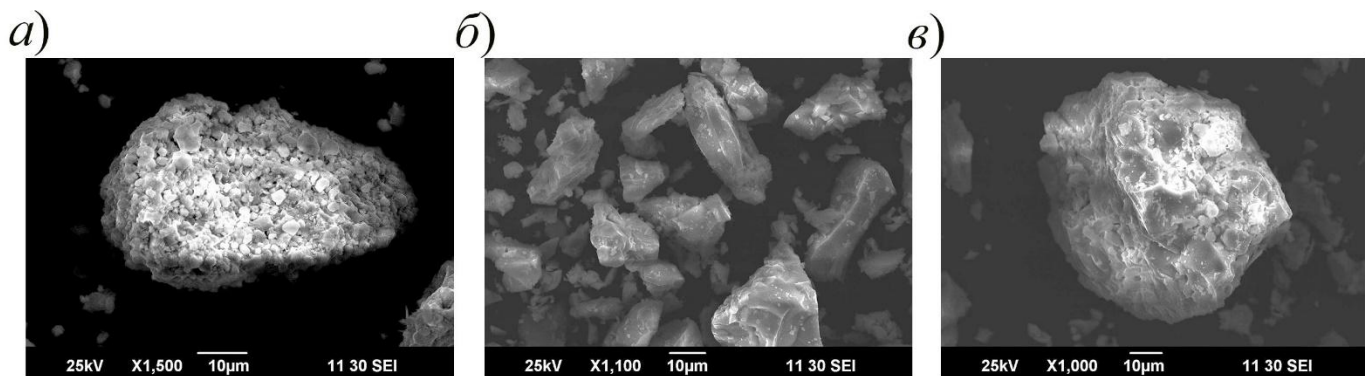


Рисунок 4.42 СЭМ изображения образцов *С* (а), *М* (б), *МА* (в) состава



Для всех образцов состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ были изучены спектры возбуждения при $\lambda_{\text{em}} = 410$ нм и эмиссии при $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм, рисунок 4.43. Широкие линии в диапазоне 200–230 нм и 280–350 нм на рисунке 4.43а обусловлены переходами $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, соответственно. Примечательно, что метод синтеза, в частности температура, время и атмосфера отжига, существенно влияет на интенсивность люминесцентной линии в более длинноволновом диапазоне в отличие от линии в диапазоне 200–230 нм. Вероятно, это обусловлено близостью уровней $^3\text{P}_1$ (Bi^{3+}) и $^2\text{P}_{1/2}$ (Bi^{2+}). Последний выступает в роли ловушек электронов, рисунок 4.40, при рекомбинации которых происходит увеличение заселенности состояния $^3\text{P}_1$ и усиление линии 280–350 нм. Эмиссионная линия образца *М*, который подвергался более длительному спеканию при более высоких температурах в присутствии кислорода воздуха, оказывается наиболее интенсивной в сравнении с образцами *МА* и *С*, рисунок 4.40б, что, вероятно, обусловлено его большей дефектностью.

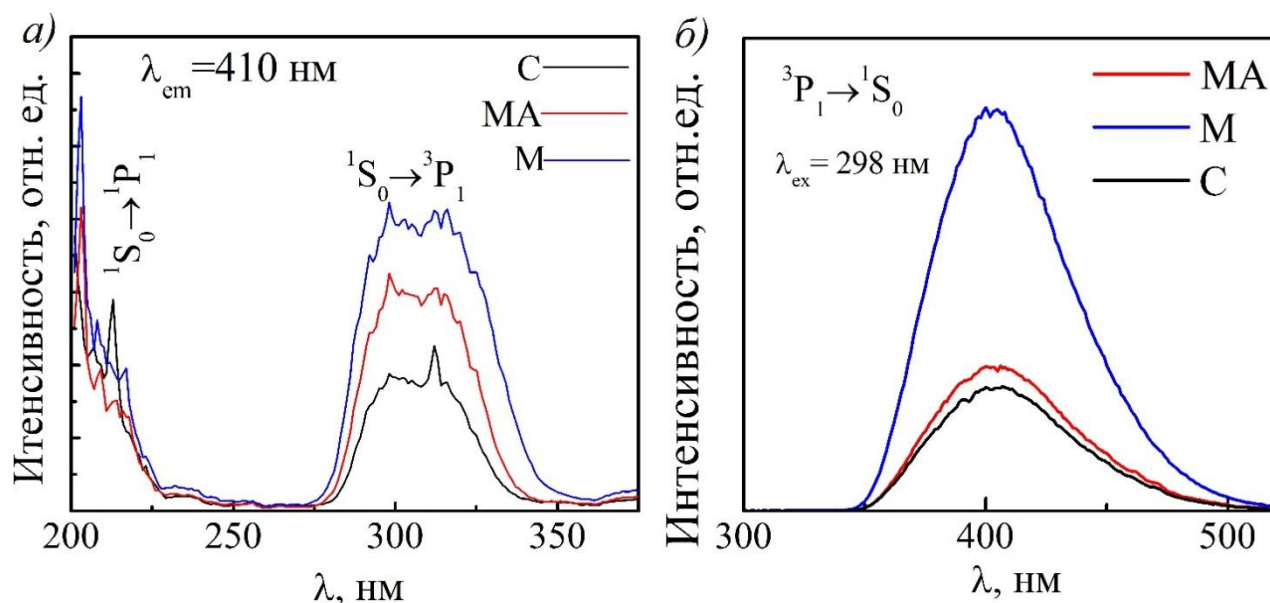


Рисунок 4.43 Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$) (a) и эмиссии ($\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$) (б) образцов C, M, MA состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$

Аналогичная зависимость наблюдается и на спектрах послесвечения люминесценции, рисунок 4.44a. Отмечается влияние времени экспозиции (t_{ex}) возбуждающего излучения на длительность и интенсивность послесвечения, рисунок 4.44б. Для состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ они достигают максимума при $t_{\text{ex}} = 10 \text{ мин.}$ При дальнейшем увеличении t_{ex} изменения интенсивности и длительности послесвечения не происходило, вероятно, это обусловлено ограниченным количеством состояний $^2P_{1/2}$ ионов Bi^{2+} и их полным насыщением при воздействии $\lambda_{\text{ex}} = 298 \text{ nm}$ в течение 10 минут. Максимальная длительность послесвечения для образцов M, MA и C составила 20, 15 и 13 минут, соответственно.

Таким образом, проведенные спектрально-люминесцентные исследования $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ доказывают влияние метода термообработки на длительность послесвечения. Эти результаты подтверждают справедливость модели люминесценции, предложенной нами на рисунке 4.40.

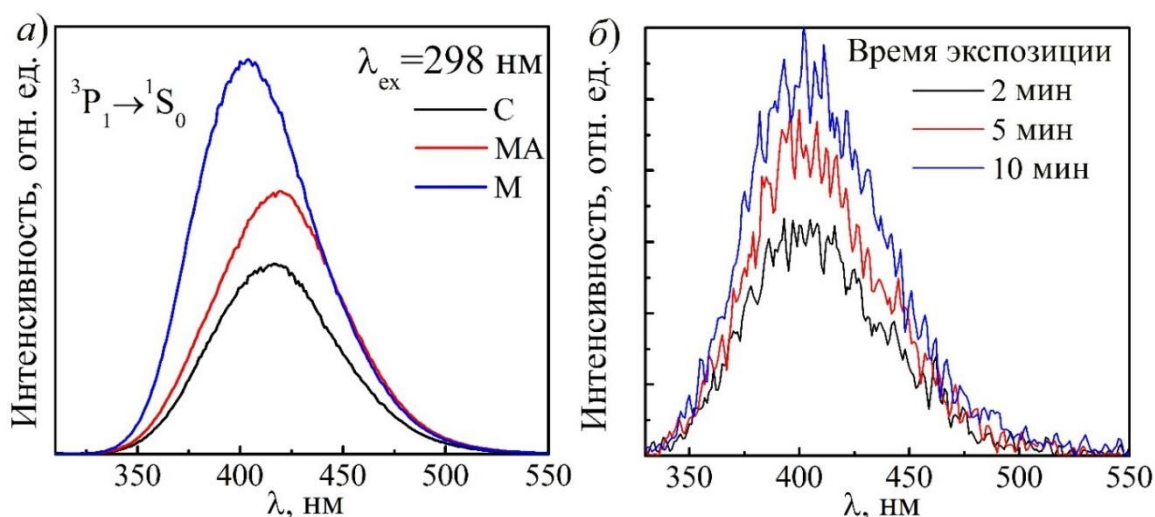


Рисунок 4.44 а) Спектры послесвечения образцов *C*, *M*, *MA* состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$, записанные сразу после отключения возбуждающего излучения с $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм; б) Спектры послесвечения образца *C* при различном времени экспозиции, $\lambda_{\text{ex}} = 298$ нм

4.5.4 Выводы к разделу 4.5

Получены новые люминофоры $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.05$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.15$) и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.2$). Подобраны оптимальные содержания допантов, которые составили 2.5 %, 10 % и 2.5 % для ионов Bi^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , соответственно. Установлено, что процессы переноса энергии в парах $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ обусловлены квадруполь-квадрупольным и диполь-квадрупольным взаимодействием, соответственно. Рассчитаны температурные чувствительности для оптимизированных образцов $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$, максимальные значения температурных чувствительностей наблюдались при комнатной температуре и составили $S_a = 0.16 \text{ \%} \times \text{K}^{-1}/S_r = 0.35 \text{ \%} \times \text{K}^{-1}$ и $S_a = 0.09 \text{ \%} \times \text{K}^{-1}/S_r = 0.5 \text{ \%} \times \text{K}^{-1}$, соответственно. Проведена оценка возможности использования полученных материалов в качестве чувствительных компонент бесконтактных термометров. Выявлено наличие длительного послесвечения у люминофоров $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$. Показано влияние метода отжига и времени экспозиции на длительность и интенсивность послесвечения. Максимальная длительность наблюдалась для образца *M* состава $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ и составляла 20 мин. На основании

полученных данных предложены схемы процессов переноса энергии в системах $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$. Эмиссионные линии, наблюдаемые в спектрах фотолюминесценции образцов $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ в диапазонах 350–500 и 515–680 нм, обусловлены переходами $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, $^5\text{D}_{0,1} \rightarrow ^7\text{F}_J$ в ионах Bi^{3+} и Eu^{3+} , соответственно. В случае германатов $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ линии при 350–500, 515–680 нм обусловлены переходами $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ в ионах Bi^{3+} и Sm^{3+} , соответственно. Дублетность эмиссионных линий, связанных с релаксацией внешних электронов $s^2 \leftrightarrow s^1p^1$ ионов Bi^{3+} , обусловлена проявлением эффекта Яна-Теллера. Доказано существование концентрационного тушения в системе $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ за счет формирования пары $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$.

