

## Комбинационное рассеяние и люминесценция $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ), активированных ионами $\text{Mn}^{4+}$

© Ю.В. Пястолова<sup>1</sup>, А.С. Александровский<sup>1</sup>, Н.М. Лапташ<sup>2</sup>, А.С. Крылов<sup>1</sup>, А.А. Дубровский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики имени Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Академгородок, Россия,

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия,

E-mail: jul@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 20 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2024 г.

Принята к публикации 12 декабря 2024 г.

Фториды, легированные  $\text{Mn}^{4+}$  и излучающие красный свет, представляют собой перспективный класс материалов для улучшения цветопередачи и световой эффективности белых светодиодов (WLEDs). Люминофоры на основе гидратированных гексафторидометаллатов кобальта  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$ ), активированных ионами  $\text{Mn}^{4+}$ , демонстрируют красную люминесценцию в области 600–650 нм при возбуждении в полосы  ${}^4\text{A}_2\text{--}{}^4\text{T}_2$  (450–480 нм) и  ${}^4\text{A}_2\text{--}{}^4\text{T}_1$  (350–370 нм). Спектры люминесценции образованы электрон-фононными компонентами на переходе  ${}^2\text{E}\text{--}{}^4\text{A}_2$  с участием колебаний октаэдра  $\text{MnF}_6^{2-}$ . Квантовый выход  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  максимизируется при накачке на 357 нм и составляет 5% при концентрации марганца 5.5%. При формировании кристаллической решетки  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  глубина потенциального минимума для иона  $\text{Mn}^{4+}$  меньше, чем в случае  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к случайным флуктуациям кристаллического поля в ансамбле позиций, занятых этим ионом.

**Ключевые слова:** красный люминофор, фториды,  $\text{Mn}^{4+}$ , комбинационное рассеяние, люминесценция

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59614.335

### 1. Введение

Изучение люминесцентных свойств различных материалов-люминофоров представляет не только научный интерес, но и имеет практическое значение. В последнее время широко используются белые светодиоды (WLEDs), являющиеся новым поколением твердотельных источников освещения благодаря своим превосходным свойствам, таким как высокая световая отдача, энергосберегающие свойства, длительный срок службы и отсутствие токсичной ртути [1]. Большинство люминофоров состоят из микрокристаллической основы (или матрицы) и примеси активатора. В различных материалах-хозяевах в качестве активаторов люминесценции используются ионы лантаноидов в двухвалентном или трехвалентном зарядовом состоянии, однако в большом количестве кристаллических люминофоров и лазерных материалов в качестве оптических активаторов успешно применяются „нередкоземельные“ четырехвалентные ионы марганца ( $\text{Mn}^{4+}$ ) [1–4]. Ионы  $\text{Mn}^{4+}$  чаще всего активируют оксиды и фториды и являются наиболее изученными ионами переходных металлов для светодиодных люминофоров. Люминофоры, легированные  $\text{Mn}^{4+}$ , привлекли большое внимание из-за легкой доступности сырых марганцевых руд и низких затрат на производство. Известно, что ионы  $\text{Mn}^{4+}$  производят эффективную красную люминесценцию в спектральном диапазоне от 600 до 750 нм. Новые  $\text{Mn}^{4+}$ -активированные люминофоры красного свечения

на основе фторидных и оксифторидных соединений соответствуют целям эффективности и качества цвета будущих „теплых“ устройств WLEDs. Среди обширного семейства неорганических фторидов с общей формулой  $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}$  — двухвалентный,  $\text{B}$  — четырехвалентный металл) люминофоры получены и описаны для комплексов с цинком. Описаны уникальные свойства гексагидратного фосфора  $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , излучающего красный свет [5,6]. Впервые люминесцентные свойства  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , легированных различными концентрациями  $\text{Mn}(\text{IV})$ , были описаны в [7] и продолжились обсуждаться в работах Хосино и Адаси (Hoshino & Adachi) с признанием этих соединений интересными как с научной, так и с технологической точек зрения [8,9]. Эти авторы также синтезировали гексагидратный люминофор  $\text{ZnSnF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , излучающий красный свет, и исследовали его уникальные структурные и оптические свойства [10]. Мы предприняли попытку синтезировать подобный люминофор с использованием гидратированного соединения кобальта  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и исследовали его оптические свойства [11]. В данной работе мы продолжаем синтез люминофоров на основе гидратированных фторидометаллатов кобальта(II) и представляем спектральные исследования кристаллов  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  в сравнении с  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ .

Согласно структурным данным, соединения  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [12,13] и  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [14] при комнатной температуре кристаллизуются в пространственной



Рис. 1. Фотографии кристаллов и активированного порошка  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$

группе  $R-3$ , а  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [15] в моноклинной ( $P2_1/c$ ). При понижении температуры первые два комплекса претерпевают фазовый переход в моноклинную сингонию ( $P2_1/c$ ) при температурах 246 К и 250 К соответственно,  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  испытывает фазовый переход высокотемпературную фазу при 338 К. В наших исследованиях мы определяем спектральные изменения связанные с фазовыми переходами при более низких температурах.

## 2. Экспериментальная часть

Для синтеза образцов красных люминофоров  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ) использовали исходные монокристаллы  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученные из водных фторидных растворов. Химически чистые  $\text{SiO}_2$  или  $\text{GeO}_2$  растворяли в HF (40 mass.%) с последующим добавлением стехиометрического количества  $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CoCO}_3$ . В результате медленного испарения на воздухе при комнатной температуре получены розово-коричневые кристаллы  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Синтез  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  описан нами в [16], вместо  $\text{TiO}_2$  использовали раствор окисленного трихлорида титана, содержащий 47 mg/ml титана.

В качестве  $\text{Mn}^{4+}$ -активатора использовали порошок  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ . 4 g тонкоизмельченного  $\text{KMnO}_4$  и 60 g  $\text{KHF}_2$  растворяли в 200 ml HF (40 wt.%) и оставляли в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде на ночь в холодильнике. К холодному раствору при быстром перемешивании по каплям добавляли  $\text{H}_2\text{O}_2$  до тех пор, пока цвет раствора не изменялся с фиолетового на красно-коричневый, свидетельствующий об образовании  $\text{Mn}^{4+}$ . Золотисто-желтый осадок  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  отфильтровывали, промывали несколько раз ацетоном и высушивали при 70°C в течение 2 h.  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  (0.5 g) растворяли в 10 ml HF (40%), нагревали на водяной бане, затем добавили 5.5 g  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , растворенного в 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , и слегка упаривали раствор до первого появления кристаллической пленки. Образовавшийся при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали на воздухе. По данным атомной абсорбции продукт

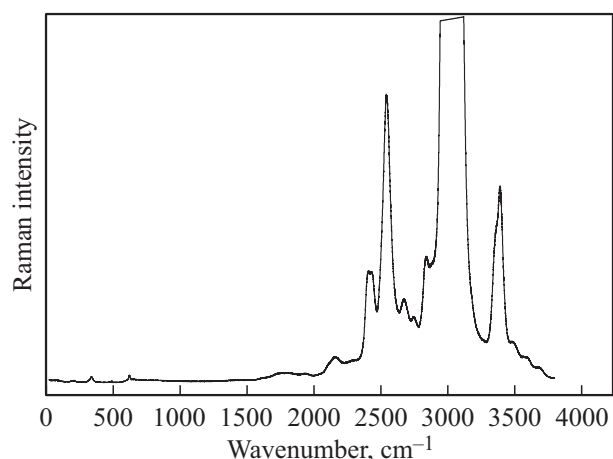
содержал 5.5 at.% Mn в случае  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2.3 at.% в  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 1.6 at.% в  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Данные порошковой рентгенографии активированных и чистых кристаллов были идентичны и соответствовали PDF-2 данным для  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (№ 14–690),  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (№ 078–2238) и  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (№ 025–0257, в согласии с публикацией [17]). Фотографии образцов кристаллов и активированного порошка приведены на рис. 1. Порошки всех активированных  $\text{Mn}^{4+}$  кристаллов идентичны по виду.

