



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (по отраслям) (технические науки)
УДК 541.64:546.65:535.37

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.031



СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕВРОПИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

Анастасия Борисовна Рошколаева ¹, Владимир Антонович Новоженев ²,
Владимир Петрович Смагин ³, Игорь Александрович Шмаков ⁴,
Лина Викторовна Затонская ⁵, Наталья Егоровна Стручева ⁶,
Ольга Владимировна Белова ⁷

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ anastasiya_roshkolaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2851-1529>

² novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁴ Shmakov@vc.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1658-0663>

⁵ zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

⁶ strucheva@chem.asu.ru., <https://orcid.org/0000-0001-7507-1725>

⁷ owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

Аннотация. Особое внимание исследователей к сложным оксидам металлов со структурой граната связано с их широким применением в химической промышленности, микро- и оптоэлектронике. Редкоземельные гранаты состава $Ln_3M_5O_{12}$, где M это Ga, Al или Fe, применяются в твердотельных лазерах, микроволновых и ультразвуковых устройствах, оптических датчиках давления, а также для производства различных типов керамики, катализаторов, радио- и антикоррозийных защитных покрытий и для некоторых переделов в металлургической и химической промышленности. Синтез галлатов лантаноидов является сложным многостадийным процессом при проведении которого применяются высокие температуры, механическая активация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим многократным отжигом. Существующие технологии совершенствуются, однако их температурные характеристики остаются неизменно высокими. Авторами данной работы смешанный оксид европия и галлия синтезирован методом соосаждения из водных растворов нитратов европия и галлия при мольном соотношении солей 3 : 5, а также из составов, содержащих избыток соли галлия, с последующим отжигом при температуре 800 °С в течение 24 часов. Выявлены технологические опасности, связанные с летучестью соединений галлия, и показаны пути их устранения. Состав и структура продукта синтеза установлены методами химического и рентгенофазового анализа (РФА). Определены параметры кристаллической решетки, равные: $a = b = c = 1,2403$ нм, истинная плотность $6,678 \pm 0,006$ г/см³, активное и реактивное электрическое сопротивление в интервале температур (25–150) °С при изменении частоты электрического тока от 50 Гц до 200 кГц. На основании изменения электрических характеристик сделано заключение о полупроводниковых свойствах синтезированного соединения, которое нашло подтверждение при изучении его люминесценции. Люминесценция $Eu_3Ga_5O_{12}$ связана с $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_j$ электронными переходами в ионах Eu^{3+} . Возбуждение люминесценции происходит в полосы поглощения Eu^{3+} , а также в результате их взаимодействия с компонентами матрицы. Кроме того, зарегистрирована широкая полоса люминесценции с максимумом в области 450 нм, связанная с рекомбинационными процессами на уровнях дефектов структуры $Eu_3Ga_5O_{12}$ после возбуждения в результате межзонного перехода электронов в галлате европия.

Ключевые слова: галлаты металлов, лантаноиды, галлат европия, электрическое сопротивление, люминесценция.

Для цитирования: Спектральные и электрические свойства европий-галлиевого граната / А. Б. Рошколаева [и др.]. // Ползуновский вестник. 2024. № 3. С. 213 – 222. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.03.031, EDN: <https://elibrary.ru/FZBPGJ>.

SPECTRAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF EUROPIUM-GALLIUM GARNET

Anastasiya B. Roshkolaeva¹, Vladimir A. Novozhenov², Vladimir P. Smagin³,
Igor A. Shmakov⁴, Lina V. Zatonskaya⁵, Natalea E. Strucheva⁶,
Olga V. Belova⁷

^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ anastasiya_roshkolaeva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2851-1529>

² novozhenov@mail.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9073-5427>

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

⁴ Shmakov@vc.asu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1658-0663>

⁵ zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

⁶ strucheva@chem.asu.ru., <https://orcid.org/0000-0001-7507-1725>

⁷ owbelova@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0000-8037-6689>

Abstract. Particular attention of researchers to complex metal oxides with a garnet structure is associated with their widespread use in the chemical industry, micro- and optoelectronics. Rare earth garnets of the composition $Ln_3M_5O_{12}$, where M is Ga, Al or Fe, are used in solid-state lasers, microwave and ultrasonic devices, optical pressure sensors, as well as for the production of various types of ceramics, catalysts, radio- and anti-corrosion protective coatings and for some processing in the metallurgical and chemical industries. The synthesis of lanthanide gallates is a complex multi-stage process that uses high temperatures, mechanical activation of reagents, as well as repeated grinding of products followed by repeated annealing. Existing technologies are being improved, but their temperature characteristics remain consistently high. The authors of this work synthesized mixed oxide of europium and gallium by coprecipitation method from aqueous solutions of europium and gallium nitrates at a molar salt ratio of 3 : 5, as well as from compositions containing an excess of gallium salt, followed by annealing at a temperature of 800 °C for 24 hours. Technological hazards associated with the volatility of gallium compounds are identified and ways to eliminate them are shown. The composition and structure of the synthesis product were determined by chemical and X-ray phase analysis methods. The parameters of the crystal lattice have been determined: $a = b = c = 1,2403$ nm, true density 6.678 ± 0.006 g/cm³, active and reactive electrical resistance in the temperature range (25–150) °C when the frequency of the electric current changes from 50 Hz to 200 kHz. Based on the change in electrical characteristics, a conclusion was made about the semiconductor properties of the synthesized compound, which was confirmed by studying its luminescence. The luminescence of $Eu_3Ga_5O_{12}$ is associated with $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ electronic transitions in Eu^{3+} ions. Excitation of luminescence occurs in the absorption bands of Eu^{3+} , as well as result of their interaction with matrix components. In addition, a broad luminescence band with a maximum in the region of 450 nm was detected, associated with recombination processes at the levels of defects in the structure of $Eu_3Ga_5O_{12}$ after excitation as a result of the interband transition of electrons in europium gallate.