Результаты исследований, приведенные в разделе 4.5, опубликованы в работах [A16, A17].

4.6 Выводы к главе 4

1. Цитратно-нитратным методом впервые получены системы $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.04$ и $x = 0.0\text{--}0.2$), $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.03$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.055$), $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$), $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.05$) и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.15$), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025\text{--}0.2$). Согласно РФА, все образцы являются однофазными и кристаллизуются в структуре оливина (орторомбическая сингония, пр.гр. $Pnma$, $Z = 4$).

2. Изучены спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$. Полученные люминофоры обладают свечением в ИК-диапазоне. Интенсивная линия в диапазоне 1.6–2.1 мкм обусловлена переходом ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}) и является следствием миграционно-ускоренной кросс-релаксации. Введение ионов Ho^{3+} позволяет расширить диапазон свечения до 2.2 мкм и уменьшает скорость миграции энергии в донорной системе ионов Tm^{3+} . Последнее позволяет расширить концентрационный ряд составов без значимой потери интенсивности эмиссии. Из-за большего перекрытия электронных подуровней Tm^{3+} и Dy^{3+} при введении последнего в систему $\text{NaY}_{0.95}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ происходит значительное уменьшение скорости миграции. Введение ионов Dy^{3+} позволяет добиться значимой эмиссии в диапазоне 2.7–3 мкм.

3. Исследована ап-конверсионная люминесценция фаз $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$). Спектры ап-конверсионной люминесценции состоят из линий, обусловленных f - f -переходами в ионах Er^{3+} : ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (400–425 нм), ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525–600 нм) ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (625–725 нм) и ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (760–870 нм). Германат $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$ демонстрирует значительную интенсивность люминесценции, сохраняющуюся при $T = 298\text{--}498$ К, и высокие значения температурных чувствительностей

$S_a = 0.66 \% \times K^{-1}$ и $S_r = 1.05 \% \times K^{-1}$ при $T = 473 \text{ K}$ и $T = 298 \text{ K}$, соответственно, что позволяет говорить о перспективности его практического применения.

4. В оливинах состава $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ исследованы фундаментальные механизмы формирования люминесценции. Для $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ удалось добиться послесвечения в течение 20 минут. Доказано влияние метода отжига на длительность и интенсивность послесвечения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью и сформулированными задачами проведенные комплексные исследования германатов-оливинов NaREGeO_4 , активированных ионами лантаноидов и/или Bi^{3+} , позволяют сформулировать основные выводы диссертационного исследования.

1. Модифицирован прекурсорный метод синтеза индивидуальных соединений NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердых растворов изовалентного замещения $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Tm}, \text{Tm/No}, \text{Tm/Dy}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$), в том числе с применением микроволнового отжига. Твердофазным методом синтезированы индивидуальные соединения NaREGeO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Y}$) и твердые растворы изовалентного замещения $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$. Спекание в СВЧ печи позволяет значительно снизить время и температуру синтеза, а также достичь большей интенсивности свечения люминофоров, оптические свойства которых не определяются наличием дефектов.

2. Проведенная аттестация методами РФА и сканирующей электронной микроскопии показала, что все продукты синтеза являются однофазными и кристаллизуются в орторомбической сингонии, пр.гр. $Pnma$, $Z = 4$.

3. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства соединений $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Tm}, \text{Tm/No}, \text{Tm/Dy}$). Показано, что люминофоры $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ обладают интенсивным свечением в ИК диапазоне 1.6–2.1 мкм. Содопирование ионами No^{3+} позволяет расширить данный диапазон до 2.2 мкм. Введение ионов Dy^{3+} приводит к формированию эмиссии в диапазоне 2.7–3 мкм. Представленные люминофоры обладают значительной интенсивностью люминесценции при $T = 298\text{--}498 \text{ K}$ и могут быть использованы в качестве ИК материалов для фотоники при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808 \text{ nm}$.

4. Свойства люминофоров $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Yb/Er}, \text{Bi}, \text{Bi/Eu}, \text{Bi/Sm}$) были исследованы в УФ и видимом диапазонах длин волн. В эмиссионных спектрах германатов $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ наблюдались интенсивные линии с максимумами при 534 и 560 нм, обусловленные переходами

с термически связанных состояний ионов Er^{3+} . Проанализированы температурные зависимости отношения интенсивностей $I_{534 \text{ нм}}/I_{560 \text{ нм}}$ и температурных чувствительностей, обнаружено, что максимальные значения S_a ($0.66 \% \times \text{K}^{-1}$) и S_t ($1.05 \% \times \text{K}^{-1}$) достигаются при 473 К и 298 К, соответственно. Полученные значения указывают на перспективность использования люминофоров в оптической термометрии. Для германатов, активированных ионами Bi^{3+} , обнаружено длительное послесвечение (≤ 20 мин.).

5. Для всех систем были установлены и доказаны фундаментальные механизмы формирования люминесценции. Для люминофоров, активированных ионами Tm^{3+} , подтверждено, что основополагающим процессом является миграционно-ускоренная кросс-релаксация. В германатах $\text{NaYGeO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ возникновение ап-конверсионной люминесценции в первую очередь связано с протеканием двух- и трехфотонных процессов поглощения. В системах $\text{NaY}_{1-x}\text{Me}_x\text{GeO}_4$ ($\text{Me} = \text{Bi}, \text{Bi}/\text{Eu}, \text{Bi}/\text{Sm}$) на формирование эмиссионных полос значительное влияние оказывает количество дефектных состояний Bi^{2+} , которое напрямую зависит от взаимодействия пары $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$ в процессе синтеза люминофоров.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

LED – светодиод;

R – расстояние между активными центрами;

N – число ионов допанта в сфере элементарной ячейки;

X_c – мольная концентрация активных центров (донора и акцептора);

R_c – критическое расстояние между активными центрами;

V' – вероятность переноса энергии;

τ – время жизни возбужденного состояния;

θ – постоянная мультипольного взаимодействия;

I_0 и I_x – интенсивность эмиссионных линий донора при содержании акцептора 0 и x , соответственно;

W – скорость миграции энергии;

τ_0 – время жизни возбужденного состояния изолированного иона донора;

τ_x – время жизни иона донора в присутствии ионов активатора;

x_0 – концентрация ионов донора, при которой время жизни уменьшается вдвое;

КР – кросс-релаксация;

АСЛ – антистоксовая люминесценция;

P – мощность возбуждающего излучения;

FIR – отношение интенсивности флуоресценции;

S_r – относительная чувствительность;

S_a – абсолютная чувствительность;

Tt – тетрагональное искажение;

X – тригональное искажение;

A_T – полоса люминесценции вследствие Tt ;

A_X – полоса люминесценции вследствие X ;

FWHM – полная ширина линии на полувысоте;

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп;

$S_{уд}$ – удельная поверхность;

E_g – ширина запрещенной зоны;

R^2 – коэффициент детерминации;

MT – образец, отожженный в муфельной печи в форме таблетки;

MP – образец, отожженный в муфельной печи в форме порошка;

CT – образец, отожженный в СВЧ печи в форме таблетки;

CP – образец, отожженный в СВЧ печи в форме порошка;

r – средний размер зерен;

$T\phi$ – образец, полученный твердофазным методом;

Pr – образец, полученный прекурсорным методом;

$SH1$ – серии $NaY_{0.85}Tm_{0.15-x}Ho_xGeO_4$ ($x = 0.005-0.03$);

$SH2$ – серии $NaY_{0.85-x}Tm_{0.15}Ho_xGeO_4$ ($x = 0.0-0.055$);

ET – перенос энергии;

CT – перенос заряда;

ССТ – коррелированная цветовая температура;

CIE – диаграмма цветности;

C – образец $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$, отожженный в СВЧ печи;

M – образец $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$, отожженный в муфельной печи на воздухе;

MA – образец $NaY_{0.975}Bi_{0.025}GeO_4$, отожженный в муфельной печи в аргоне;

t_{ex} – время экспозиции возбуждающего излучения;

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ⁴

Статьи:

- A1. Microwave-assisted synthesis and luminescence properties of $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ olivines / **A. A. Melentsova**, O. A. Lipina, A. Yu. Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2023. – V. 322. – P. 123946.
- A2. Infrared luminescence properties and energy transfer mechanism in $\text{NaYGeO}_4\text{:Tm}^{3+}$ powders / **A. A. Melentsova**, O. A. Lipina, M. A. Melkozerova, A. N. Enyashin, A. Yu Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – №. 11. – P. 18681–18688.
- A3. Energy transfer mechanism in infrared-emitting $\text{NaYGeO}_4\text{:Tm}^{3+}$, Ho^{3+} phosphors / **A. A. Melentsova**, O. A. Lipina, A. Yu. Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – №. 23. – P. 49545–49551.
- A4. Влияние условий синтеза на оптические свойства люминофоров NaGdGeO_4 и $\text{NaYGeO}_4\text{:Tm}^{3+}$, Bi^{3+} или $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // *Журнал неорганической химии*. – 2025. – Т. 70, № 1. – С. 3–13.

Патент:

- A5. Пат. 2841405 Российская Федерация, МПК C09K11/55 C09K11/66 C09K11/78. Сложный натрий-иттриевый германат тулия и гольмия / **Меленцова А.А.**, Липина О.А, Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.; заявитель и патентообладатель ИХТТ УрО РАН (RU). — № 202510097; заявл. 20.01.2025; опубл. 06.06.2025, Бюл. № 16. — 7 с. :3 ил.

Публикации в сборниках трудов и тезисов конференций

- A6. Инфракрасные спектрально-люминесцентные свойства нового люминофора на основе NaYGeO_4 , активированного трехвалентным тулием / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2021. – С. 155.

⁴ Некоторые работы опубликованы автором под девичьей фамилией – **Меленцова А.А.**

- A7. Модификация структурных и морфологических параметров люминесцентной оливиновой матрицы NaGdGeO_4 / **А. А. Меленцова**, В. Г. Зубков, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С. 258.
- A8. Модификация структурных и морфологических параметров люминесцентной оливиновой матрицы NaGdGeO_4 / **А. А. Меленцова**, В. Г. Зубков, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник // Тезисы докладов международной конференции «IV Байкальский Материаловедческий форум». – Улан-Удэ, Россия. – 2022. – С. 366.
- A9. Структурно-химический дизайн и люминесцентные свойства германатов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$) со структурой оливина / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы - 2022» и XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С. 244.
- A10. Спектрально-люминесцентные свойства ап-конверсионных материалов со структурой оливина, оценка возможности их практического использования / **А. А. Меленцова**, А. В. Чванова, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов VI Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». – Екатеринбург, Россия. – 2022. – С. 249.
- A11. Микроволновый синтез оливинов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ и их спектрально-люминесцентные свойства / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XXXII Зимней школы по химии твердого тела. – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 58–60.
- A12. Новые инфракрасные люминофоры $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XXXIII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 267.