Спектры люминесценции и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) полученных соединений были получены в геометрии 90° на спектрометре Shimadzu RF5301

Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с помощью тройного спектрометра Jobin Yvon T64000, оснащенного системой детектирования устройства с зарядовой связью (CCD), охлаждаемой жидким азотом, в режиме субтрактивной дисперсии с использованием геометрии обратного рассеяния. Спектральное разрешение спектров комбинационного рассеяния света с использованием решеток 1800 штрихов/мм и щелями 100 мкм составило около  $2 \text{ cm}^{-1}$  (система микро-рамановского рассеяния создана на основе микроскопа Olympus VX41 с объективом  $50 \times f = 1.2 \text{ mm}$  с числовой апертурой  $NA = 0.75$  обеспечивает фокусное пятно диаметром 4 μm на образце). В качестве источника возбуждающего света на образце использовалось одномодовое излучение с длиной волны  $\lambda = 532 \text{ nm}$  от непрерывного лазера Excelsior с диодной накачкой (Spectra-Physics) мощностью 3 mW.

## 3. Результаты экспериментов и обсуждение

Кристаллы  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  исследованы методом комбинационного рассеяния; активированные марганцем ( $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ ), они проявляют люминесцентные свойства.



**Рис. 2.** Обзорный спектр эмиссии соединения  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  в шкале комбинационного рассеяния при накачке на 532 нм. Область ниже  $1000 \text{ cm}^{-1}$  содержит линии комбинационного рассеяния, а в области выше  $1000 \text{ cm}^{-1}$  доминирует вклад люминесценции.

Методом комбинационного рассеяния был получен спектр допированного образца  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  (рис. 2)

Видно, что в спектре наблюдается ряд интенсивных линий в области  $2000\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ , происхождение которых обусловлено люминесценцией иона  $\text{Mn}^{4+}$ , что не позволяет исследовать динамику структурных изменений, связанных с октаэдрами  $[\text{MF}_6]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Поэтому целесообразно получить спектры от соединений, не содержащих ионы  $\text{Mn}^{4+}$ . Активирование кристаллов ионами марганца, как следует ожидать, в первом приближении не меняет динамику решетки, в которой

задействованы ионы, являющиеся для данного кристалла основными, в том числе, динамику решетки при низких температурах.

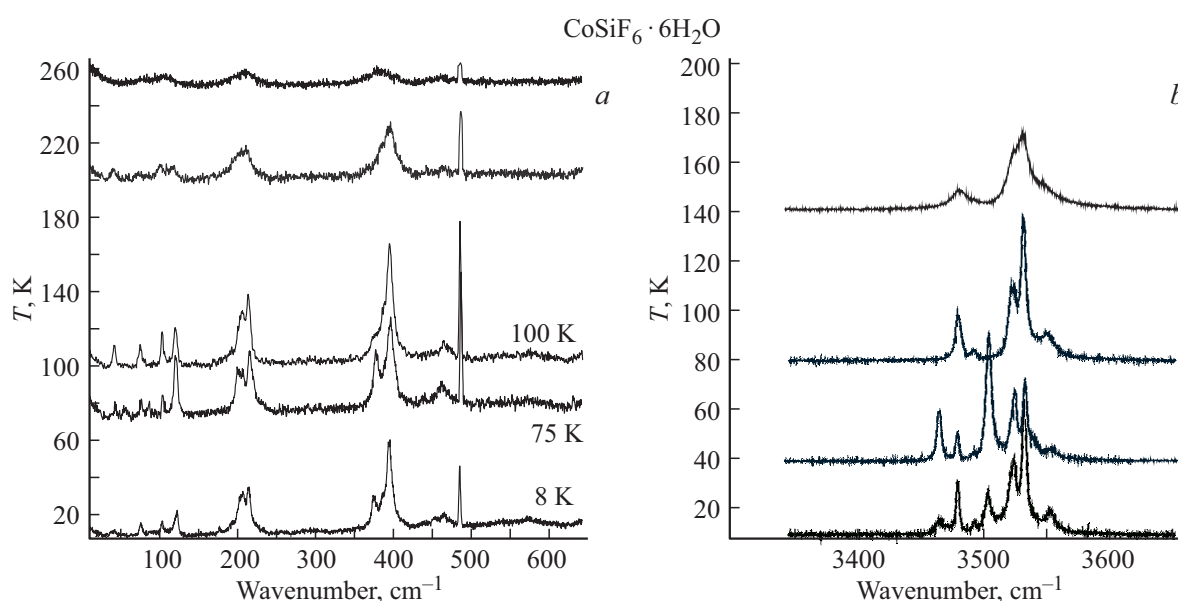
На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний октаэдра  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  при разных температурах.