Keywords: metal gallates, lanthanides, europium gallate, electrical resistance, luminescence.

For citation: Roshkolaeva, A. B., Novozhenov, V. A., Smagin, V. P., Shmakov, I. A., Zatonskaya, L. V., Strucheva, N. E. & Belova, O. V. (2024). Spectral and electrical properties of europium-gallium garnet. *Polzunovskiy vestnik*. (3), 213-222. (In Russ). doi: 10/25712/ASTU.2072-8921.2024.03.031. EDN: <https://elibrary.ru/FZBPGJ>.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды металлов со структурой граната являются объектами пристального внимания исследователей. Особое отношение к ним объясняется широким применением в микро- и оптоэлектронике [1–4]. К перспективным оксидам относятся галлаты редкоземельных элементов. Например, соединения со структурой граната $Re_3M_5O_{12}$, где $Re = Eu, Gd, Lu$ и др. или Y и $M = Ga, Al$ или Fe , применяются в твердотельных лазерах, микроволновых и ультразву-

ковых устройствах, оптических датчиках давления [3], а также для производства различных типов керамики, катализаторов, радио- и антикоррозийных защитных покрытий и для некоторых переделов в металлургической и химической промышленности [5].

Приоритетными являются исследования структуры, морфологии и люминесценции галлатов. Синтез галлатов лантаноидов является высокотемпературным технологически сложным многостадийным процессом [5–8]. На первой стадии синтеза из растворов его проводят в

водной среде. Далее, образовавшиеся аморфные гидратированные оксиды подвергают отжигу при температурах больше 1200 °С. В процессе синтеза применяются механическая активация реагентов, а также неоднократный размол продуктов с последующим многократным отжигом. Такая сложная процедура требуется для устранения аморфной фазы и получения монофазных продуктов [3, 5, 8]. Проблема высокой температуры синтеза заключается в летучести соединений галлия. При увеличении температуры образуются продукты нестехиометрического состава, а также побочные вещества. Существующие технологии совершенствуются, однако их температурные характеристики неизменно остаются высокими, а процесс многостадийным [9–11]. Разработка новых и совершенствование известных способов синтеза, а также определение физико-химических характеристик необходимы для более полного раскрытия прикладного значения галлатов лантаноидов. При этом информация об электрических свойствах лантаноид-галлиевых оксидов весьма ограничена, однако эти свойства показывают возможность отнесения соединений к группе полупроводников, а также потенциальную способность люминесцировать при различных способах возбуждения.



Синтезированные вещества представляют собой белые кристаллические порошки. Химический анализ продуктов синтеза проведен по методикам [13]. Фазовый состав после прокаливания установлен методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре «XRD-6000» («Shimadzu», Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Истинная плотность продуктов синтеза определена пикнометрическим методом по методике [14]. Электрическое сопротивление в зависимости от температуры и частоты тока измерено на прецизионном измерителе параметров RLC-компонентов «AM-3016» фирмы «Актаком» [15] по методике [16] при частотах $5,00 \cdot 10^{-2}$, 1,00, 10,0, 50,0, 100, 150 и 200 кГц при температурах 25 °С, 50 °С, 100 °С, 125 °С, 150 °С и 180 °С. Для измерения были подготовлены цилиндрические образцы диаметром $(4,13 \pm 0,02)$ мм, площадью сечения $(13,4 \pm 0,2)$ мм² и длиной $(9,97 \pm 0,02)$ мм. Образцы помещали между двумя медными пластинами в термостате марки «Метаформ» (ООО «Метаформ»). Базовая приборная погрешность измерения составляла 0,05 %, точность уста-

новки частоты варьировалась в пределах $\pm 0,02$ %. Величины сопротивления пересчитывали в значения удельного сопротивления. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC (Япония) при комнатной температуре по методике, приведенной в работе [17]. Для исследования порошки помещали в кварцевую кювету, люминесценцию регистрировали под углом 45 °.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Галлат европия синтезирован по методике [12] методом химического соосаждения из азотнокислого раствора нитратов европия и галлия раствором аммиака (х.ч.) с последующим высушиванием при температуре 130 °С в течение 3 часов и дальнейшим прокаливанием в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 24 часов. Для проведения синтеза были взяты соли европия и галлия в количестве эквивалентном атомарному соотношению $\text{Eu} : \text{Ga}$, равному 3 : 5, а также смеси, содержащие избыток соли галлия. Азотнокислые растворы европия и галлия приготовлены взаимодействием оксида европия (Eu_2O_3 , ЕвО-Л, 99,99 %) и галлия металлического (Ga , 99,99 %) с избытком азотной кислоты (х.ч.). Химические реакции первой стадии синтеза (1) и после отжига (2) представлены схемами:

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом порошка (РФА) установлено, что в результате синтеза при избытке в исходной реакционной смеси галлия азотнокислого относительно европия азотнокислого, превышающего мольное соотношение $\text{Ga} : \text{Eu} = 3 : 5$, получен галлат европия состава $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Синтезированный галлат европия имеет кубическую структуру граната с параметрами кристаллической решетки: $a = b = c = 1,2403$ нм (рисунок 1). Параметры кристаллической решетки $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ близки к параметрам решетки, приведенным в работах [6–8]: $a = b = c = 1,2413$ нм [6], $a = b = c = 1,241$ нм [7] и $a = b = c = 1,24027$ нм [8].

