

Научная статья
УДК 621.3.032.35
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ОРТОТАНТАЛАТОВ ОРТОНИОБАТОВ ЭРБИЯ И ИТТЕРБИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МИКРОВОЛНОВЫМ СПЕКАНИЕМ

Елена Владимировна Зеленина¹, Александра Валерьевна Чуркина², Ольга Борисовна Щербина³, Полина Михайловна Нечитайло⁴, Михаил Николаевич Палатников⁵

^{1, 2, 4}Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия

^{3, 5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹elena.v.zelenina@gmail.com, orcid: 0000-0001-8933-2834

²aleksandrachurkina9@gmail.com orcid: 0009-0006-7099-8701

³olga_24@mail.ru, orcid: 0000-0001-9591-0274

⁴p_nechit@mail.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru, orcid: 0000-0001-9686-0563

Аннотация

В данном исследовании было проанализировано воздействие микроволнового излучения на фазовый состав и ИК-люминесценцию ортотанталатов и ортониобатов эрбия и иттербия. Результаты исследований люминофоров, полученных методом микроволнового спекания, были сопоставлены с результатами исследований образцов, полученных по традиционной керамической технологии с идентичным содержанием компонентов. Микроволновое спекание ИК-люминофоров позволяет получать материалы с улучшенными люминесцентными свойствами, затрачивая значительно меньше энергии на спекание, за счет снижения температуры и сокращения времени в сравнении с традиционной керамической технологией.

Ключевые слова:

ортотанталат эрбия, ортотанталат иттербия, ортониобат эрбия, ортониобат иттербия, ИК-люминесценция, микроволновый синтез, фазовый состав

Финансирование:

работа выполнена при финансовой поддержке в рамках НИР FMEZ-2025-0055.

Для цитирования:

Зеленина Е. В., Чуркина А. В., Щербина О. Б., Нечитайло П. М., Палатников М. Н. Структура и люминесценция керамических ортотанталатов, ортониобатов эрбия и иттербия, полученных с применением микроволновой обработки // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 168–173. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032.

Original article

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF CERAMIC ERBIUM AND YTTERBIUM ORTONIOBATE ORTOTRANSTATALATES OBTAINED BY MICROWAVE SINTERING

Elena V. Zelenina¹, Alexandra V. Churkina², Olga B. Shcherbina³, Polina M. Nechitailo⁴, Mikhail N. Palatnikov⁵

^{1, 2, 4}Saint Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

^{3, 5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹elena.v.zelenina@gmail.com, orcid: 0000-0001-8933-2834

²aleksandrachurkina9@gmail.com orcid: 0009-0006-7099-8701

³olga_24@mail.ru, orcid: 0000-0001-9591-0274

⁴p_nechit@mail.ru

⁵m.palatnikov@ksc.ru, orcid: 0000-0001-9686-0563

Abstract

In this study, the effect of microwave radiation on the phase composition and IR luminescence of orthotantalates and orthoniobates of erbium and ytterbium was analyzed. The results of studies of phosphors obtained by microwave sintering were compared with the results of studies of samples obtained by traditional ceramic technology with identical component content. Microwave sintering of IR phosphors allows to obtain materials with improved luminescent properties, spending significantly less energy on sintering, due to the reduction of temperature and time in comparison with traditional ceramic technology.

Keywords:

Erbium orthotantalate, Ytterbium orthotantalate, Erbium orthoniobate, Ytterbium orthoniobate, IR luminescence, microwave annealing, phase content

Funding:

this study was supported by State assigned research FMEZ-2025-0055.

For citation:

Zelenina E. V., Churkina A. V., Shcherbina O. B., Nechitailo P. M., Palatnikov M. N. Structure and Luminescence of Ceramic Orthotantalates, Orthoniobates of Erbium and Yttrium Obtained by Microwave Treatment // Proceedings of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. Pp. 168–173. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.032.

Введение

Люминофоры с общей формулой $REMO_4$, где $RE = Er, Yb$, и $M = Nb, Ta$, являются материалами, которые могут преобразовывать возбуждение ближнего инфракрасного диапазона в видимое излучение, т. е. являются люминофорами с повышающей конверсией (up-конверсионная люминесценция (UCL)) [1, 2]. Они находят применение в оптических устройствах таких, как датчики температуры, инфракрасные квантовые счетчики и компактные твердотельные лазеры, а также в системах безопасности и сигнализации [2, 3]. Кроме того, эти материалы используются в качестве рентгеноконтрастных веществ в медицинской диагностике.