Ранее мы уже опубликовали результаты исследований данного соединения [11]. Было определено, что структурные изменения связаны с упорядочением октаэдров  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , опосредованных водородными связями  $\text{O-H} \cdots \text{F}$  (рис. 3). В отличие от ранее изученных нами  $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeTiF}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ , в которых октаэдры  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  упорядочиваются независимо при понижении температуры, в исследуемом кристалле упорядочение октаэдров  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  взаимосвязано.

Спектры комбинационного рассеяния монокристалла  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  были получены в широкой области температур  $8\text{--}300 \text{ K}$  и диапазоне частот  $11\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

В спектрах КР при  $T = 220 \text{ K}$  наблюдаются две достаточно широкие полосы, соответствующие колебаниям  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  (рис. 4). Мода  $\nu_1$  ( $605 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствует симметрии  $A_{1g}$ , а мода  $\nu_5$  ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) —  $F_{2g}$ . При понижении температуры в низкочастотной области  $80\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается появление слабых линий. Спектральный контур, соответствующий тройной вырожденной моде  $\delta(\text{TiF}_6)$ , претерпевает изменения (рис. 4). На карте интенсивности КР хорошо видно, что при  $40 \text{ K}$  частоты мод  $\nu_1$  и  $\nu_5$  скачкообразно увеличиваются в среднем на  $5 \text{ cm}^{-1}$ .

Мода на  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая валентному колебанию  $\text{H}_2\text{O}$ , распадается на дублет ниже  $100 \text{ K}$  (рис. 5), что свидетельствует о перестройке водородных



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний октаэдра  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  и комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  при разных температурах.

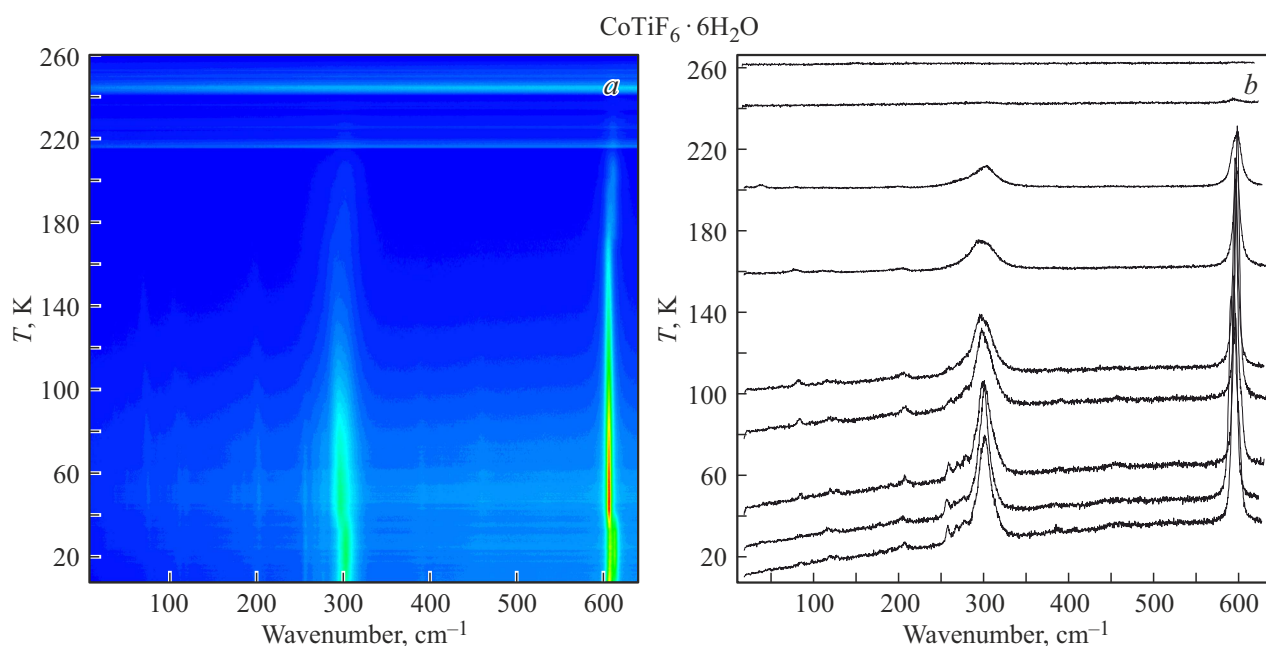


Рис. 4. Карта интенсивности КР и спектры КР  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний октаэдра  $[\text{TiF}_6]^{2-}$  при разных температурах.