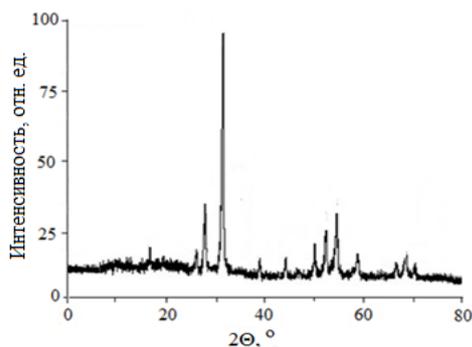


Рисунок 1 – Рентгенограмма порошка $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$

Figure 1 – X-ray of $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ powder

При содержании солей европия и галлия в исходной реакционной смеси в эквивалентном атомарном соотношении: $\text{Ga} : \text{Eu} = 3 : 5$, в составе целевого продукта образуется до 6 масс.% Eu_2O_3 (рисунок 2). Присутствие избыточного содержания европия в целевом продукте относительно расчетного к содержанию галлия ($3 : 5$) подтверждено результатами химического анализа [13]. Образующийся оксид Eu_2O_3 имеет кубическую структуру с параметрами: $a = b = c = 1,0853$ нм. Они близки к параметрам кристаллической решетки Eu_2O_3 , $a = 1,0860$ нм, приведенным в работах [18, 19]. Присутствие фазы оксидов металлов при синтезе галлатов является типичной ситуацией вследствие летучести соединений галлия при прокаливании [20]. Увеличение температуры синтеза, как это принято для получения других однофазных оксидных систем [21, 22], приводит к нарушению стехиометрического соотношения $\text{Eu} : \text{Ga} = 3 : 5$ в целевом продукте.

Истинная плотность $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, равная $6,678 \pm 0,006$ г/см³, определена пикнометрическим методом. Полученное значение соответствует плотности галлата европия со структурой граната, определенной из рентгенографических данных [6, 8]. В литературных источниках [6, 8] значение рентгеновской плотности $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ приводится в диапазоне от 6,92 г/см³ до 6,97 г/см³.

Электрическое сопротивление образцов $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ зависит от частоты пропускаемого тока (рисунок 3) и от температуры (таблица). При увеличении температуры до 100 °С электрическое сопротивление $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ уменьшается, а при дальнейшем нагревании практически не изменяется (рисунок 4). Температура, при которой сопротивление становится неизменным, зависит от частоты пропускаемого тока.

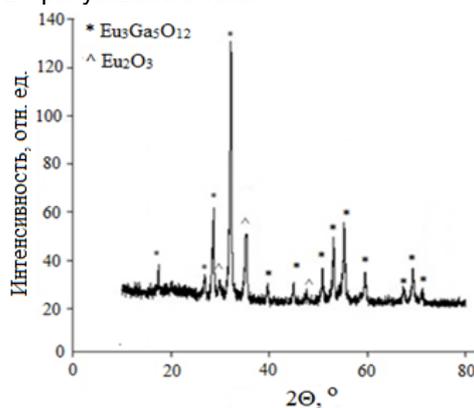


Рисунок 2 – Рентгенограмма продукта синтеза ($\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Eu_2O_3)

Figure 2 – X-ray of synthesis product ($\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, Eu_2O_3)

Например, для частот тока 50 и 100 кГц эффект выравнивания сопротивления начинается при температуре 100 °С, при частоте тока 150 кГц эта температура смещается в область 50 °С, а при частоте тока 200 кГц зависимость выравнивается во всем температурном интервале (рисунок 4а). Скачкообразное изменение электрического сопротивления для частоты тока 50 кГц и, в меньшей степени для 100 кГц, связано с различной восприимчивостью кристаллов к действующей частоте тока [23]. Для реактивного сопротивления данный эффект наблюдается только для частоты тока 50 кГц (рисунок 4б).

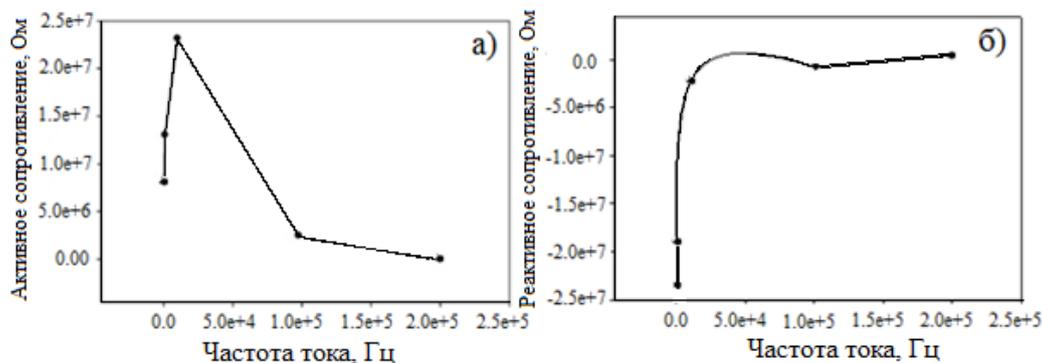


Рисунок 3 – Зависимости активного (а) и реактивного (б) сопротивления от частоты пропускаемого электрического тока, $T = 25$ °С

Figure 3 – Dependences of active (a) and reactive (b) resistance on the frequency of the transmitted electric current, $T = 25$ °С

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕВРОПИЙ-ГАЛЛИЕВОГО ГРАНАТА

Таблица 1 – Величины активного и реактивного электрического сопротивления при различной температуре T и частоте электрического тока F

Table 1 – Values of active and reactive electrical resistance at different temperatures T and frequency of electric current F