- A13. Спектрально-люминесцентные свойства $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ в ИК диапазоне длин волн / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов X Международной молодежной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2023». – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 660–661.
- A14. Особенности спектрально-люминесцентных свойств и процессов переноса энергии в германатах $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение». – Новосибирск, Россия. – 2023. – С. 171.
- A15. Инфракрасная люминесценция и механизм переноса энергии в $\text{NaYGeO}_4:\text{Tm}^{3+}$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов VII Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов». – Екатеринбург, Россия. – 2023. – С. 147.
- A16. Микроволновый синтез и спектрально-люминесцентные свойства $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XXI молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – Санкт-Петербург, Россия. – 2023. – С. 92–94.
- A17. Структурно-химический дизайн и люминесцентные свойства германатов $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов XXXIII Зимней школы по химии твердого тела. – Екатеринбург, Россия. – 2024. – С. 61–63.
- A18. Синтез и оптические свойства оливина NaYGeO_4 , допированного ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} / **А. А. Меленцова**, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков // Тезисы докладов 20-ой Международной научной конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение». – Саранск, Россия. – 2024. – С. 168.

БЛАГОДАРНОСТИ

В первую очередь выражаю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук Зубкову Владимиру Георгиевичу. Спасибо за все, чему Вы меня научили!

Отдельная благодарность моим родителям Меленцовой Н. С. и Меленцову А. А., а также бабушке и дедушке Меленцовой Ю.А. и Меленцову А.А за благодатные условия и поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ye, S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2010. – V.71. – I.1. P.1–34.
2. Van der Ende, B. M. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells / B. M. van der Ende, L. Aarts A. Meijerink // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V.11. P.11081.
3. Ronda, C. Luminescence: From Theory to Applications / C.Ronda. – Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – German, 2007. – 251 с.
4. Kaneyoshi, M. Luminescence of some zirconium-containing compounds under vacuum ultraviolet excitation / M. Kaneyoshi // *J. Lumin.* – 2006. – V.121. P.102–108.
5. Бондарь, И.А. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты. Германаты. Фосфаты. Арсенаты. Ванадаты / И.А. Бондарь, Н.В. Виноградова, Л.Н. Демьянец, Ж.А. Ежова, В.В. Илюхин и др. – Академия наук СССР, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова. – Москва: Наука, 1983. – 288 с.
6. Dudka, A.P. Refinement of NaGdGeO₄, NaYGeO₄, and NaLuGeO₄ single-crystal structures / A.P. Dudka, A.A. Kaminskii, V.I. Simonov // *Phys. Status Solidi A*. – 1986. – V.93. P.495–502.
7. Chopelas, A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite/ A.Chopelas // *Am. Mineral.* – 1991. – V.76. P.1101–1109.
8. Mouri, T. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals / T. Mouri, M. Enami // *J. Mineral. Petrol. Sci.* – 2008. – V.103. P.100–104.
9. Ermakova, L.V. Towards a new group of olivine-type afterglow phosphors: the case of Ca₂GeO₄:Dy³⁺ / L.V. Ermakova, I.I. Leonidov // *Mater. Lett.* – 2018. – V.233. – P.39–41.
10. Liu, Lin. A novel Gd-based phosphor NaGdGeO₄:Bi³⁺,Li⁺ with super-long ultraviolet-A persistent luminescence / Lin Liu, Kexin Yu, Liyan Ming, Yangyang

- Sheng, Shenghui Zheng, Liang Song, Junpeng Shi, Yun Zhang // J. Rare Earth. – 2022. – V.40. – P.1224–1431.
11. Kraus, W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns/ W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. – 1996. – V. 29. – P. 301–303.
 12. Hu, Tianyu. Ternary afterglow and dynamic anti-counterfeiting applications of self-activated zinc germanate / Tianyu Hu, Jie Yu, Qiqi Zeng, Cong Zhang, Yuanjie Teng, Kang Shao, Zaifa Pan // J. Mater. Chem. C. – 2025. – V.13. – P.81–92.
 13. Korotkov, A. S. Space formation and nonlinear properties of noncentrosymmetric germanates / A. S. Korotkov // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 218. – P. 141–145.
 14. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / А.Уэллс. – Москва: Мир, 1983. – Т 3. – 563 с.
 15. Zhuravlev, V. D. Preparation and crystal structure of garnet-type calcium zirconium germanate $\text{Ca}_4\text{ZrGe}_3\text{O}_{12}$ / V. D. Zhuravlev, A. P. Tyutyunnik, N. I. Lobachevskaya // Powder Diffraction. – 2016. – V. 31. – I.4. – P. 292–294.
 16. Charles, A. G. $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ spessartine and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ grossular garnet: Structural dynamic and thermodynamic properties / A. G. Charles, T. Armbruster // Am. Mineral. – 1997. – V. 82. – P. 740–747.
 17. Kanzaki, M. Crystal structures of Zn_2GeO_4 cubic/tetragonal spinel and Zn_2SiO_4 modified spinel phases / M. Kanzaki // J. Mineral. Petrol. Sci. – 2018. – V. 113. – P. 41–46.
 18. Гумилевский, С.А. Кристаллография и минералогия / С.А. Гумилевский, В.М. Киршон, Г.П. Луговской. – Высшая Школа. – Москва, 1972. – 274 с.
 19. Kurilchik, S. Energy transfer in Tm, Ho: KYW crystal and diode-pumped microchip laser operation / S. Kurilchik, N. Gusakova, M. Demesh, A. Yasukevich, V. Kisel, A. Pavlyuk, N. Kuleshov // Opt. Express. – 2015. – V. 24. – P. 6451–6458.
 20. Yeon, J. Crystal growth, structures, magnetic and photoluminescent properties of NaLnGeO_4 ($\text{Ln}=\text{Sm, Eu, Gd, Tb}$) / J. Yeon, J. B. Hardway, A. S. Sefat, A. M. Latschaw // J. Solid State Sci. – 2014. – V 34. – P. 24–30.

21. Emiradag-Eanes, M. Hydrothermal synthesis and structural characterization of NaLnGeO_4 ($\text{Ln}=\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) family of lanthanide germinates / Emiradag-Eanes M., Krawiec M., Kolis J. W. // J. Chem. Crystallogr. – 2001. – V. 31. – P. 281-285.
22. Chopelas, A. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite/ A. Chopelas // Am. Mineral. – 1991. – V. 76, – P. 1101–1109.
23. Mouri, T. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals / T. Mouri, M. Enami // J. Mineralogist and Petrological Sciences. – 2008. – V.103, – P. 100–104.
24. Kaminskii, A. A. Orthorhombic lutetium germanate NaLuGeO_4 : A new SRS-active crystal / A. A. Kaminskii // J. Doklady Physics. – 2017. – V.62. – P 170–173.
25. Ye, S. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes. Recent advances in materials, techniques and properties / S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang // Materials Science and Engineering R-reports. – 2010. – V. 71. – P. 1–34.
26. Yeon, J. Crystal growth, structures, magnetic and photoluminescent properties of NaLnGeO_4 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) / J. Yeon, J. B. Hardway, A. S. Sefat, A. Latschaw // J. Solid State Sci. – 2014. – V 34. – P. 24-30.
27. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – Высшая Школа. – Москва, 1973. – 655 с.
28. Zubkov, V. G. Luminescence in $\text{Ln}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ under infrared laser excitation/V. G. Zubkov, I. I. Leonidov, A. P. Tyutyunnik et al. // Journal of Luminescence. – 2009. – V. 129. – P. 1625–1628.
29. Shang, M. M. Luminescence properties of Mn^{2+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ as an efficient green phosphor for field-emission displays with high color purity / M. M. Shang, G. G. Li, D. M. Yang et al. // Dalton Transactions. – 2012. – V. 41. – P. 8861–8868.
30. Li, Y. C. Luminescent properties of Eu-doped germanate apatite $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)\text{O}_2$ / Y. C. Li, Y. H. Chang, B. S. Tsai et al. // Journals of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 416. –P. 199–205.

31. Li, Y. C. Luminescence and energy transfer properties of Cd^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$ / Y. C. Li, Y. S. Chang, Y. C. Lai et al. // Materials Science and Engineering B. – 2008. – V. 146. – P. 225–230.
32. Гусева, А.Ф. Методы получения наноразмерных материалов: учебно-методический комплекс / А.Ф. Гусева, А. Я. Нейман, С. С. Нохрин, – Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы" – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, – 2007. – С.79.
33. Lin, J. Comparative study of $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$: A phosphors prepared by sol-gel and dry methods ($\text{A} = \text{Pb}^{2+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) / J. Lin, Q. Su // Journal of Materials Chemistry. – 1995. – V. 5. – P. 603–606.
34. Bhatkar, V. B. Combustion synthesis of silicate phosphors / V. B. Bhatkar, S. K. Omanwar, S. V. Moharil // Optical Materials. – 2007. – V. 29. – P. 1066–1070
35. Гаврилова, Л.Я. Методы синтеза и исследование перспективных материалов / Л.Я. Гаврилова, – Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы" – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, – 2008. – С.74.
36. Тананаев, И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – М.: Химия, 1967. – 452 с.
37. Murthy, M. Studies in germanium oxide systems: III, Solubility of germania in water / M. Murthy, H. Hill // Journal of the American Ceramic Society. – 1965. – V. 48. – P. 109–110.
38. Лях, О. Д. О взаимодействии двуокиси германия с аммиаком и уротропином в водных растворах / О. Д. Лях, И. А. Щека, А. И. Перфильев // Журнал неорганической химии. – 1965. – Т. 10. – С. 1822–1826.
39. Тананаев, И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – М.: Химия, 1967. – 452 с.
40. Назаренко, В. А. Аналитическая химия германия / В. А. Назаренко. – М.: Наука, 1973. – 264 с.