связей  $\text{O-H} \cdots \text{F}$ . Образование более жестких водородных связей  $\text{O-H} \cdots \text{F}$  привело к скачкообразному изменению частот колебаний фторидного октаэдра.

При проведении температурных экспериментов в вакуумированной камере выше 250 К в спектре наблюдались изменения, связанные с деградацией образца. После изъятия образца из камеры на поверхности кристаллов образовывались кристаллики различного цвета [18]. В точке падения лазерного луча можно было видеть три цвета: темно-фиолетовый соответствовал  $\text{Ti}^{3+}$ , нежно-розовый —  $\text{Co}^{2+}$ , а сиреневый, скорее всего,  $\text{Co}^{3+}$ . Видимо, под действием пучка лазера  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяется (плавится) в собственной кристаллизационной воде. Поскольку процесс сопровождается переносом заряда ( $\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ ), то процесс плавления можно считать инконгруэнтным (нарастание кристаллов разного цвета при снятии облучения). Интересно, что красный фторидный люминофор  $\text{ZnTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , демонстрирующий уникальные свойства люминесценции, давал различные спектры фотолюминесценции при вакуумировании или облучении видимым-ближним УФ-светом, что можно объяснить реакциями фотоокисления и/или диспропорционирования ионов  $\text{Mn}^{4+}$  [6].

На основании проведенных экспериментов следует сделать вывод, что в исследуемом соединении реализуется фазовый переход ниже 100 К, механизм которого связан с ориентационной перестройкой водородных связей.

Получение спектров комбинационного рассеяния кристалла  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  проводилось следующим образом: кристалл был охлажден до температуры 8 К и при медленном увеличении температуры нагревался до 236 К

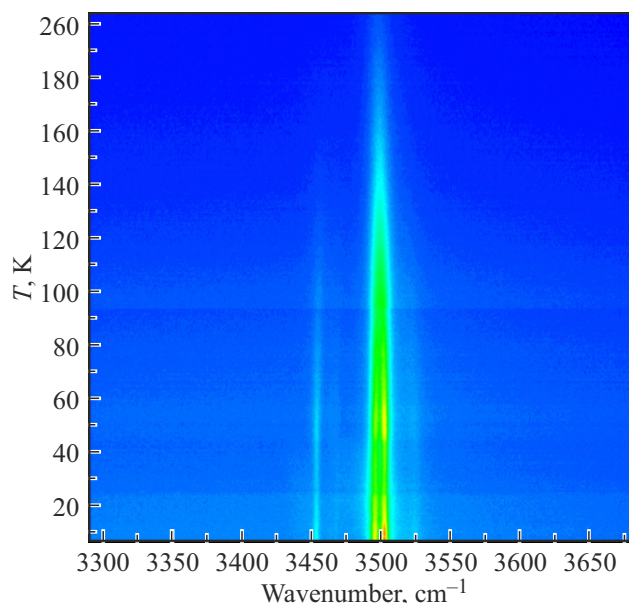


Рис. 5. Карта интенсивности КР  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  комплекса  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  при разных температурах.

(рис. 6). В спектрах КР в высокотемпературной фазе мода  $\nu_1$  ( $619 \text{ cm}^{-1}$ ) соответствует симметрии  $A_{1g}$ , а мода  $\nu_5$  ( $334 \text{ cm}^{-1}$ ) —  $F_{2g}$ , относящиеся к колебаниям октаэдра  $[\text{GeF}_6]^{2-}$ . При понижении температуры (рис. 6) в низкочастотной области  $50\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается появление слабых линий.