$T, ^\circ\text{C}$	Частота тока, $F, \text{кГц}$	Активное электрическое сопротивление, $R, 10^5, \text{Ом}$	Реактивное электрическое сопротивление, $X, 10^5, \text{Ом}$	Удельное активное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{м}$	Удельное реактивное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{м}$
25	50	391	-166	$53,0 \cdot 10^3$	$-22,5 \cdot 10^3$
50		532	260	$72,0 \cdot 10^3$	$35,2 \cdot 10^3$
75		16,3	4,09	$2,20 \cdot 10^3$	$5,53 \cdot 10^2$
100		18,0	5,22	$2,44 \cdot 10^3$	$7,06 \cdot 10^2$
125		18,8	5,35	$2,55 \cdot 10^3$	$7,24 \cdot 10^2$
150		18,7	4,61	$2,53 \cdot 10^3$	$6,24 \cdot 10^2$
25	100	66,1	-5,42	$8,95 \cdot 10^3$	$5,60 \cdot 10^3$
50		81,2	12,5	$11,0 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$
75		11,0	8,71	$1,50 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^3$
100		11,9	10,3	$1,61 \cdot 10^3$	$1,39 \cdot 10^3$
125		12,4	10,5	$1,68 \cdot 10^3$	$1,42 \cdot 10^3$
150		12,5	10,0	$1,69 \cdot 10^3$	$1,36 \cdot 10^3$
25	150	30,9	41,3	$4,19 \cdot 10^3$	$3,68 \cdot 10^3$
50		3,03	26,2	$4,10 \cdot 10^2$	$3,55 \cdot 10^3$
75		2,01	16,6	$2,72 \cdot 10^2$	$2,25 \cdot 10^3$
100		1,07	17,5	$1,45 \cdot 10^2$	$2,37 \cdot 10^3$
125		0,68	18,2	92,1	$2,47 \cdot 10^3$
150		0,05	16,6	6,77	$2,25 \cdot 10^3$
25	200	0,13	-2,72	17,6	$7,33 \cdot 10^2$
50		0,16	5,25	21,7	$7,11 \cdot 10^2$
75		0,07	4,97	9,48	$6,73 \cdot 10^2$
100		0,04	4,97	5,42	$6,73 \cdot 10^2$
125		0,04	4,98	5,42	$6,74 \cdot 10^2$
150		0,01	4,91	1,36	$6,65 \cdot 10^2$

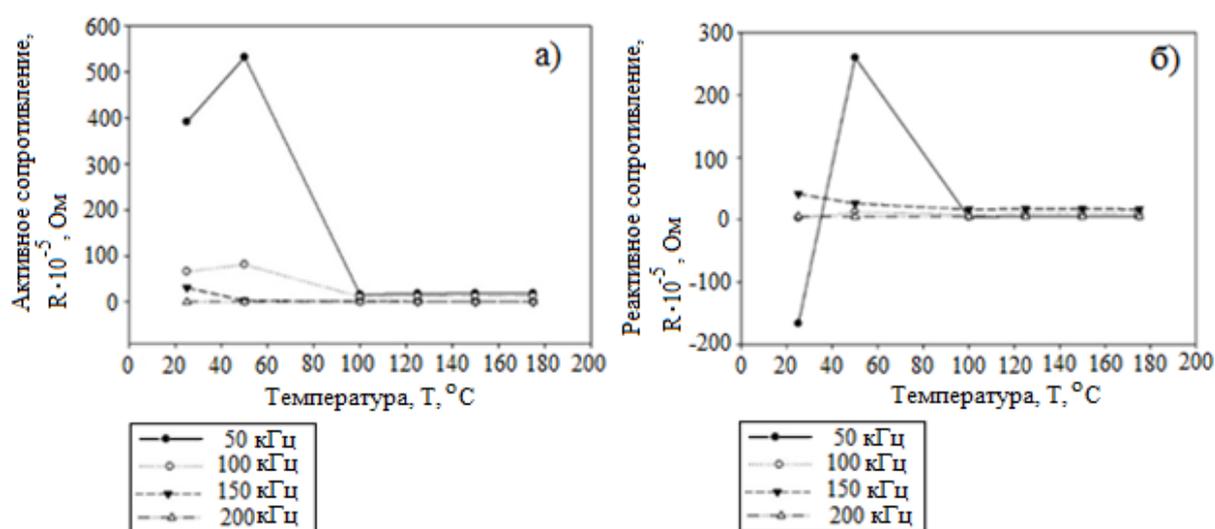


Рисунок 4 – Зависимости активного (а) и реактивного (б) сопротивления от температуры

Figure 4 – Dependences of active (a) and reactive (b) resistance on temperature

В целом, ход зависимостей сопротивления от температуры при разных частотах (рисунок 4) позволяет говорить о проявлении $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ полупроводниковых свойств, как и в случае галлата европия с мольным соотношением оксидов *POLZUNOVSKIY VESTNIK № 3 2024*

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Ga}_2\text{O}_3$, равным 1 : 1 [24, 25]. Величины удельного сопротивления синтезированных галлатов европия также находятся в области полупроводников (таблица 1).