41. Melkozerova, M. A. Application of a modified Pechini method for the synthesis of $\text{Ln}_2\text{MGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mn}$) optical hosts / M. A. Melkozerova, N. V. Tarakina, L. D. Maksimova et al. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2011. – V. 59. – P. 338–344.
42. Кауль, А.Р. Описание задач спец. практикума "Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов" / А.Р. Кауль, – МГУ – Москва– 2008. – С.212.
43. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Электричество. Т.3 / Д.В. Сивухин, – МФТИ – Москва– 1979. – 703 с.
44. Dahiya, M.S. Metal–ferrite nanocomposites for targeted drug delivery / M.S. Dahiya, V.K. Tomer, S. Duhan // *Appl. Nanocompos. Mater. Drug Delivery*. – 2008. – V. 31. – P. 737–760.
45. Lenczewska, K. Control of optical properties of luminescent $\text{BiVO}_4\text{:Tm}^{3+}$ by adjusting the synthesis parameters of microwave-assisted hydrothermal method / K. Lenczewska, D. Szymański, D. Hreniak // *Mater. Res. Bull.* – 2022. – V. 154. – P. 111940.
46. Tang, H. Study on microwave synthesis mechanism of carbon dots based on NMR characterization / H. Tang, Y. Tang, M. Xiao, H. Zhu, M. Guo // *Colloids and Surf. A. Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – V. 651. – P. 129564.
47. Lau, K.S. Synthesis and luminescence enhancement of red-emitting $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{AlO})_3(\text{BO}_3)_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors via La^{3+} Co-doping prepared by microwave solution combustion synthesis / Lau K.S., Hassan Z., Lim W.F., Quah H.J. // *Mater. Chem. Phys.* – 2022. – V. 292. – P. 126649.
48. Zhou, Zhihao Ultraviolet-A Persistent Luminescence of a Bi^{3+} -Activated LiScGeO_4 Material / Zhihao Zhou, Puxian Xiong, Huailu Liu, Mingying Peng // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 17. – P. 12920–12927.
49. Zhang, Jie Synthesis and luminescence properties of novel host-sensitized germanate phosphors $\text{NaYGeO}_4\text{:Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) / Jie Zhang, Beibei Liu, Yazhou Dai, Bing Han // *Optik*. – 2020. – V. 203. – P. 163944.

50. Baklanova, Ya.V. Luminescent properties in the visible and short-wave IR spectral ranges of $\text{Sr}_2\text{La}_{8-x}\text{Tm}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ apatites ($x = 0.1\text{--}1.0$) / Ya.V. Baklanova, O.A. Lipina, L.L. Surat, A.Yu Chufarov, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov // *Phys. Solid State*. – 2020. – V. 62. – P. 1407–1414.
51. Kalaji, A. Ce^{3+} -Activated $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ and Other Olivine-Type ABXO_4 Phosphors for Solid-State Lighting / A. Kalaji, M. Mikami, A. K. Cheetham // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. –I. 13. – P. 3966–3975.
52. Aung, Y.L. Electrical properties of MREGeO_4 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$; $\text{RE} = \text{rare earth}$) ceramics / Y.L. Aung, S. Nakayama, M. Sakamoto // *J. Mater. Sci.* – 2015. – V. 49. – P. 129–133.
53. Lyu, T. Vacuum-Referred Binding Energies of Bismuth and Lanthanide Levels in $\text{ARE}(\text{Si, Ge})\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Li, Na}$; $\text{RE} = \text{Y, Lu}$): Toward Designing Charge-Carrier-Trapping Processes for Energy Storage / T.Lyu, P. Dorenbos // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32. – P. 1192–1209.
54. Wang, X. A novel strongly yellow-emitting Dy^{3+} : NaGdGeO_4 phosphor with excellent thermal stability / X. Wang, X. Wang, T. Jin, Q. Wu, X. Chai, J. Li // *Indian J Phys.* – 2024. – V. 98. – P. 4677–4685.
55. Dai, Tiansong Luminescence properties of novel dual-emission (UV/red) long afterglow phosphor $\text{LiYGeO}_4\text{:Eu}^{3+}$ / Tiansong Dai, Guifang Ju, Yang Lv, Yahong Jin, Haoyi Wu, Yihua Hu// *J. Lumin.* – 2021. – V. 237. – P. 118193.
56. Wang, Zhigang Stimuli-responsive luminescence of electronic capture phosphor for multimode anti-counterfeiting / Zhigang Wang, Dangli Gao, Chaoyang Jia, Ruipeng Chai, Qing Pang, Xiangyu Zhang, Xiaojun Wang // *Mater. Res. Bull.* – 2024. – V. 176. – P. 112821.
57. Hou, Xiaochun Trap engineering in bismuth activated $\text{NaLu}(\text{Gd})\text{GeO}_4$ persistent phosphors by doping Ln^{3+} / Xiaochun Hou, Teng Wan, Dangli Gao, Xiangyu Zhang, Chaoyang Jia, Chengxue Du, Ruipeng Chai, Qing Pang, Sining Yun, Yuhua Wang // *Mater. Today Chem.* – 2024. – V. 39. – P. 102170.

58. Левшин Л. В. Люминесценция и ее измерения. Молекулярная люминесценция / Л. В. Левшин – Изд-во МГУ. – Москва, 1989. – 272с.
59. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел: учебное пособие / В. А. Пустоваров; научный редактор И. И. Мильман; Министерство образования и науки Российской Федерации, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. — Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 128 с.
60. Сайдов Г. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии: учебное пособие / Г. В. Сайдов; - Ленинград: изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 136с.
61. Савельев, Е.А. Кластеризация иттербия в оптических волноводах на основе аморфного диоксида кремния: дис. канд. физ-мат. наук 01.04.07/ Савельев Евгений Александрович; – М., 2017. – 101с.
62. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин, – Изд-во Москва: Наука, 1978. – 382 с.
63. Blasse, G. Energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions / G. Blasse // J. Solid State Chem. – 1986. – V. 62. – P. 207–211.
64. Blasse, G. Energy transfer in oxidic phosphors / G. Blasse, // Philips Res. Rep. – 1969. – V. 24. – P. 131–144.
65. Каплан, И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И.Г. Каплан, пер. с англ. – 2-е изд. (эл.). – Электрон. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. – Москва, 2014. – 387 с.
66. Dexter, D.L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 836–850.
67. Бакланова, Я.В. Люминесцентные свойства в видимом и коротковолновом ИК-спектральных диапазонах апатитов $\text{Sr}_2\text{La}_{8-x}\text{Tm}_x(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($x=0.1-1.0$) / Я.В. Бакланова, О.А. Липина, Л. Л. Сурат, А. П. Чуфаров, В. Г. Зубков // Физика твердого тела. – 2020. – Т. 62. – В. 8.

68. García, A. Siesta: Recent developments and applications / A. García, N. Papior, A. Akhtar, E. Artacho, et al. // J.Chem.Phys. – 2020. – V. 152. – P. 204108.
69. Каминский, А.А. Спектроскопия кристаллов / А.А. Каминский, З.Л. Моргенштерн, Д.Т. Свиридов, – АН СССР, Науч. совет по проблеме "Спектроскопия атомов и молекул". – М.: Наука, 1975. – 382 с.
70. Inokuti, M. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence / M. Inokuti, F. Hirayama // J.Chem.Phys. – 1965. – V. 43. – P. 1978.
71. Свешников, Б.Я. О зависимости измерений средней длительности и выхода люминесценции в процессе тушения от закона взаимодействия молекул / Б.Я. Свешников, В.Н. Ширков // Опт. и спектр. – 1962. – V. 12. – P. 576–581.
72. Gusakova, N.V. Growth and spectroscopic properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ single crystal / N.V. Gusakova, A.V. Mudryi, M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, A.A. Pavlyuk, A. A. Kornienko, E.B. Dunina, I.A. Khodasevich, V.A. Orlovich, N.V. Kuleshov // Opt. Mater. – 2018. – V. 80. – P. 169–176.
73. Gusakova, N.V. transfer between thulium ions in tungstate and molybdate crystals / N.V. Gusakova, M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, A.A. Pavlyuk, N.V. Kuleshov // Journal of the Belarusian State University. Physics. – 2021. – V. 1. – P. 33–40.
74. Burshtein, A.I. Hopping mechanism of energy transfer / A.I. Burshtein // J. Exp. Theor. Phys. Lett. – 1972. – V. 5. – P. 882–885.
75. Гусакова, Н.В. спектроскопические и генерационные характеристики кристаллов натрий-висмутового молибдата и калиевых вольфраматов с ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} : автореф. дис. канд. физ-мат. наук 01.04.05 / Гусакова Наталья Васильевна. – Минск, 2021. – 24 с.
76. Gandrud, W.B. Rare-earth infrared lifetimes and exciton migration rates in trichloride crystals / W.B. Gandrud, H.W. Moos // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 49. – P. 2170–2182.

77. Басиев, Т.Т. Кооперативная безызлучательная кросс-релаксация в кристаллах твердых растворов / Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, В.В. Осико // письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. 71. – с. 14–19.
78. Liu, Yanlan Designing lanthanide-doped nanocrystals with both up- and down-conversion luminescence for anti-counterfeiting / Yanlan Liu, Kelong Ai, Lehui Lu // *Nanoscale*. – 2011. – V. 3. – P. 4804–4810.
79. Richards B.S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion / B.S. Richards // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. . – 2006. – V. 90. – I. 9. – P. 1189–1207.
80. Payne S.A., The mechanism of Tm-Ho energy transfer in LiYF₄ / S.A. Payne, L.K. Smith, W.L. Kway, J.B. Eissano, W.F. Krupke // *J. Phys: Condens. Matter*. – 1992. – V. 4. – P. 8525–8542.
81. Gebavi, H. Spectroscopy of thulium and holmium heavily doped tellurite glasses / H. Gebavi, D. Milanese, R. Balda, S. Taccheo, J. Fernandez, J. Lousteau, M. Ferraris // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – I. 2. – P. 270–276.
82. Пат. 2654032 Российская Федерация, МПК C09K11/55 C09K11/66 C09K11/78. Сложный натриевый германат лантана, неодима и гольмия в качестве люминесцентного материала для преобразования монохроматического излучения лазера и способ его получения / Сурат Л. Л., Зубков В. Г., Липина А. О., Тютюнник А. П., Чуфаров А. Ю., Бакланова Я. В ; заявитель и патентообладатель Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (RU). — № 2017104245; заявл. 09.02.2017; опубл. 15.05.2018, Бюл. № 14. — 14 с.: 3ил.
83. Armagan, G. Excited state dynamics of thulium ions in Yttrium Aluminum Garnets / G. Armagan, A.M. Buoncristiani, B.Di Bartolo // *Optical Materials*. – 1992. – V. 1. – P. 11–20.
84. Orlovskii, Yu.V. Low-Phonon BaF₂: Ho³⁺, Tm³⁺ doped crystals for 3.5–4 μm lasing / Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, K.K. Pukhov, O.A. Alimov, N.A. Glushkov, V.A. Konyushkin, // *Opt. Mater.* – 2010. – V. 32. – P. 599–611.