Для получения таких люминофоров традиционно применяют твердофазный синтез и традиционные керамические технологии (ТКТ) с температурно-временным режимом, который подразумевает поддержание высоких температур (1300–1400 °С.) в течение 8–30 ч [3, 4]. Данная технология очень энергоемкая и трудозатратная, поэтому рационально искать другие способы синтеза соединений $REMO_4$ и спекания керамики, которые позволят с меньшими затратами получать качественный монофазный продукт с оптимальной кристаллической структурой.

В данном исследовании было проанализировано воздействие микроволнового излучения на фазовый состав и up-люминесценцию ортотанталатов-ортониобатов эрбия и иттербия. Результаты исследований люминофоров, полученных микроволновым спеканием, были сопоставлены с результатами исследований образцов, полученных по традиционной керамической технологии с идентичным содержанием компонентов.

Материалы и методы

Синтез прекурсоров (шихты) для микроволнового спекания осуществлялся жидкофазным способом, описанным в работе [5], но на заключительном этапе прекурсоры не прокаливали, а только сушили при температуре около 100 °С. Были рассмотрены пары образцов $ErTaO_4$, $ErNbO_4$, $YbTaO_4$, $YbNbO_4$, полученные по традиционной технологии и микроволновым спеканием.

Для микроволновой обработки (МО) образцов использовалась водоохлаждаемая микроволновая нагревательная установка с камерой волноводного типа, включающая магнетрон Samsung OM75P(31), (319КС625-940), 1000 Вт, 2,45 ГГц, Китай (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ 12,3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру (45×90×170 мм), а также датчики подводимой и отраженной микроволновой энергии. Более подробное описание и схема микроволновой установки приведены в работе [6].

Порошкообразные образцы помещались в кварцевый тигель высотой 25 мм и диаметром 10 мм, который герметично закрывался капсулой из волокнистого корунда (для предотвращения теплоотвода) и устанавливался в камеру СВЧ-установки. Контроль температуры осуществлялся стационарным пирометром Термоконт-ТН5С8 (микропроцессорное управление, безпараллаксный прицел с фокусируемой оптикой; устойчивость к ЭМ-полям), Россия. Для контроля температуры образцов в боковой стенке корундовой капсулы предусмотрено отверстие диаметром 1,5 мм для центровки образца в камере по фокусу пирометра.

Микроволновое спекание порошков прекурсоров осуществлялось на мощности 450 Вт при температуре 1 тыс. °С в течение 15 мин.

Исследование кристаллической структуры было проведено методом РФА с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8-Advance (Bruker, Германия). Рентгенограммы предварительно обработаны с использованием базового программного обеспечения DIFRAC.EVA V5.0. Количественный анализ состава фаз проводился методом Ритвельда в программе TOPAS.

Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD (PDF 4, relies 2022). Структурные характеристики фаз уточнялись методом WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) полнопрофильного анализа рентгенограмм.

Спектры ИК-люминесценции получены на спектрофлуориметре AvaSpec-3648 (Avantes BV, Apeldoorn, the Netherlands). ИК-спектры возбуждались ИК-лазером (Laserland, Китай) на длине волны 980 нм.

Результаты исследований

На рис. 1 представлены рентгенограммы керамических образцов ортотанталата эрбия, полученных микроволновым спеканием и по ТКТ, а в табл. показаны результаты уточнения методом Ритвельда структурных характеристик основных фаз керамических образцов ErNbO_4 , ErTaO_4 , YbTaO_4 , YbNbO_4 , полученных разными способами.

Было установлено, что независимо от способа синтеза и получения керамики ErNbO_4 кристаллизовались в структуре фергусонита- β с моноклинной ячейкой ортониобата эрбия с четырьмя формульными единицами на элементарную ячейку ($Z = 4$), а образцы ErTaO_4 — в М-форме структуры фергусонита ортотанталата эрбия с двумя формульными единицами на ячейку ($Z = 2$), табл.