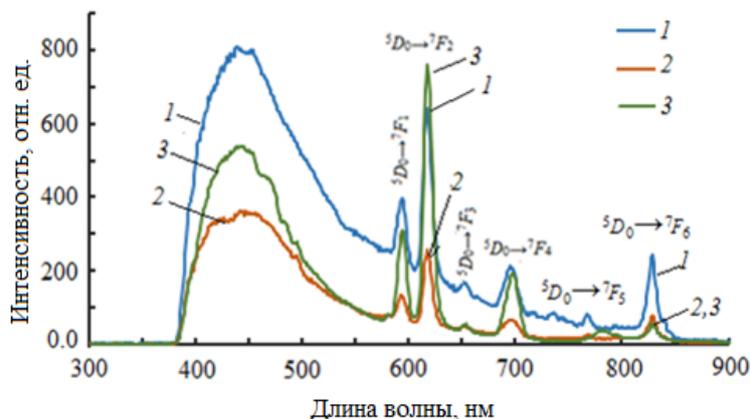


Рисунок 5 – Спектры люминесценции, зарегистрированные для возбуждающего излучения с длинами волн 268 нм (1), 310 нм (2) и 355 нм (3)

Figure 5 – Luminescence spectra recorded for exciting radiation with wavelengths of 268 nm (1), 310 nm (2) and 355 nm (3)

При фотовозбуждении порошок $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ люминесцирует. В спектрах наблюдаются узкие полосы, соответствующие переходам $4f$ -электронов с метастабильного 5D_0 возбужденного уровня энергии на $^7F_{1-6}$ энергетические подуровни основного 7F состояния ионов Eu^{3+} (рисунок 5). Полосы в спектрах уширенные. Штарковская структура выражена слабо. Неоднородное уширение полос связано с неэквивалентностью положения ионов Eu^{3+} в структуре галлата. В порошках, содержащих оксид европия, оно также связано с присутствием фазы Eu_2O_3 . Отношение пиковой интенсивности полосы зависящего от симметрии окружения иона Eu^{3+} электро-дипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ электронного перехода к интенсивности полосы не зависящего от симметрии окружения магнитно-дипольного $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ перехода в спектрах, зарегистрированных при возбуждении излучением с длинами волн 268 нм, 310 нм и 355 нм, соответственно, равны 1,6, 1,9 и 2,5. Различие этого соотношения в спектрах, полученных при возбуждении излучением с разными длинами волн (рисунок 5), объясняется разным аддитивным вкладом наблюдающейся в спектре широкой полосы люминесценции с максимумом в области 450 нм. Эта спектральная полоса связана с возбуждением в результате межзонного перехода электронов в галлате европия при поглощении электромагнитного излучения с длинами волн < 350 нм. Деактивация этого возбуждения происходит в результате перехода электронов из зоны проводимости на уровни дефектов кристаллической структуры галлата европия. На энергетических уровнях дефектов наблюдается рекомбинация электрон-дырочных пар с выделением квантов энергии в виде люминесценции. Также переходы электронов из зоны проводимости происходят на возбужденные уровни

энергии ионов Eu^{3+} , расположенные в запрещенной зоне $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Присутствие в спектре люминесценции широкой полосы подтверждает заключение о полупроводниковых свойствах $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Положение этой полосы соответствует достаточно большой ширине запрещенной зоны галлата европия ($> 3,5$ эВ). Литературные значения ширины запрещенной зоны галлатов лантаноидов подтверждают это предположение. Например, для галлата самария ширина запрещенной зоны равна 4,6 эВ [26]. Наибольшая интенсивность данной полосы в спектре люминесценции (450 нм), зарегистрированном при возбуждении излучением с длиной волны 268 нм также соответствует этому предположению. Увеличение интенсивности полосы в спектре, зарегистрированном при возбуждении излучением 355 нм (рисунок 5, спектр 3), связано с многообразием обменных процессов, протекающих с участием возбужденных уровней энергии ионов Eu^{3+} , расположенных в области спектра > 350 нм, а также уровней, созданных дефектами структуры $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, в совокупности приводящих к сенсibilизационному увеличению интенсивности люминесценции. Также, аналогично [19], отметим регистрацию с достаточно большой интенсивностью полос люминесценции ионов Eu^{3+} при длинах волн в области > 750 нм, соответствующих $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ электронным переходам. Интенсивность узких полос люминесценции значительно увеличивается при возбуждении излучением с длинами волн 395 нм, 466 нм и 520 нм, соответствующих максимумам наиболее интенсивных полос в спектре поглощения ионов Eu^{3+} .

В спектрах возбуждения люминесценции (рисунок 6), зарегистрированных для максимумов полос люминесценции ионов Eu^{3+} , наблюдаются интенсивные узкие полосы, положение

которых совпадает с положением полос в спектре поглощения ионов европия (III). Они соответствуют переходам электронов из основного 7F_0 в возбужденные энергетические состояния ионов Eu^{3+} . При длинах волн < 320 нм зарегистрирована сложная широкая полоса. Ее длинноволновые компоненты (> 280 нм) связаны с переносом колебательной энергии кислородсодержащей матрицы на уровни ионов Eu^{3+} [27]. Коротковолновые компоненты полосы (< 280 нм) связаны с переходом электронов с

заполненной 2p-орбитали ионов O^{2-} на частично заполненную 4f-орбиталь ионов Eu^{3+} [28, 29]. При сопоставлении коротковолновой части спектров, приведенных на рисунке 6 и на вставке к рисунку 6, отмечено кратное увеличение интенсивности полос. Полосу в спектрах возбуждения, ниспадающая ветвь которой проявляется при длинах волн < 250 нм (рисунок 6), совпадающую с областью поглощения в спектре диффузного отражения $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, связываем с глубинным межзонным переходом в галлате европия.