85. Sordillo, L.A. Deep optical imaging of tissue using the second and third near-infrared spectral windows / L.A. Sordillo, Y. Pu, S. Pratavieira, Yu. Budansky, R.R. Alfano // *J. Biomed. Opt.* – 2014. – V. 19. – P. 056004.
86. Pominova, D.V. Upconversion microparticles as time-resolved luminescent probes for multiphoton microscopy: desired signal extraction from the streaking effect / D.V. Pominova, A.V. Ryabova, P.V. Grachev, I.D. Romanishkin, S.V. Kuznetsov, J.A. Rozhnova, D.S. Yasyrkina, P.P. Fedorov, V. B. Loschenov // *J. Biomed. Opt.* – 2016. – V. 21. – N. 9. – P. 096002.
87. Blackburn, O. A. Luminescence and upconversion from thulium(III) species in solution / O.A. Blackburn, M. Tropicano, T.J. Sørensen, J. Thom, A. Beeby, L.M. Bushby, D. Parker, L. S. Natrajan, S. Faulkner // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 13378–13384.
88. Strohhofer, C. Absorption and emission spectroscopy in Er^{3+} – Yb^{3+} doped aluminum oxide waveguides. / C. Strohhofer, A. Polman. // *Optical Materials.* – 2003. – V. 21. – P. 705–712.
89. Pollnau, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems / M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen // *Phys. Rev.* – 2000. – V. 61. – P. 3337–3345.
90. Page, R.H. Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium / R.H. Page, K.I. Schaffers, P.A. Waide, J.B. Tassano, S.A. Payne, W.F. Krupke, W. K. Bischel // *J. Opt. Soc. Am.* – 1998. – V. 15. – I. 3. – P. 996–1008.
91. Ikonnikov, D.A. Upconversion luminescence of CsScF_4 crystals doped with erbium and ytterbium / D.A. Ikonnikov, V.N. Voronov, M.S. Molokeev, A.S. Aleksandrovsky // *Optical Materials.* – 2016. – V. 60. – P. 584–589.
92. Lashkovskaya, E.I. Optical Properties and Upconversion Luminescence of BaTiO_3 Xerogel Structures Doped with Erbium and Ytterbium / E.I. Lashkovskaya, N.V. Gaponenko, M.V. Stepikhova, A.N. Yablonskiy, B.A. Andreev, V.D. Zhivulko, A.V. Mudryi, I.L. Martynov, A.A. Chistyakov, N.I. Kargin, V.A.

- Labunov, T.F. Raichenok, S.A. Tikhomirov, V.Yu. Timoshenko // *Gels*. – 2022. – V. 6. – I. 6. – P. 347.
93. Nadort, A. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties / A. Nadort, J. Zhao, E. M. Goldys // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – I. 27. – P. 13099-13130.
94. Chaika, M. Optical spectra and gain properties of Er^{3+} : Lu_2O_3 ceramics for eye-safe 1.5- μm lasers / M. Chaika, S. Balabanov, D. Permin // *Opt. Mater.* – 2021. – V. 112. – P. 110785.
95. Xiang, G.T. Design of a bi-functional NaScF_4 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles for deep-tissue bioimaging and optical thermometry through Mn^{2+} doping / G.T. Xiang, X.T. Liu, Q. Xia, X.C. Liu, S. Xu, S. Jiang, X.J. Zhou, L. Li, D. Wu, L. Ma, X.J. Wang, J.H. Zhang // *Talanta*. – 2021. – V. 224. – P. 121832.
96. Rafique, R. A facile hydrothermal synthesis of highly luminescent $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconversion nanoparticles and their biomonitoring capability / R. Rafique, S.H. Baek, L.M.T. Phan, S.J. Chang, A.R. Gul, T.J. Park // *Mater. Sci. Eng.: C*. – 2019. – V. 99. – P. 1067–1074.
97. Dey, R. Yb^{3+} sensitized Er^{3+} doped La_2O_3 phosphor in temperature sensors and display devices / R. Dey, V.K. Rai // *Dalton Trans.* – 2014. – V. 43. – P. 111–118.
98. Eichhorn, M. Quasi-three-level solid-state lasers in the near and mid infrared based on trivalent rare earth ions / M. Eichhorn // *Appl. Phys.* – 2008. – V. 93. – P. 269–316.
99. Липина, О.А. $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: люминесцентные свойства, перспективы использования для бесконтактного определения температуры / О.А. Липина, Л.Л. Сурат, А.А. Меленцова, Я.В. Бакланова, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков // *ФТТ*. – 2021. – В. 7. – с. 944.
100. Berthou, H. Optical-fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence / H. Berthou, C.K. Jørgensen // *Opt. Lett.* – 1990. – V. 15. – P. 1100–1102.

101. Поминова, Д.В. Ап-конверсионное преобразование лазерного излучения кристаллическими биомаркерами, содержащими ионы Yb^{3+} - Er^{3+} : дис. канд. физ-мат. наук 01.04.21/Поминова Дарья Вячеславовна.– М., 2017. – 124с.
102. Brites, C.D.S. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Chapter 281: Lanthanides in Luminescence Thermometry / C.D.S. Brites, A. Mill, L.D. Carlos, in: J.C. Bunzli, V. Pecharsky (Eds.). – Elsevier, 2016, – P. 331–427.
103. Dramicanin, M. Luminescence Thermometry: Methods, Materials, and Applications, Chapter 6: Lanthanide and Transition Metal Ion Doped Materials for Luminescence Temperature Sensing / M. Dramicanin. – Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2018, – 113–157 p.
104. Laia, A.S. Temperature sensing with Er^{3+} doped Y_2O_3 nanoparticles operating within the 1st and 2nd biological window: The influence of particle size on the relative sensitivity of thermally decoupled levels / A.S. Laia, A.C. Brandão-Silva, M.A. Gomes, Z.S. Macedo, M.E.G. Valerio, J.J. Rodrigues Jr., M.A.R.C. Alencar // J. Alloys Compd. – 2022. – V. 926. – P. 166816.
105. Wang, X. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors / X. Wang, Q. Liu, C. S. Liu, T. Liu, X. Yan // RSC Adv. – 2025. – V. 5. – P. 86219–86232.
106. Cheng, Y. Strategy design for ratiometric luminescence thermometry: circumventing the limitation of thermally coupled levels / Y. Cheng, Y. Gao, H. Lin, F. Huang, Y. Wang // J. Mater. Chem. C. – 2018. – V. 6. – P. 7462–7478.
107. Wang, Q. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials / Q. Wang, M. Liao, Q. Lin, M. Xiong, Z. Mu and F. Wu // J. Alloys Compd. – 2021. – V. 850. – P. 156744.
108. Zhang, X. Dual-emitting Ce^{3+} , Tb^{3+} codoped LaOBr phosphor: Luminescence energy transfer and ratiometric temperature sensing / X. Zhang, Y. Huang and M. Gong // Chem. Eng. J. – 2017. – V. 307. – P. 291–299.
109. Lipina, O.A. Color-tunable luminescence and temperature sensing properties of $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ or $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ codoped $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ phosphors / O.A. Lipina, A.V.

Chvanova, L.L. Surat, Y.V. Baklanova, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov // Dalton Trans. – 2024. – V. 53. – P. 7985–7995.

110. Xu, Q.L. Photoluminescence and temperature sensing properties of Bi³⁺/Sm³⁺ co-doped La₂MgSnO₆ phosphor for optical thermometer / Q.L. Xu, W. Q. Qian, R. Muhammad, X.H. Chen, X.Q. Yu, K.X. Song // Crystals. J. – 2023. – V. 13. – P. 991.

111. Chen, Y. A ratiometric optical thermometer based on Bi³⁺ and Mn⁴⁺ co-doped La₂MgGeO₆ phosphor with high sensitivity and signal discriminability / Y. Chen, L. Zhou, Y. Shen, L. Lei, R. Ye, L. Chen, D. Deng, S. Xu J. // Alloy. Compd. – 2021. – V. 887. – P. 161283.

112. Zheng, Z. Luminescence and self-referenced optical temperature sensing performance in Ca₂YZr₂Al₃O₁₂:Bi³⁺,Eu³⁺ phosphors / Z. Zheng, J. Zhang, X. Liu, R. Wei, F. Hu, H. Guo // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – P. 6154-6159.

113. Boutinaud, P. Revisiting the Spectroscopy of the Bi³⁺ Ion in Oxide Compounds / P. Boutinaud // Inorg. Chem. – 2013. – V. 52. – P. 6028–6038.

114. Lyu, T. Vacuum-Referred Binding Energies of Bismuth and Lanthanide Levels in ARE(Si,Ge)O₄ (A = Li, Na; RE = Y, Lu): Toward Designing Charge-Carrier-Trapping Processes for Energy Storage / T. Lyu, P. Dorenbos // Chem. Mater. – 2020. – V. 32. – P. 1192–1209.

115. Oomen, E.J. L. Jahn-Teller effect in the emission and excitation spectra of the Sb³⁺ ion in LPO₄ (L = Sc, Ln, Y) / E.J. L. Oomen, M. A. Smit, G. Blasse // Phys. Rev. – 1988. – V. 37. – P. 18–26.

116. Доценко, А.А. Электронная структура кристаллов гексагалогенидов Sb(III) и Te(IV) с внешнесферными катионами по данным методов теории функционала и фотоэлектронной спектроскопии: дис. канд. ф.-м. наук 01.04.07 / Доценко Александр Андреевич.– Владивосток, 2016. – 145с.

117. van der Steen, A.C. The Luminescence Properties of Alkali-Earth Oxides Activated with 6s² Ions / A.C. van der Steen, L.T.F. Dijcks // Physica status solidi (b). – 1981. – V. 104, – № 1. – P. 283–292.

118. van der Steen, A.C. Luminescence of the Bi^{3+} ion in compounds LiLnO_2 and NaLaO_2 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}$) / A.C. van der Steen, J.J.A. van Hesteren, A.P. Slok // Journal of The Electrochemical Society. – 1981. – V. 128. – № 6. – P. 1327–1333.
119. Wernicke R., Low temperature luminescence spectra of the $d^{10}s^2$ complexes Cs_2MX_6 ($\text{M} = \text{Se}, \text{Te}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). The Jahn—Teller effect in the $\Gamma_{-4}(^3\text{T}_{1u})$ excited state / R. Wernicke, H. Kupka, W. Ensslin, H. Schmidtke // Chemical Physics. – 1980. – V. 47. – № 2. – P. 235–244.
120. Awater, R.H.P. Towards a general concentration quenching model of Bi^{3+} luminescence / R.H.P. Awater, P. Dorenbos // J. Lumin. – 2017. – V. 188. – P. 487–489.
121. Rietveld, H. M. DA profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
122. Kraus, W. POWDER CELL– a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns/ W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. – 1996. – V. 29. – P. 301–303.
123. de Wolff, P. M. D. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing / P. M. D. de Wolff // Journal of Applied Crystallography. – 1968. – V. 1. – P. 108–113.
124. Analysis Station, JED series, Version 3.7 (standard software, digital mapping software), JEOL Engineering Co. Ltd, 2007.
125. Гаврилова, Н.Н., Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. – М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
126. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309–319.
127. Гаврилова, Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных х: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: ПХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 152 с.