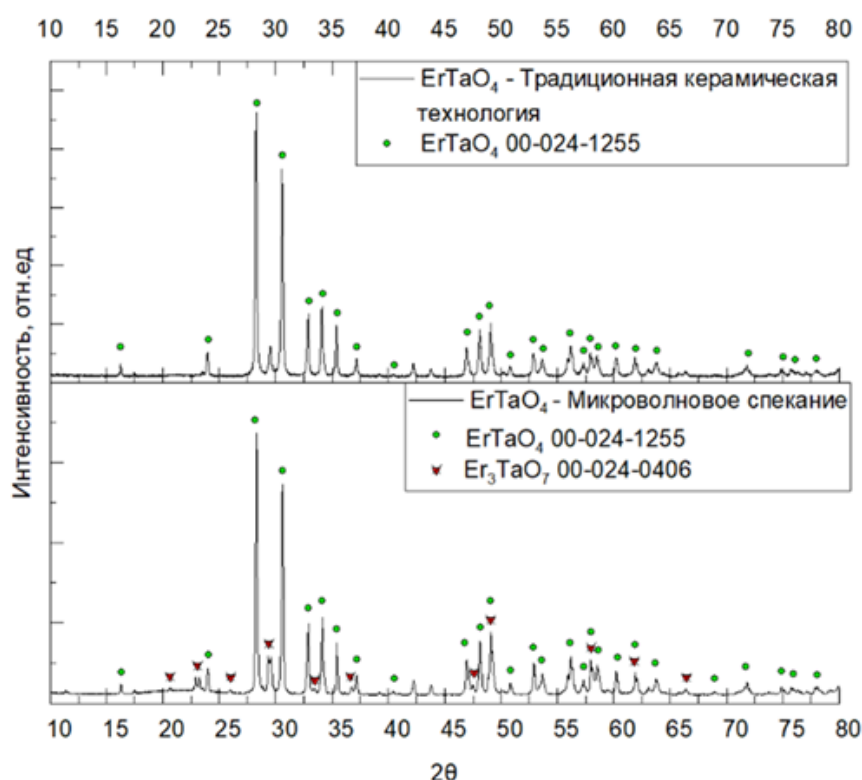


Рис. 1. Фазовый состав образцов ErTaO_4 , полученных по традиционной керамической технологии и микроволновым спеканием (1 тыс. °C, 15 мин)

Таблица

Уточненные значения периодов элементарных ячеек основных фаз керамических образцов, полученных по ТКТ и микроволновым спеканием

Образец	Фаза образца, карточка ICDD	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V	R_{wp} , %	R_p , %
ErNbO_4	01-074-6536 SPGR: I2/a (15), $Z = 4,00$	5,28201	10,92016	5,06593	94,480	291,313	9,13	6,82
СВЧ: ErNbO_4	04-005-5711 SPGR: C2/c (15), $Z = 4,00$	7,02298(9)	10,91662(1)	5,06472(7)	131,4331	291,118	4,61	3,00
ErTaO_4	00-024-1255 SPGR: P2/a (13), $Z = 2,00$	5,28515	5,44345	5,10082	96,347	145,812	10,42	7,73
СВЧ: ErTaO_4		5,2850(2)	5,4454(2)	5,0983(2)	06,3486(15)	145,822	7,16	4,44
YbNbO_4	01-072-4524 SPGR: I2/a (15), $Z = 4,00$	5,2352(5)	10,8431(13)	5,0482(6)	94,199(8)	285,801	17,41	12,52
СВЧ: YbNbO_4		5,24326(16)	10,8442(3)	5,04654(15)	94,4781(14)	286,066	8,83	5,81
YbTaO_4	00-024-1416 SPGR: P2/a, $Z = 2,00$	5,25300	5,42403	5,06897	96,200	145,812	10,42	7,73
СВЧ: YbTaO_4	01-070-9018 SPGR: P2/a, $Z = 2,00$	5,0661(9)	5,4251(9)	5,2621(9)	95,850(5)	143,871	11,02	6,98

Исследуемые YbNbO_4 закристаллизовались в структуре фергусонита- β с моноклинной ячейкой ортониобата иттербия ($Z = 4,00$), а YbTaO_4 — в моноклинной разновидности М-фергусонита с двумя формульными единицами на ячейку $Z = 2,00$. В образцах ортониобатов эрбия и иттербия дополнительных фаз не наблюдалось.

В структуре β -фергусонита атомы кристаллической матрицы (тантал или ниобий) находятся в искаженной октаэдрической координации с шестью связями $\text{Ta(Nb)}-\text{O}$, тогда как в М-фергусоните атомы тантала (ниобия) находятся в тетраэдрической координации.

Следует отметить, что образец СВЧ: ErTaO_4 содержит около 19 вес. % кубической фазы Er_3TaO_7 с пространственной группой SPGR: $\text{Fm-}3\text{m}$ (225) (ICDD, карточка 00-024-0406), (рис. 1).