В низкотемпературной фазе спектральный контур, соответствующий тройной вырожденной моде  $\delta(\text{GeF}_6)$

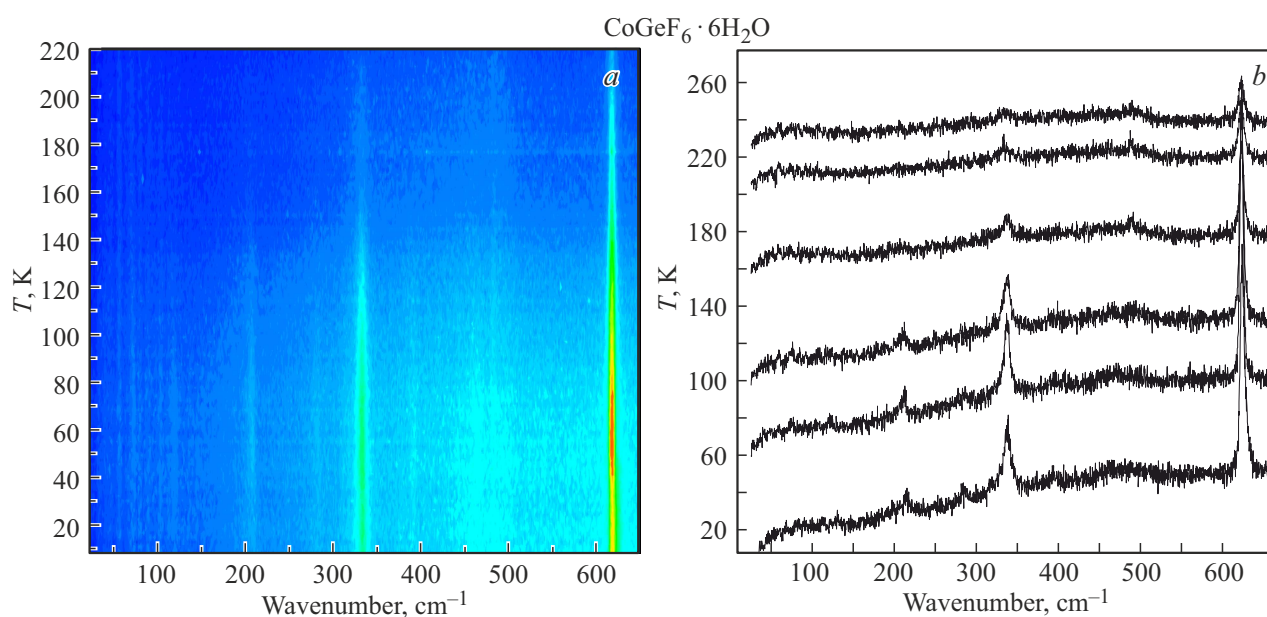


Рис. 6. Карта интенсивности КР и спектры КР  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области колебаний октаэдра  $[\text{GeF}_6]^{2-}$  при разных температурах.

$\nu_5$  ( $334 \text{ cm}^{-1}$ ), не претерпевает изменений (рис. 6), так же, как и мода  $\nu_1$  ( $619 \text{ cm}^{-1}$ ). Мода, соответствующая валентному колебанию молекулы воды, распадается на дублет ниже 100 К (рис. 7).

При проведении температурных измерений мы наблюдали ситуацию, подобную  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а именно, образование микрокристаллов различной окраски при воздействии лазерного излучения и вакуума (рис. 8).

Поскольку в кристалле  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  данное явление объяснялось изменением валентного состояния ионов  $\text{Co}$  и  $\text{Ti}$ , то следует полагать, что в кристалле  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в отличие от  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  данный эффект может быть связан только и изменением валентного состояния  $\text{Co}$ :  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ . Существует альтернативная возможность, заключающаяся в том, что при испарении воды происходит радикальная структурная перестройка, сопровождающаяся сильным увеличением кристаллического поля на ионе  $\text{Co}^{2+}$ . В кристалле  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  основное состояние иона  $\text{Co}^{2+}$  имеет спин  $3/2$ , тогда как в сильном кристаллическом поле основным состоянием может стать состояние со спином  $1/2$ , для которого характерно поглощение в красной области, приводящее к сиреневому цвету микрокристалла.

В данном соединении реализуется структурный фазовый переход ниже 100 К, обусловленный изменениями связей  $\text{O-H} \cdots \text{F}$ , в то время как октаэдр  $[\text{GeF}_6]^{2-}$  остается упорядоченным, о чем свидетельствует тот факт, что ширины мод, соответствующих колебаниям  $[\text{GeF}_6]^{2-}$ , практически не зависят от температуры, в то время как ширины мод, соответствующих колебаниям  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ , уменьшаются при охлаждении.