128. Kubelka, P. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche / P. Kubelka, F.Z. Munk-Aussig // Z. Techn. Phys. – 1931. – V. 12. – P. 593–601.
129. Melkozerova, M.A. EPR study of intrinsic defects within NaYGeO₄ olivine / M.A. Melkozerova, M.Yu. Artyomov, A.N. Enyashin, A.Yu. Chufarov, Ya.V. Baklanova, E.V. Zabolotskaya, T.V. Dyachkova, A.P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov // J. Solid State Chem. – 2022. – V. 315. – P. 123475.
130. Melentsova, A.A. Infrared luminescence properties and energy transfer mechanism in NaYGeO₄:Tm³⁺ powders / A.A. Melentsova, O.A. Lipina, M.A. Melkozerova, A.N. Enyashin, A.Yu Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V.G. Zubkov //, Ceram. Int. – 2024. – V. 50. – P. 18681–18688.
131. Levenberg, K. A method for the solution of certain problems in last squares / K. Levenberg // Q. Appl. Math. – 1944. – V. 2. – P. 164–168.
132. Marquardt, D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters / D. Marquardt // SIAM J. Appl. Math. – 1963. – V. 11. – P. 431–441.
133. Литвин, Ю.А. Перитектическая реакция оливина при 7 ГПа в системе оливин-жадеит-диопсид-гранат-(С-О-Н) как ключевой механизм эволюции магнетизма верхней мантии / Ю.А. Литвин, А.В. Кузюра // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 9. – с. 771–798.
134. Koseva, I. Thermal behavior of germanates with olivine structure / I. Koseva, V. Nikolov, N. Petrova, P. Tzvetkov, M. Marychev // Thermochim. Acta. – 2016. – V. 646. – P. 1–7.
135. Михайлов, М.М. О размерном эффекте в радиационном материаловедении / М.М. Михайлов, В.М.Владимиров, В.А. Власов // ТПУ. – 2000. – с. 1–35.
136. N. Riel, H. Ortman // Ann. d. Phys. – 1937. – V. 29. – P. 556.
137. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. Sect. A. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

138. Reid, M.F. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Chapter 284 - Theory of rare-earth electronic structure and spectroscopy / M.F. Reid Handb, – Elsevier, 2016. – 47-64 p.
139. Dexter, D.L. Possibility of luminescent quantum yields greater than unity / D.L. Dexter // Phys. Rev. – 1957. – V. 108. – I. 3. – P. 630–633.
140. Dexter, D.L. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors/ D.L. Dexter, J.H. Schulman // J. Chem. Phys. – 1954. – V. 22. – P. 1063–1070.
141. Martín, I.R. Cross-relaxation for Tm^{3+} ions in indium-based glasses/ I.R. Martín, V.D. Rodríguez, R. Alcal'a, R. Cases // J. Non-Cryst. Solids. – 1993. – V. 161. – P. 294–296.
142. Gibbs, W.E.K. Population dynamics of the 3F₄ and 3H₄ levels in highly-doped Tm^{3+} :ZB(L)AN glasses / W.E.K. Gibbs, D.J. Booth, V.K. Bogdanov // J. Non-Cryst. – 2007. – V. 353. – P. 1–5.
143. Scholle, K. Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics, Chapter 22: 2 μm laser sources and their possible applications / K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, P. Fuhrberg, Front. Guided Wave Opt. Optoelectron, 2010
144. Gusakova, N.V. Spectroscopy and microchip laser operation of Tm, Ho:KYW crystals with different Ho concentrations / N.V. Gusakova, S.V. Kurilchik, A.S. Yasukevich, V.E. Kisel, V.I. Dashkevich, V. A. Orlovich, A.A. Pavlyuk, S.M. Vatnik, S.N. Bagaev, N.V. Kuleshov // Laser Phys. Lett. – 2018. – V. 15. – P. 025001.
145. Weber, M.J. Luminescence decay by energy migration and transfer: observation of diffusion-limited relaxation / M.J. Weber // Phys. Rev. – 1971. – V. 4. – P. 2932.
146. Zverev, G.M. Temperature dependence of energy transfer between rare earth ions in crystals / G.M. Zverev, G.Ya Kolodnyi, A.M. Onishchenko // Soviet JETP Physics. – 1968. – V. 28. – P. 39–42.
147. Tian, Ying Synthesis and infrared photoluminescence around 2.9 μm from $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ codoped fluorophosphate glass / Ying Tian, Rongrong Xu, Lili Hu, Junjie Zhang // Mater. Lett. – 2012. – V.69. – P.72–75.

148. 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.
149. Auzel, F. *Compt. Rendus l'Acad'emie Sci.* – 1966. – V.263. – P.819.
150. Song, Mingjun Characterizations and photoluminescence properties of a dual-functional $\text{La}_2\text{LiNbO}_6\text{:Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphor for WLEDs and ratiometric temperature sensing / Mingjun Song, Weiguang Ran, Yang Ren, Lintong Wang, Wang Zhao // *J. Alloys Compd.* – 2021. – V.865. – P. 158825.
151. Xue, Junpeng Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer in emitting-color tunable GdNbO_4 phosphors / Junpeng Xue, Hyeon Mi Noh, Byung Chun Choi, Sung Heum Park, Jung Hwan Kim, Jung Hyun Jeong, Peng Du // *J. Chem. Eng.* – 2020. – V.382. – P. 122861.
152. Dotsenko, V.P. Photoionization and luminescence properties of Bi^{3+} in $\text{In}_{1-x}\text{Lu}_x\text{BO}_3$ solid solutions / V.P. Dotsenko, I.B. Berezovskaya, N.P. Efryushina // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1995. – V.57. – P. 437–441.
153. Srivastava, A.M. Luminescence of Bi^{3+} in the orthorhombic perovskites $\text{CaB}^{4+}\text{O}_3(\text{B}^{4+}=\text{Zr}, \text{Sn})$: crossover from localized to D-state emission / A.M. Srivastava // *Opt. Mater.* – 2016. – V.58. – P. 89–92.
154. Wolfert, A. Luminescence of Bi^{3+} -activated LaOBr , a system with emission from different states / A. Wolfert, G. Blasse // *J. Lumin.* – 1985. – V.33. – P. 213–226.
155. Zhiran, H. Energy transfer phenomena in luminescent materials based on GdB_3O_6 / H. Zhiran, G. Blasse // *Mater. Chem. Phys.* – 1985. – V.12. – I.3. – P. 257–274.
156. Srivastava, A.M. On the luminescence of Bi^{3+} in the pyrochlore $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ / A.M. Srivastava // *Mater. Res. Bull.* – 2002. – V.37. – P. 745–751.
157. Awater, R.H.P. Towards a general concentration quenching model of Bi^{3+} luminescence / R.H.P. Awater, P. Dorenbos // *J. Lumin.* – 2017. – V.188. – P. 487–489.

158. Suta, M. Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized / M. Suta, A. A. Mejerink // Advanced theory and simulations. – 2020. – V.3. – I.12. – P. 2000176.
159. Kelly, K.L. Color designations for lights / K.L. Kelly // J. Opt. Soc. Am. – 1943. – V.33. – P. 627–632.

ПРИЛОЖЕНИЕ

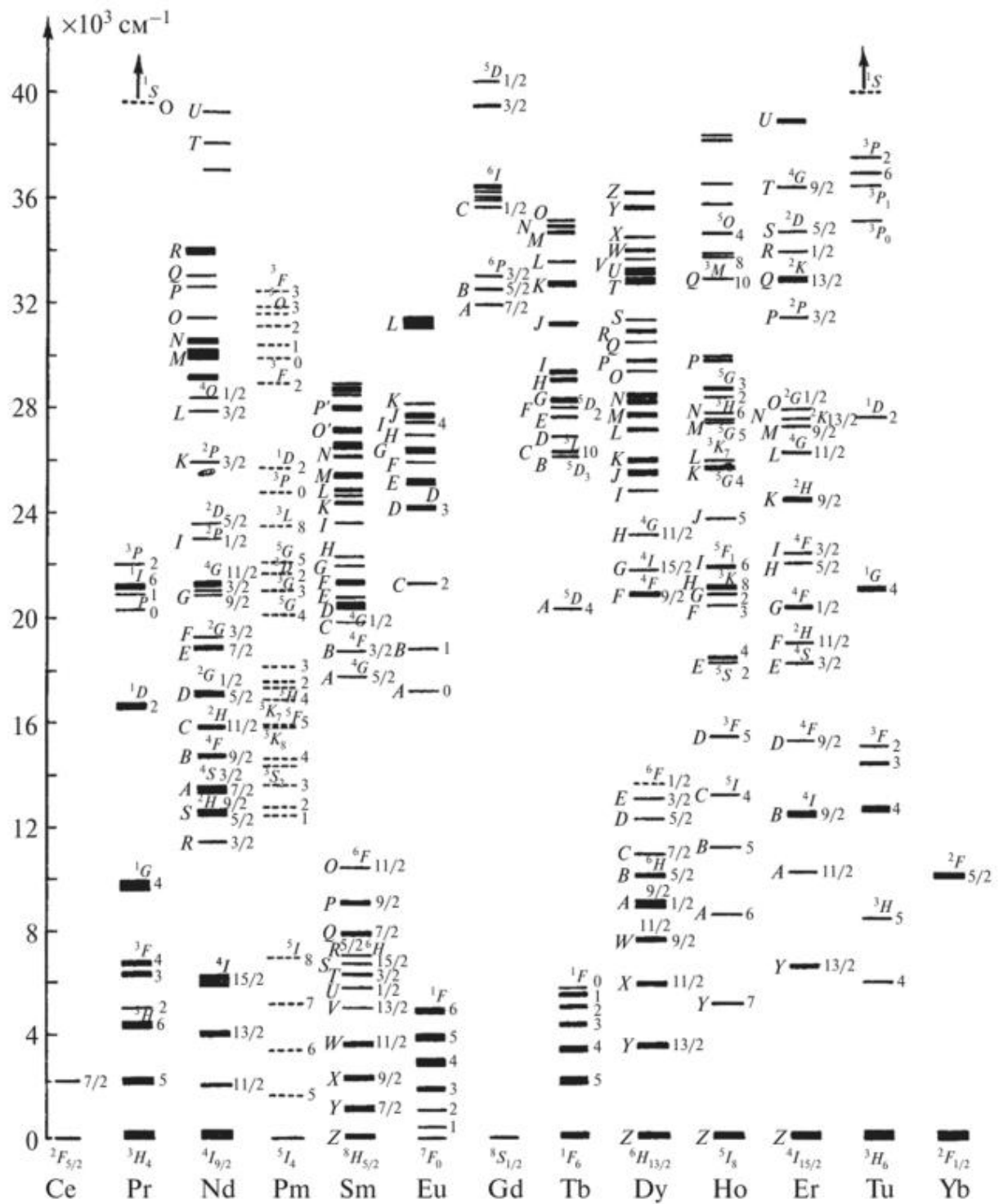


Рисунок П1 – Диаграмма Дике

Таблица П1 – Кристаллические и ионные радиусы допантов, а также Y^{3+} , Gd^{3+}

Me	Y^{3+}	Gd^{3+}	Tm^{3+}	Ho^{3+}	Dy^{3+}	Yb^{3+}	Er^{3+}	Bi^{3+}	Eu^{3+}	Sm^{3+}
$r_{cr}, \text{\AA}$	1.040	1.078	1.020	1.041	1.052	1.008	1.030	1.10	1.087	1.098
$r_i, \text{\AA}$	0.900	0.938	0.880	0.901	0.912	0.868	0.890	0.96	0.947	0.958