Одной из причин образования дополнительных фаз может быть также неравномерность разогрева, приводящая к формированию разных кристаллических структур в разных участках образца. В литературе [7] есть данные о том, что спекание с помощью микроволнового излучения часто бывает неоднородным. Из-за особенностей механизма разогрева, происходит образование внутренних источников теплового излучения (горячие точки/локальные перегревы), которое с помощью конвекции и/или теплопроводности передается участкам, где внутренних источников тепла не образовалось. Так как шихта для микроволнового спекания была синтезирована жидкофазным методом, обеспечивающим высокую степень гомогенности (смешение компонентов происходит на молекулярном уровне), образование локальных перегревов и температурных градиентов минимально, а значит, образование вторичных кристаллических фаз не связано с главным недостатком синтеза с использованием микроволнового излучения (неоднородность нагрева). Присутствие в образце дополнительной кристаллической структуры может быть связано с неполнотой протекания реакции вследствие высокой тугоплавкости тантала. Вероятнее всего, для ортотанталатов эрбия и иттербия был выбран неоптимальный температурно-временной режим, и стоит провести дополнительные исследования по определению оптимальных времени и температуры спекания.

Люминесцентные свойства полученных образцов исследовались путем сравнения интенсивности пиков спектров up- люминесценции. Антистоксовая люминесценция — это процесс, при котором образец поглощает фотоны с более низкой энергией (длинноволновое излучение) и испускает фотоны с более высокой энергией (коротковолновое излучение). Механизм такой люминесценции может быть разным [8]:

- пошаговое поглощение (Excited State Absorption ESA) — последовательное поглощение ионом эрбия (Er^{3+}) или иттербия (Yb^{3+}) двух и более низкоэнергетических фотонов, переход на более высокие возбужденные состояния, излучательный переход;

- перенос энергии (Energy Transfer Up-conversion, ETU) — энергия передается от одного возбужденного иона к другому, который после этого переходит в более высокое возбужденное состояние и релаксирует.

Спектры полученных образцов представляют из себя набор узких полос, которые соответствуют электронным переходам на 4f-оболочках редкоземельных ионов. Разные элементы имеют свои уникальные наборы энергетических уровней и способны испускать фотоны различных энергий, отображаемых на спектрах up- люминесценции.

Вклад в общую люминесценцию в этих люминофорах вносят как эмиссионные центры на основе групп TaO_4^{3-} и NbO_4^{3-} , так и эмиссионные центры на основе редкоземельных катионов RE^{3+} базовой кристаллической матрицы [9]. Как уже упоминалось ранее, все образцы преимущественно обладают кристаллической структурой фергусонита, которая является наиболее оптимальной для расщепления энергетических уровней за счет характерной для нее симметрии и силы кристаллического поля.

Несмотря на то, что образец ортотанталата эрбия, синтезированный с помощью микроволнового спекания, содержит некоторое количество второй фазы, он демонстрирует сравнимую интенсивность up- люминесценции с интенсивностью спектра образца ErTaO_4 , полученного по ТКТ (рис. 2а). Возможно, это связано с высокой степенью кристалличности СВЧ: ErTaO_4 . Необходимо заметить, что образцы YbNbO_4 , полученные микроволновым спеканием, обладают более интенсивной up- люминесценцией (рис. 2б). Этот эффект прослеживается для всех пар образцов с идентичным составом и разным способом получения.