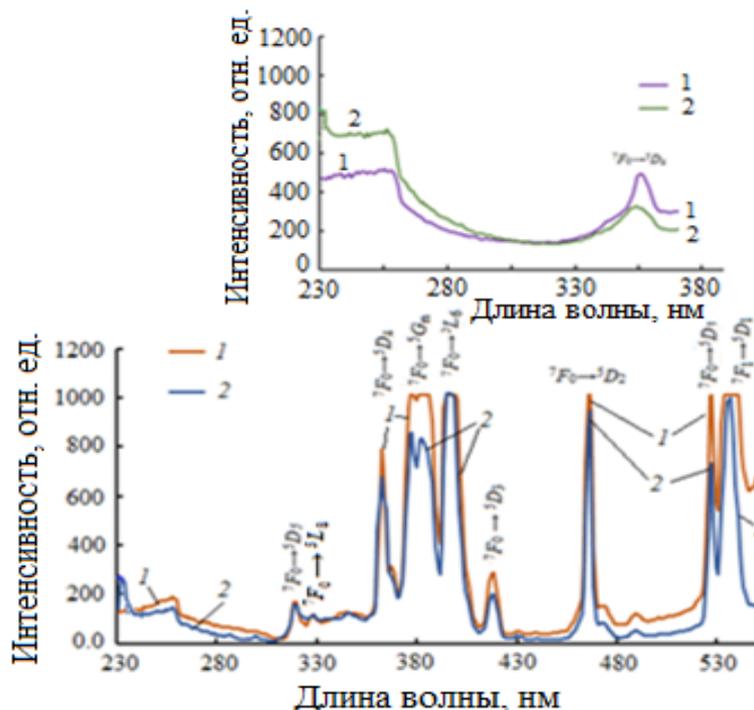


Рисунок 6 – Спектры возбуждения люминесценции для люминесценции с длинами волн 592 нм (1) и 697 нм (2); вставка: спектры возбуждения люминесценции для люминесценции с длинами волн 440 нм (1) и 470 нм (2)

Figure 6 – Luminescence excitation spectra for luminescence with wavelengths of 592 nm (1) and 697 nm (2); insertion: luminescence excitation spectra for luminescence with wavelengths of 440 nm (1) and 470 nm (2)

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате работы получен галлат европия состава $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ при более мягких условиях синтеза, относительно описанных в литературе. Анализ зависимостей электрического сопротивления от частоты тока, зарегистрированных при различной температуре, указывает на проявление $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ полупроводниковых свойств. Этот результат подтверждается регистрацией в спектрах наряду с узкими полосами люминесценции ионов Eu^{3+} широкой полосы с максимумом в области 450 нм. Ее появление связано с рекомбинационными процессами, происходящими на уровнях дефектов структуры $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ при дезактивации возбужденных состояний, сопровождающихся выделением квантов излучения. В области длин волн < 320 нм в спектре возбужде-

ния зарегистрированы сложная полоса, отнесенная к обменным энергетическим процессам между матрицей и ионами Eu^{3+} , а также при длинах волн < 250 нм полоса межзонного энергетического перехода в галлате европия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
2. Middleton R.C., Muthu D.V.S., Kruger M.B. High-pressure spectroscopic studies of europium gallium and gadolinium aluminum garnets // Solid State Communications. 2008. V. 148, № 7-8. P. 310–313. doi: 10.1016/j.ssc.2008.09.002.
3. Study of the relationship between crystal structure and luminescence in rare-earth-implanted Ga_2O_3 nanowires during annealing treatments / I. Lopez [et al.]. // Journal of Materials Science. 2014.