Таблица П2 – Значение времени жизни для образцов серий $T\phi$, Pr при $\lambda_{em} = 1475 \text{ нм}$, $\lambda_{em} = 1900 \text{ нм}$

x	$\tau, \text{мс}$	$R^2, \%$	$\tau, \text{мс}$	$R^2, \%$
	$\lambda_{em} = 1475 \text{ нм}$		$\lambda_{em} = 1900 \text{ нм}$	
$T\phi$				
0.01	0.435	98.99	3.15	99.98
0.015	0.379	97.90	3.00	99.99
0.025	0.174	98.75	2.92	99.97
0.03	0.158	98.11	2.85	99.98
0.035	0.140	96.75	2.81	99.99
0.04	0.112	99.92	2.74	99.95
0.05	0.042	99.87	2.67	99.99
Pr				
0.025	0.170	98.60	2.88	99.95
0.05	0.041	99.86	2.65	99.99
0.075	0.021	99.90	2.38	99.99
0.1	0.015	99.86	2.15	99.99
0.125	0.015	99.82	1.81	99.95
0.15	0.014	99.75	1.55	99.99
0.175	0.014	99.72	1.25	99.99
0.2	0.014	99.68	1.04	99.99

Таблица ПЗ – Параметры элементарной ячейки образцов $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.03$) (SH1), $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.055$) (SH2)

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.005\text{--}0.03$) (SH1)				
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.145}\text{Ho}_{0.005}\text{GeO}_4$	11.394(1)	6.432(7)	5.263(6)	385.83(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.14}\text{Ho}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.86(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.13}\text{Ho}_{0.02}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.264(6)	385.95(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.12}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$	11.398(1)	6.435(7)	5.264(6)	386.20(8)
$\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.055$) (SH2)				
NaYGeO_4	11.539(3)	6.535(2)	5.296(1)	399.40(3)
(данные для монокристалла PDF2 No. 01-088-1177 [6])				
NaYGeO_4	11.401(1)	6.437(7)	5.268(6)	386.66(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.264(6)	385.86(8)
$\text{NaY}_{0.845}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.005}\text{GeO}_4$	11.393(1)	6.433(7)	5.262(6)	385.60(8)
$\text{NaY}_{0.84}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.432(7)	5.262(6)	385.70(8)
$\text{NaY}_{0.835}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.015}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.83(8)
$\text{NaY}_{0.83}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.02}\text{GeO}_4$	11.397(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.87(8)
$\text{NaY}_{0.825}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.83(8)
$\text{NaY}_{0.82}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.264(6)	385.87(8)
$\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.83(8)
$\text{NaY}_{0.81}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.04}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.264(6)	385.87(8)
$\text{NaY}_{0.805}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.045}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.83(8)
$\text{NaY}_{0.80}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.79(8)
$\text{NaY}_{0.795}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.055}\text{GeO}_4$	11.394(1)	6.432(7)	5.262(6)	385.63(8)

Таблица П4 – Времена жизни люминесценции, измеренные для образцов $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15-x}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_x\text{GeO}_4$ (*SH1*, *SH2*, $\lambda_{\text{em}} = 1815, 1900, 1940$ и 2040 нм)

Состав	$^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$				$^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$			
	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %
	$\lambda_{\text{em}}=1815$ нм		$\lambda_{\text{em}}=1900$ нм		$\lambda_{\text{em}}=1940$ нм		$\lambda_{\text{em}}=2040$ нм	
<i>SH1</i>								
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.145}\text{Ho}_{0.005}\text{GeO}_4$	1.95	99.7	1.96	99.7	2.12	99.6	2.08	98.9
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.14}\text{Ho}_{0.01}\text{GeO}_4$	2.58	99.6	2.56	99.9	2.61	99.5	2.65	99.4
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.13}\text{Ho}_{0.02}\text{GeO}_4$	3.12	99.6	3.18	99.5	3.26	99.7	3.36	99.4
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.12}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$	4.16	98.0	4.26	98.5	4.29	99.4	4.22	99.0
<i>SH2</i>								
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$	1.5	99.9	1.55	99.9	–	–	–	–
$\text{NaY}_{0.845}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.005}\text{GeO}_4$	1.53	99.8	1.49	99.8	1.51	99.74	1.51	99.35
$\text{NaY}_{0.84}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.01}\text{GeO}_4$	1.41	99.8	1.41	99.8	1.47	99.83	1.47	99.18
$\text{NaY}_{0.835}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.015}\text{GeO}_4$	1.46	99.2	1.68	99.4	1.75	99.54	1.73	99.09
$\text{NaY}_{0.83}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.02}\text{GeO}_4$	1.54	98.9	2.5	99.4	2.6	99.58	2.9	99.28
$\text{NaY}_{0.825}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.025}\text{GeO}_4$	1.59	99.6	2.98	99.8	3.13	99.76	3.12	99.65
$\text{NaY}_{0.82}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.03}\text{GeO}_4$	1.61	99.4	3.05	99.6	3.16	99.57	3.27	98.95
$\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$	1.62	99.2	3.25	99.6	3.3	99.73	3.4	99.44
$\text{NaY}_{0.81}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.04}\text{GeO}_4$	1.65	97.9	3.28	99.0	3.45	99.35	3.35	99.14
$\text{NaY}_{0.805}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.045}\text{GeO}_4$	1.67	99.3	3.29	99.7	3.29	99.88	3.31	99.59
$\text{NaY}_{0.80}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.05}\text{GeO}_4$	1.69	96.7	3.31	98.2	3.3	99.52	3.29	98.3
$\text{NaY}_{0.795}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.055}\text{GeO}_4$	1.7	99.1	3.32	99.4	3.24	99.56	3.27	99.72

Таблица П5 – Температурная зависимость времени жизни люминесценции образцов $\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$ ($\lambda_{\text{em}} = 1815, 1900, 1940$ и 2040 нм)

T, K	$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$				$\text{NaY}_{0.815}\text{Tm}_{0.15}\text{Ho}_{0.035}\text{GeO}_4$					
	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %
	$\lambda_{\text{em}} =$		$\lambda_{\text{em}} =$		$\lambda_{\text{em}} =$		$\lambda_{\text{em}} =$		$\lambda_{\text{em}} =$	
	1815		1900		1815		1900		2040	
	нм		нм		нм		нм		нм	
298	1.50	99.74	1.55	99.59	1.62	95.95	3.30	94.79	3.40	98.15
323	1.46	99.65	1.51	99.65	1.25	99.5	3.10	98.07	3.06	98.46
348	1.40	99.59	1.46	99.33	1.10	96.43	2.81	98.06	2.85	99.09
373	1.35	99.26	1.40	99.53	0.92	97.75	2.62	97.87	2.69	98.44
398	1.31	99.61	1.37	99.74	0.82	98.37	2.46	98.89	2.48	98.38
423	1.28	99.51	1.34	99.61	0.71	97.33	2.37	98.43	2.40	98.82
448	1.25	99.71	1.31	99.32	0.60	98.75	2.25	98.98	2.30	97.36
473	1.23	99.31	1.28	99.26	0.54	97.75	2.18	98.76	2.19	97.85
498	1.20	99.56	1.27	99.16	0.45	98.88	2.11	98.43	2.09	96.16

Таблица П6 – Параметры элементарной ячейки образцов $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$)

Состав	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.002\text{--}0.1$)				
NaYGeO_4	11.401(1)	6.437(7)	5.268(6)	386.66(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.264(6)	385.86(8)
$\text{NaY}_{0.848}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.002}\text{GeO}_4$	11.394(1)	6.432(7)	5.263(6)	385.75(8)
$\text{NaY}_{0.847}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.003}\text{GeO}_4$	11.396(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.879(8)
$\text{NaY}_{0.846}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.004}\text{GeO}_4$	11.397(1)	6.434(7)	5.264(6)	386.02(8)
$\text{NaY}_{0.845}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.005}\text{GeO}_4$	11.394(1)	6.432(7)	5.262(6)	385.72(8)
$\text{NaY}_{0.84}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.432(7)	5.263(6)	385.78(8)
$\text{NaY}_{0.825}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.397(1)	6.433(7)	5.263(6)	385.93(8)
$\text{NaY}_{0.8}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.392(1)	6.432(7)	5.261(6)	385.56(8)
$\text{NaY}_{0.775}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.075}\text{GeO}_4$	11.397(1)	6.435(7)	5.264(6)	386.14(8)
$\text{NaY}_{0.75}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_{0.1}\text{GeO}_4$	11.399(1)	6.439(7)	5.263(6)	386.37(8)

Таблица П7 – Времена жизни люминесценции образцов $\text{NaY}_{0.85-x}\text{Tm}_{0.15}\text{Dy}_x\text{GeO}_4$
 ($x = 0.002\text{--}0.1$), $\lambda_{\text{em}} = 1815, 1900 \text{ нм}$

x	τ , мс	R^2 , %	τ , мс	R^2 , %
	$\lambda_{\text{em}} = 1815 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{em}} = 1900 \text{ нм}$	
0	1.5	99.9	1.5	99.8
0.002	6.41	99.9	6.41	99.9
0.003	6.55	99.9	6.54	99.9
0.004	6.7	99.86	6.7	99.9
0.005	6.86	99.82	6.85	99.9
0.01	7.2	99.75	7.36	99.9
0.025	7.2	99.72	7.8	99.8
0.05	7.25	99.68	8.1	99.8
0.075	7.32	98.60	8.2	99.9
0.1	7.33	99.86	8.4	99.7

Таблица П8 – Параметры элементарной ячейки образцов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$), $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$)