На рис. 9 приведены спектры люминесценции (в правой части графика) и спектры возбуждения

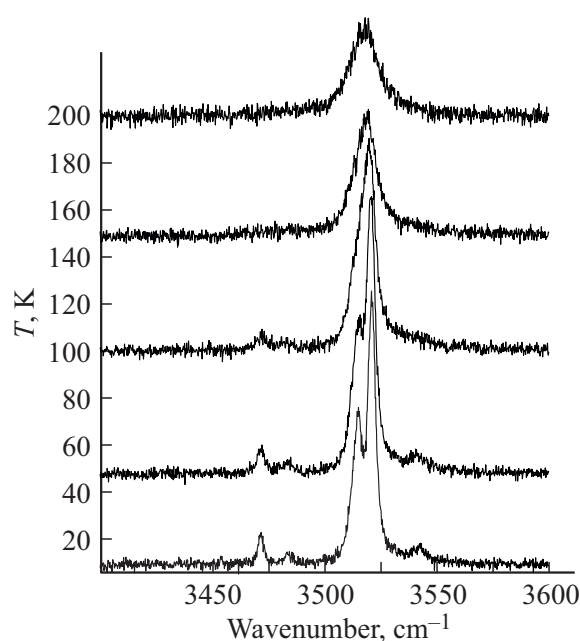


Рис. 7. Спектры КР  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в области валентных колебаний  $\text{H}_2\text{O}$  октаэдра  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  при разных температурах.

люминесценции (в левой части графика) для кристаллов  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ . Спектры люминесценции кристаллов  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  практически идентичны, и форма обоих спектров объясняется вкладом стоксовых и антистоксовых компонент электрон-фононного перехода из состояния  ${}^2\text{E}$  иона  $\text{Mn}^{4+}$ . Частоты колебаний октаэдра  $[\text{MnF}_6]^{2-}$ , опреде-

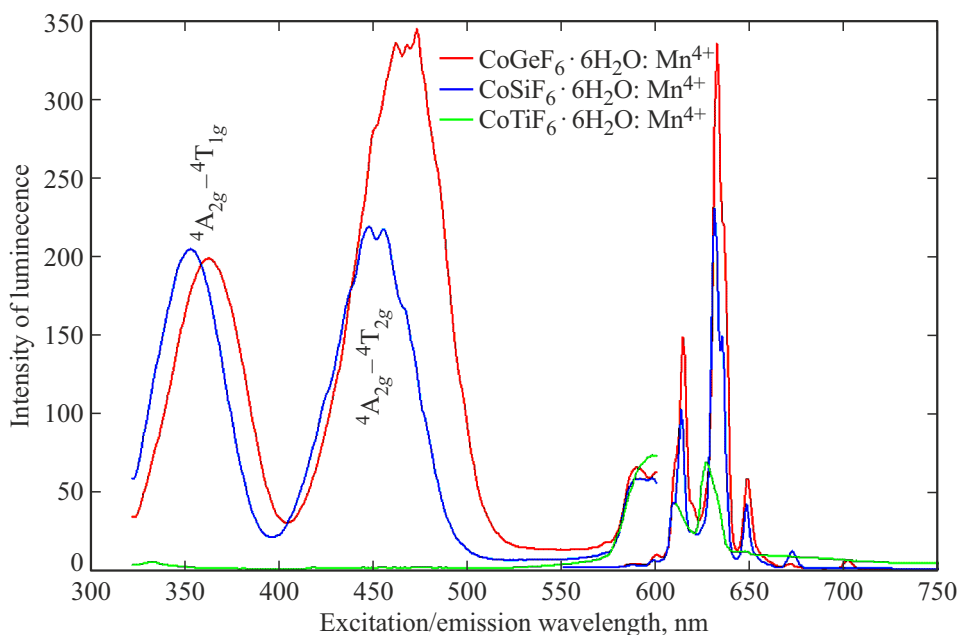


**Рис. 8.** Фотография монокристалла  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  после длительного воздействия лазерного излучения в вакуумной камере.