- V. 49, № 3. P. 1279–1285. doi: 10.1007/s10853-013-7811-x.
4. Boulon G. Fifty years of advances in solid-state laser materials // *Optical Materials*. 2012. V. 34, № 3. P. 499–512. doi: 10.1016/j.optmat.2011.04.018.
5. Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ (M = Sc, In, Ga) / И.Н. Кандидатова [и др.] // *Труды БГТУ*. № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2013. № 3. С. 43–48.
6. Brusset H., Gillier-Pandraud H., Saine M.C. Etude de gallo-aluminates de lanthanides // *Bulletin de la Societe chimique de France*. 1969. V. 8. P. 2244–2249.
7. Kestigian M., Smith A.B., Bekebrede W.R. Past, present and future small-bubble-diameter magnetic memory materials // *Journal of Applied Physics*. 1979. V. 50, № B3. P. 2161–2166. <https://doi.org/10.1063/1.327039>.
8. Pressure-induced structural evolution and amorphization in $Eu_3Ga_5O_{12}$ / C.L. Lin [et al.] // *Journal of Applied Physics*. 2013. V. 114, № 16. P. 163521 (1–7). <https://doi.org/10.1063/1.4827836>.
9. Synthesis and Luminescent Properties of $Lu_3Ga_5O_{12}:RE^{3+}$ (RE = Eu, Tb, Pr) Nanocrystalline Phosphors via Sol-Gel Process / X. Liu [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155, № 3. P. 21–27. doi: 10.1149/1.2825138.
10. Nanocrystalline lanthanide-doped $Lu_3Ga_5O_{12}$ garnets: interesting materials for light-emitting devices / V. Venkatramu [et al.] // *Nanotechnology*. 2010. V. 21, № 17. P. 175703. doi: 10.1088/0957-4484/21/17/175703.
11. Structural, elastic and vibrational properties of nanocrystalline lutetium gallium garnet under high pressure / V. Monteseguro [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17, № 14. P. 9454–9464. doi: 10.1039/c4cp05903d.
12. Способ получения галлатов неодима $NdGaO_3$, $Nd_5Ga_3O_{12}$ и $Nd_4Ga_2O_9$: пат. 2721700 Рос. Федерация № 2019126486; заявл. 20.08.2019; опубл. 21.05.2021. Бюл. № 15. 10 с.
13. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1966. 410 с.
14. Измерение массы, объема и плотности / С.И. Гаузнер [и др.]. М.: Изд-во Стандартов, 1972. 623 с.
15. Актаком. Прецизионный измеритель RLC AM-3016. – URL: https://www.aktakom.ru/kio/index.php?SECTION_ID=2116&ELEMENT_ID=11289668 (дата обращения: 18.12.2023).
16. Васильев И. Особенности измерения удельного и поверхностного сопротивления четырехзондовым методом // *Вектор высоких технологий*. 2020. № 2(47). С. 54–61.
17. Смагин В.П., Худяков А.П. Влияние условий синтеза на люминесценцию европийсодержащих композиций на основе оксида и оксифторидов иттрия // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55, № 1. С. 67–79. doi: 10.1134/S0002337X19010147.
18. Taylor D. Thermal Expansion Data: III Sesquioxides, M_2O_3 , with the corundum and the A-, B- and C- M_2O_3 structures // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 1984. V. 83. P. 92–98.
19. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия: дис. ... канд. физ-мат. наук. Санкт-Петербург, 2015. 134 с.
20. Шека И.А., Чаус И.С., Митюрева Т.Т. Галлий. Киев: Гостехиздат УССР, 1963. 296 с.
21. Влияние гранулометрического состава прекурсоров на синтез кальций-алюминатных фаз / М.А. Трубицын [и др.] // *Журнал прикладной химии*. 2023. Т. 96, № 3. С. 269–281. doi: 10.31857/S0044461823030052.
22. Eu^{3+} -Doped $Ln_3Al_5O_{12}$ (Ln = Er, Tm, Yb, Lu) garnets: Synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties / L. Pavasaryte [et al.] // *Journal of Luminescence*. 2019. V. 212. P. 14–22. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.005.
23. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
24. Гуфан Ю.М. Фазовые переходы второго рода // *Соросовский образовательный журнал*. 1997. № 7. 109–115.
25. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985. 392 с.
26. Crystal growth of $Ln_3Ga_5O_{12}$ (Ln = Nd, Sm, Eu and Gd): Structural and optical properties / W.G. Zeier [et al.] // *Solid State Sciences*. 2009. V. 11. P. 1965–1970. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.004.
27. Уклеина И.Ю. Оксифториды иттрия и РЗЭ: синтез, люминесценция и оптика: дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь: СтГУ, 2005. 158 с.
28. Ćirić A., Stojadinović S. Structural and photoluminescence properties of Y_2O_3 and $Y_2O_3:Ln^{3+}$ (Ln = Eu, Er, Ho) films synthesized by plasma electrolytic oxidation of yttrium substrate // *Journal of Luminescence*. 2020. V. 217. P. 116762. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116762.
29. Synthesis and fabrication of $Y_2O_3:Tb^{3+}$ and $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin films for electroluminescent applications: Optical and structural characteristics / G. Alarcón-Flores [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. V. 149–150. P. 34–42. doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.020.

Информация об авторах

А. Б. Рошколаева – магистрант кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. А. Новоженнов – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. П. Смагин – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры техноферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических

технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

И. А. Шмаков – старший преподаватель кафедры вычислительной техники и электроники, институт цифровых технологий, электроники и физики, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

Л. В. Затонская – кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

Н. Е. Стручева – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

О. В. Белова – ведущий инженер кафедры физической и неорганической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

REFERENCES

1. Portnoy, K.I. & Timofeeva, N.I. (1986). Oxygen compounds of rare earth elements. Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
2. Middleton, R.C., Muthu, D.V.S. & Kruger, M.B. (2008). High-pressure spectroscopic studies of europium gallium and gadolinium aluminum garnets // *Solid State Communications*, 148(7-8), 310–313. doi: 10.1016/j.ssc.2008.09.002.
3. Lopez, I., Lorenz, K., Nogales, E., Mendez, B., Piqueras, J., Alves, E. & García, J.A. (2014). Study of the relationship between crystal structure and luminescence in rare-earth-implanted Ga₂O₃ nanowires during annealing treatments // *Journal of Materials Science*, 49(3), 1279–1285. doi: 10.1007/s10853-013-7811-x.
4. Boulon, G. (2012). Fifty years of advances in solid-state laser materials // *Optical Materials*, 34(3), 499–512. doi: 10.1016/j.optmat.2011.04.018.
5. Kandidatova, I.N., Bashkurov, L.A., Galjas, A.I., Lobanovskii, L.S. & Truhanov, S.V. (2013). Crystal structure, and magnetic properties of Gd_{1-x}La_xMO₃ (M = Sc, In, Ga) solid solutions // *Proceedings of BSTU. Issue 3 : Chemistry and technology of inorganic substances*, (3), 43–48. (In Russ.).
6. Brusset, H., Gillier-Pandraud, H. & Saine, M.C. (1969). Etude de gallo-aluminates de lanthanides // *Bulletin de la Societe chimique de France*, (8), 2244–2249.
7. Kestigian, M., Smith, A.B. & Bekebrede, W.R. (1979). Past, present and future small-bubble-diameter magnetic memory materials // *Journal of Applied Physics*, 50(B3), 2161–2166. https://doi.org/10.1063/1.327039.

8. Lin, C.L., Li, Y.C., Li, X.D., Li, R., Lin, J.F. & Liu J. (2013). Pressure-induced structural evolution and amorphization in Eu₃Ga₅O₁₂ // *Journal of Applied Physics*, 114(16), 163521 (1–7). https://doi.org/10.1063/1.4827836.

9. Liu, X., Zhu, L., Wang, L., Yu, C. & Lin, J. (2008). Synthesis and Luminescent Properties of Lu₃Ga₅O₁₂:RE³⁺ (RE = Eu, Tb, Pr) Nanocrystalline Phosphors via Sol-Gel Process // *J. Electrochem. Soc.*, 155(3), 21–27. doi: 10.1149/1.2825138.