Состав	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.35$)				
NaYbGeO_4	11.278(1)	6.3855(7)	5.2387(6)	377.29(8)
$\text{NaYb}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.282(1)	6.3856(7)	5.2394(6)	377.46(8)
$\text{NaYb}_{0.9}\text{Er}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.283(1)	6.3860(7)	5.2401(6)	377.57(8)
$\text{NaYb}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.289(1)	6.3896(7)	5.2413(6)	378.09(8)
$\text{NaYb}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{GeO}_4$	11.298(1)	6.3928(7)	5.2443(6)	378.80(8)
$\text{NaYb}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{GeO}_4$	11.301(1)	6.3930(7)	5.2441(6)	378.90(8)
$\text{NaYb}_{0.65}\text{Er}_{0.35}\text{GeO}_4$	11.309(1)	6.3976(7)	5.2458(6)	379.54(8)
$\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_{3x/4}\text{Er}_{x/4}\text{GeO}_4$ ($x = 0.0\text{--}0.6$)				
NaYGeO_4	11.415(1)	6.4439(7)	5.2742(6)	387.99(8)
$\text{NaY}_{0.94}\text{Yb}_{0.045}\text{Er}_{0.015}\text{GeO}_4$	11.405(1)	6.4385(7)	5.267(6)	386.72(3)
$\text{NaY}_{0.9}\text{Yb}_{0.075}\text{Er}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.391(1)	6.4350(7)	5.263(6)	385.82(8)
$\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.380(1)	6.4298(7)	5.261(6)	384.99(8)
$\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{GeO}_4$	11.359(1)	6.4194(7)	5.256(6)	383.31(8)
$\text{NaY}_{0.4}\text{Yb}_{0.45}\text{Er}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.341(1)	6.4108(7)	5.254(6)	382.01(8)

Таблица П9 – Параметры элементарных ячеек образцов $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.00$ – 0.05) и $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025$ – 0.15), $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025$ – 0.2)

Состав	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.00$ – 0.05)				
NaYGeO_4	11.401(1)	6.437(7)	5.268(6)	386.66(8)
$\text{NaY}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}\text{GeO}_4$	11.395(1)	6.433(7)	5.265(6)	386.02(8)
$\text{NaY}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{GeO}_4$	11.397(1)	6.434(7)	5.265(6)	386.14(8)
$\text{NaY}_{0.985}\text{Bi}_{0.015}\text{GeO}_4$	11.405(1)	6.439(7)	5.268(6)	386.91(8)
$\text{NaY}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{GeO}_4$	11.400(1)	6.436(7)	5.265(6)	386.30(8)
$\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.406(1)	6.439(7)	5.267(6)	386.72(8)
$\text{NaY}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{GeO}_4$	11.406(1)	6.439(7)	5.268(6)	386.98(8)
$\text{NaY}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{GeO}_4$	11.406(1)	6.439(7)	5.267(6)	386.95(8)
$\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.407(1)	6.439(7)	5.268(6)	387.01(8)
$\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025$ – 0.15)				
$\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.408(1)	6.441(7)	5.268(6)	387.15(8)
$\text{NaY}_{0.925}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.414(1)	6.445(7)	5.270(6)	387.76(8)
$\text{NaY}_{0.9}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.075}\text{GeO}_4$	11.417(1)	6.448(7)	5.270(6)	388.00(8)
$\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$	11.421(1)	6.451(7)	5.271(6)	388.42(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.125}\text{GeO}_4$	11.424(1)	6.454(7)	5.271(6)	388.71(8)
$\text{NaY}_{0.825}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.428(1)	6.457(7)	5.272(6)	389.06(8)

$$\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_x\text{GeO}_4 \quad (x = 0.025-0.2)$$

$\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.025}\text{GeO}_4$	11.412(1)	6.444(7)	5.269(6)	387.36(8)
$\text{NaY}_{0.925}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.05}\text{GeO}_4$	11.418(1)	6.448(7)	5.269(6)	387.86(8)
$\text{NaY}_{0.9}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.075}\text{GeO}_4$	11.422(1)	6.452(7)	5.269(6)	388.28(8)
$\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.1}\text{GeO}_4$	11.429(1)	6.455(7)	5.271(6)	388.84(8)
$\text{NaY}_{0.85}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.125}\text{GeO}_4$	11.434(1)	6.459(7)	5.271(6)	389.32(8)
$\text{NaY}_{0.825}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.15}\text{GeO}_4$	11.440(1)	6.463(7)	5.273(6)	389.84(8)
$\text{NaY}_{0.8}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.175}\text{GeO}_4$	11.444(1)	6.467(7)	5.274(6)	390.30(8)
$\text{NaY}_{0.775}\text{Bi}_{0.025}\text{Sm}_{0.2}\text{GeO}_4$	11.451(1)	6.471(7)	5.275(6)	390.88(8)

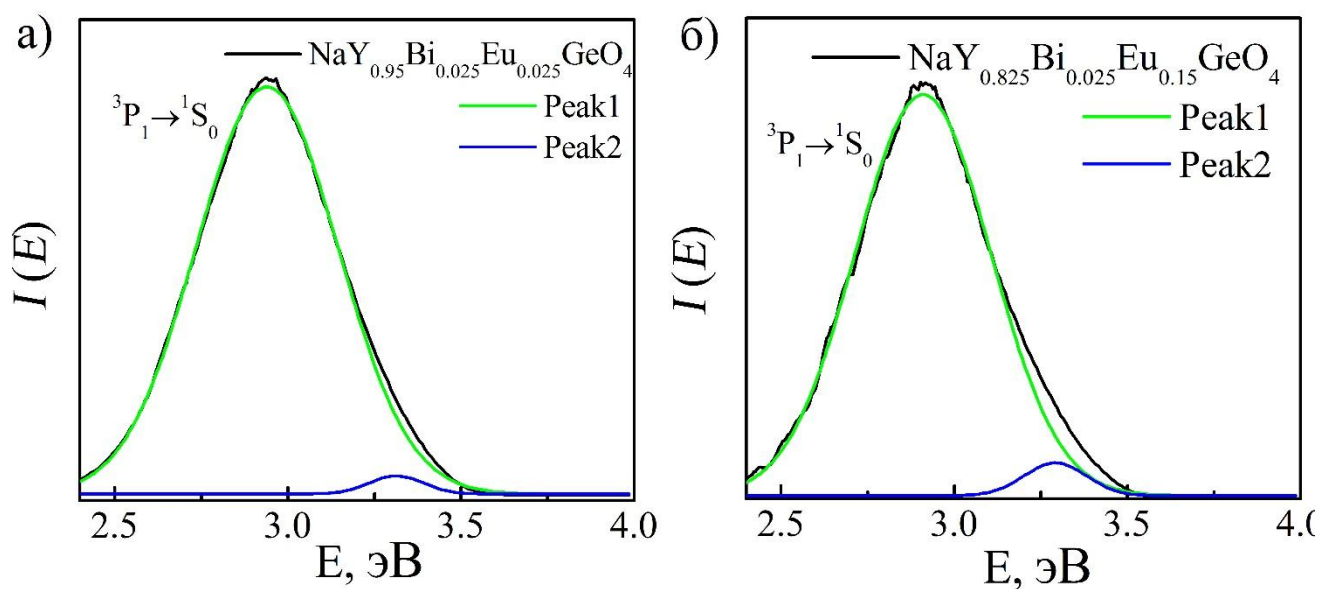


Рисунок П2 – Деконволюция эмиссионных линий иона Bi^{3+} (переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) составов $\text{NaY}_{0.95}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.025}\text{GeO}_4$ (а), $\text{NaY}_{0.825}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.15}\text{GeO}_4$ (б) на функции Гаусса

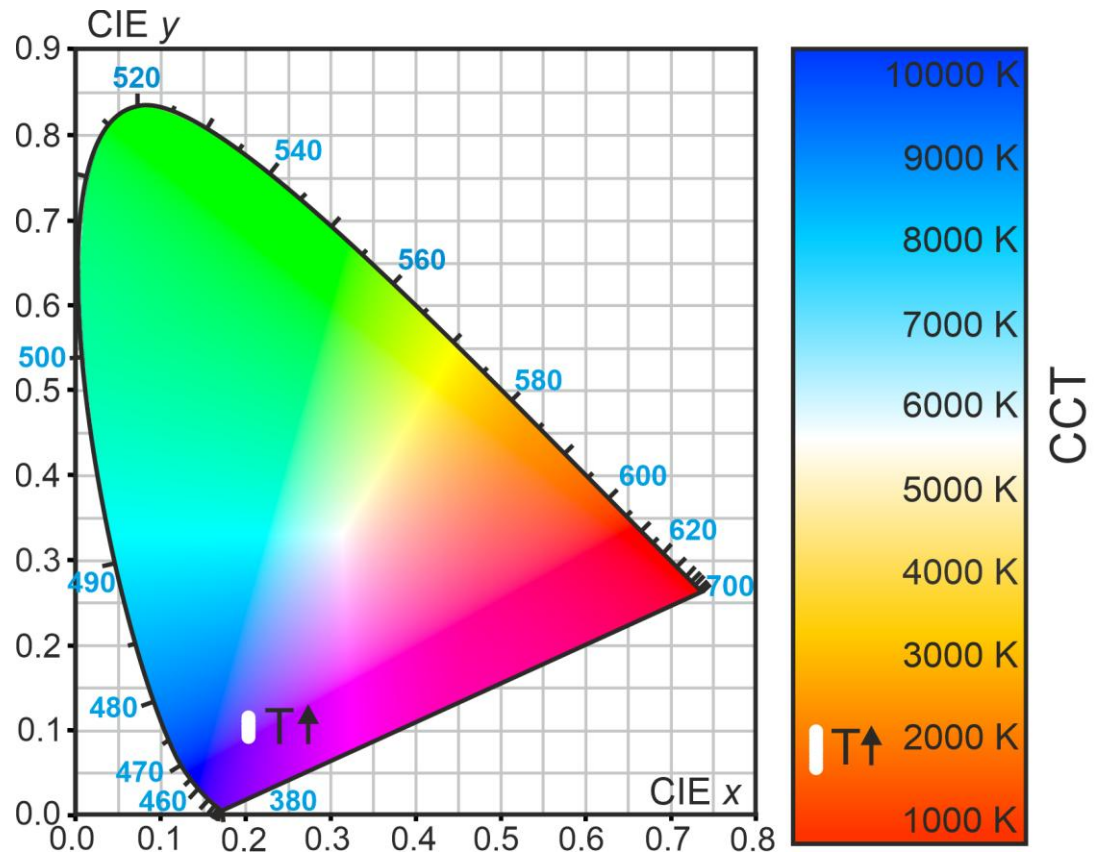


Рисунок ПЗ – Диаграммы цветности и коррелированная цветовая температура образца $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ по шкале CIE