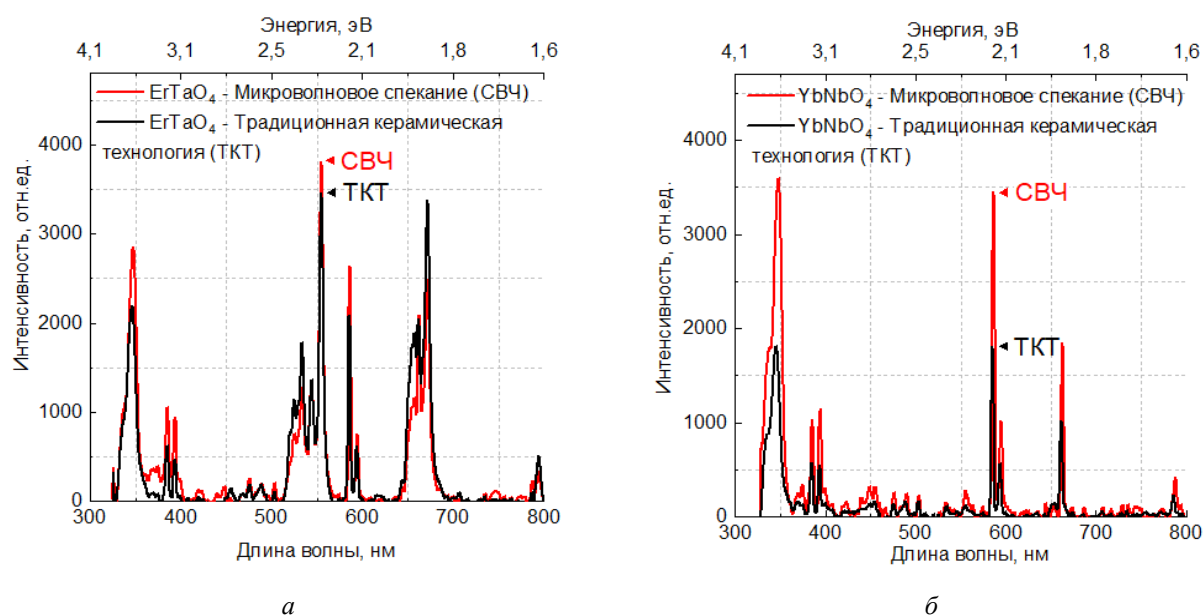


Рис. 2. Спектры ир-люминесценции образцов, полученных по ТКТ и микроволновым спеканием при возбуждении лазерным излучением ближнего ИК-диапазона: *а* — ErTaO_4 ; *б* — YbNbO_4

Выводы

Использование микроволнового спекания для получения ИК-люминофоров на основе ортообатов и орто tantalates эрбия и иттербия позволяет получить люминофоры с повышенной интенсивностью ир-люминесценции. Микроволновое спекание ИК-люминофоров позволяет получать материалы с улучшенными люминесцентными свойствами, затрачивая значительно меньше энергии на спекание, за счет снижения температуры и сокращения времени в сравнении с традиционной керамической технологией.

Список источников

1. Fan, Zhang. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. Nanostructure Science and Technology. 2015. Springer, Berlin, Heidelberg. Pp. 428/ doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.
2. Tian, Y. Y. et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. Chem. Eng. J. 2016. 297 26–34 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.149>.
3. Wang, X.; Li, X.; Zhong, H. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation. Sci Rep. 2018. 5736. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4>.
4. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al. Solid State Phenomena, Scientific.net, Switzerland, 2015, v. 230, pp. 172–177.
5. Palatnikov M., Shcherbina O., Smirnov M. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 86–101.
6. Syrov M., Keskinova M., Dolgin A. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 2086–2097.
7. Microwave processing of ceramic materials. /Sutton W. H. // Cer. Bull. 1989. 68, № 2 p. 376–386.
8. Озель, Ф. У. Материалы и устройства, использующие антистоксовы люминофоры с переносом энергии / Ф. У. Озель // ТИИЭР, 1973. Т. 61. С. 87.
9. Blasse G., Bril. A. Journal of Luminescence, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 1970, v. 3, pp. 109–131.

References

1. Fan, Zhang. General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. Nanostructure Science and Technology. 2015. Springer, Berlin, Heidelberg. Pp 428/ doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-45597-5>.
2. Tian, Y. Y. et al. Effect of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence and temperature sensing behavior in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped YNbO_4 nanoparticles prepared via molten salt route. Chem. Eng. J. 2016. 297 26–34 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.149>.

3. Wang, X.; Li, X.; Zhong, H. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of Er³⁺/Yb³⁺-co-doped YNbO₄ phosphors under 1550 nm excitation. Sci Rep. 2018. 5736. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23981-4>.
4. Voloshyna O., Boiaryntseva I., Spassky D. et al. Solid State Phenomena, Scientific.net, Switzerland, 2015, v. 230, pp. 172–177.
5. Palatnikov M., Shcherbina O., Smirnov M. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 86–101.
6. Syrov M., Keskinova M., Dolgin A. et al. Ceramics, MDPI, Basel, Switzerland, 2023, v. 6, pp. 2086–2097.
7. Microwave processing of ceramic materials. /Sutton W. H. // Cer. Bull. 1989. 68, № 2, p. 376–386.
8. Ozel, F.U. Materials and Devices Using Antistokes Lumophores with Energy Transfer / F. U. Ozel // TIIEP, 1973. Vol. 61. P. 87.
9. Blasse G., Bril. A. Journal of Luminescence, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Netherlands, 1970, v. 3, pp. 109–131.

Информация об авторах

Е. В. Зеленина — кандидат технических наук, доцент кафедры;
А. В. Чуркина — студентка;
О. Б. Щербина — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
П. М. Нечитайло — студентка;
М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

E. V. Zelenina — PhD in Engineering Science, Assistant professor;
A. V. Churkina — Graduate Student;
O. B. Shcherbina — PhD. in Engineering Science, Senior researcher;
P. M. Nechitailo — Graduate Student;
M. N. Palatnikov — Professor, Lab head.

Статья поступила в редакцию 25.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 25.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.