10. Venkatramu, V., Giarola, M., Mariotto, G., Enzo, S., Polizzi, S., Jayasankar, C.K., Piccinelli, F., Bettinelli, M. & Speghini, A. (2010). Nanocrystalline lanthanide-doped Lu₃Ga₅O₁₂ garnets: interesting materials for light-emitting devices // *Nanotechnology*, 21(17), 175703. doi: 10.1088/0957-4484/21/17/175703.

11. Monteseuro, V., Rodriguez-Hernandez, P., Ortiz, H.M., Venkatramu, V., Manjon, F.J., Jayasankar, C.K., Lavin, V. & Munoz, A. (2015). Structural, elastic and vibrational properties of nanocrystalline lutetium gallium garnet under high pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(14), 9454–9464. doi: 10.1039/c4cp05903d.

12. Novozhenov, V.A. & Belova, O.V. (2021). Method of producing neodymium gallates NdGaO₃, Nd₅Ga₃O₁₂ and Nd₄Ga₂O₉. *Pat. 2721700. Russian Federation, published on 21.05.2021*. Bull. №. 15. (In Russ.).

13. Busev, A.I., Tiptsova, V.G. & Ivanov, V.M. (1966). Practical guide to analytical chemistry of rare elements. Moscow: Chemistry. (In Russ.).

14. Gauzner, S.I., Kivivilis, S.S., Osokina, A.P. & Pavlovsky, A.N. (1972). Measurement of mass, volume and density. Moscow: Publishing house of standards. (In Russ.).

15. Aktakom. Precision meter RLC AM-3016. Retrieved from https://www.aktakom.ru/kio/index.php?SECTION_ID=2116&ELEMENT_ID=11289668. (In Russ.).

16. Vasiliev, I. (2020). Features of measuring the resistivity and surface resistance by four-point probe method // *Hi-Tech Vector*, 2(47), 54–61.

17. Smagin, V.P. & Khudyakov, A.P. (2019). Effect of synthesis conditions on the luminescence of europium-containing materials based on yttria and yttrium oxyfluorides // *Inorganic materials*, 55(1), 64–76. (In Russ.). doi: 10.1134/S002016851901014X.

18. Taylor, D. (1984). Thermal Expansion Data: III Sesquioxides, M₂O₃, with the corundum and the A-, B- and C-M₂O₃ structures // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, (83), 92–98.

19. Kolesnikov, I.E. (2015). Understanding the luminescence properties of oxide nanocrystalline powders doped with europium ions. Candidate of Physical and Mathematical Sciences dissertation. Saint Petersburg. (In Russ.).

20. Sheka, I.A., Chaus, I.S. & Mityureva, T.T. (1963). Gallium. Kyiv: Gostekhzdat of the Ukrainian SSR. (In Russ.).

21. Trubitsyn, M.A., Furda, L.V., Yapyryntsev, M.N., Volovicheva, N.A. & Mikhailyukova, M.O. (2023). Impact of Precursor Granulometry on the Synthesis of Calcium-Aluminate Phases // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 96(3). (In Russ.).

22. Pavasaryte, L., Katelnikovas, A., Momot, A., Reekmans, G., Hardy, A., Van Bael, M., Adriaensens, P., Yang, T.C.K. & Kareiva, A. (2019). Eu^{3+} - Doped $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) garnets: Synthesis, characterization and investigation of structural and luminescence properties. *Journal of Luminescence*, (212), 14–22. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.04.005.

23. Patashinskii, A.Z. & Pokrovskii, V.L. (1982). Fluctuation theory of phase transitions. Moscow: Nauka. (In Russ.).

24. Gufan, Yu.M. (1997). Second order phase transitions // *Soros Educational Journal*, (7), 109–115. (In Russ.).

25. Shalimova, K.V. (1985). Physics of Semiconductors. Moscow: Energoatomizdat. (In Russ.).

26. Zeier, W.G., Roof, I.P., Smith, M.D. & Loye H.-C. (2009). Crystal growth of Ln_3GaO_6 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd): Structural and optical properties // *Solid State Sciences*, (11), 1965–1970. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.004.

27. Ukleina, I.Yu. (2005). Yttrium and lanthanide oxyfluorides: synthesis, luminescence and optical properties. (In Russ.).

28. Ćirić, A. & Stojadinović, S. (2020). Structural and photoluminescence properties of Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Ho}$) films synthesized by plasma electrolytic oxidation of yttrium substrate. *Journal of Luminescence*, (217), 116762. doi: 10.1016/j.jlumin.2019.116762.

29. Alarcón-Flores, G., García-Hipólito, M., Aguilar-Frutiš, M., Carmona-Téllez, S., Martínez-Martínez, R., Campos-Arias, M.P., Zaleta-Alejandre, E. & Falcony, C. (2015). Synthesis and fabrication of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ thin films for electroluminescent applications: Optical and structural characteristics. *Materials Chemistry and Physics*, 149–150, 34–42. doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.09.020.

Information about the authors

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 25 мая 2024; одобрена после рецензирования 20 сентября 2024; принята к публикации 04 октября 2024.

The article was received by the editorial board on 25 May 2024; approved after editing on 20 Sep 2024; accepted for publication on 04 Oct 2024.

A. B. Roshkolaeva – student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V. A. Novozhenov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V. P. Smagin – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

I. A. Shmakov – senior lecturer of the Department of Computing Techniques and Electronics, Institute of Digital Technology, Electronics and Physics, Altai State University.

L. V. Zatonskaya – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

N. Y. Strucheva – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

O. V. Belova – lead engineer of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.