ляющие структуру спектра люминесценции, в обоих решетках почти одинаковы. Спектры возбуждения люминесценции в обоих кристаллах также имеют сходную структуру и состоят из двух полос, соответствующих переходам четырехвалентного иона марганца  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$  и  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$ . Форма и положение полос возбуждения в гидратированном фториде кобальта-германия и гидратированном фториде кобальта-кремния довольно похожи друг на друга. Однако в решетке  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , где ионы марганца замещают ионы кремния, наблюдается сдвиг полос возбуждения в коротковолновую сторону

по сравнению с решеткой  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , сопровождающийся сильным изменением соотношения полос в сторону уравнивания их амплитуд. Таким образом, в кристалле  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  сила кристаллического поля либо соотношение параметра кристаллического поля к параметру Рака в несколько больше, чем в  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ . У кристалла  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  имеется люминесценция в области 625 nm от иона марганца, однако ее форма радикально отлична от формы спектра люминесценции двух других кристаллов, также как и спектр ее возбуждения, не содержащий характерных для четырехвалентного марганца полос, связанных с переходами  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$  и  ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$ . Полоса возбуждения сдвигается в красную область спектра ( $\sim 600$  nm), что может быть связано с переходом  ${}^4A_2 - {}^2T_1$ , слабо выраженном в случае  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  [19]. Следует отметить, что положение люминесцирующего уровня  ${}^2E$  как и уровня  ${}^2T_1$  иона  $\text{Mn}^{4+}$  согласно диаграмме Танабе-Сугано, слабо зависит от кристаллического поля, в то время как положение уровней  ${}^4T$  через которые осуществляется возбуждение, сильно зависит от кристаллического поля. Поэтому наличие люминесценции в красной области и отсутствие выраженных полос поглощения в синей и ультрафиолетовой областях (рис. 9) не противоречит диаграмме Танабе-Сугано для иона  $\text{Mn}^{4+}$ .

Как мы видим из спектров возбуждения, наилучшее согласие полосы поглощения с наиболее выгодной полосой генерации светодиодов имеет место в случае  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$ , но и в случае  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  возбуждение в синей области спектра является достаточно эффективным. Спектр излучения люминофоров лежит в красной области спектра, а квантовая эффектив-



**Рис. 9.** Спектры люминесценции (справа) и спектры возбуждения люминесценции (слева) кристаллов  $\text{CoMF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  ( $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ), измеренные в 90-градусной геометрии.

ность люминесценции в случае  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  максимизируется при возбуждении на 357 nm и составляет 5% при достаточно высокой концентрации марганца 5.5%. В люминофоре  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  квантовая эффективность составляет 3%, что следует приписать безызлучательной релаксации оптического возбуждения в системе уровней иона кобальта в кристалле  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с кристаллом  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4. Заключение

Синтез люминофоров на основе гидратированных фторидометаллатов кобальта(II) и исследование их спектральных свойств показали, что концентрационное тушение в люминофорах  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  является достаточно умеренным. Оптимальная концентрация активатора в  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Mn}^{4+}$  составляет 5.5 процента, а квантовая эффективность при возбуждении на 357 nm — 5%.

В ряду исследуемых кристаллов  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  реализуются переходы, зависящие от выбора  $M(\text{IV})$ . В  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  структурные переходы сопровождаются взаимосвязанной перестройкой как анионной, так и катионной подструктур. В  $\text{CoTiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  перестройка водородных связей приводит к изменению в анионной подструктуре. В кристалле  $\text{CoGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  анионная подструктура остается неизменной, а изменения связаны с перестройкой в системе водородных связей  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ .

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках исследовательского проекта № 23-22-10037.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] G.B. Nair, H.C. Swart, S.J. Dhoble. *Progr. Mater. Sci.* **109**, 100622 (2020).
- [2] S. Adachi. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9**, 016001 (2020).
- [3] S. Adachi. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10**, 026002 (2021).
- [4] S. Adachi. *J. Lumin.* **263**, 119993 (2023).
- [5] J. Zhong, D. Chen, X. Wang, L. Chen, H. Yu, Z. Ji, W. Xiang. *J. Alloys Compd.* **662**, 232–239 (2016).
- [6] R. Hoshino, S. Sakurai, T. Nakamura, S. Adachi. *J. Lumin.* **184**, 160–168 (2017).
- [7] M. Kubus, D. Ensling, T. Justel, H.-J. Meyer. *J. Lumin.* **137**, 88 (2013).
- [8] R. Hoshino, S. Adachi. *J. Appl. Phys.* **114**, 213502 (2013).
- [9] R. Hoshino, S. Adachi. *J. Lumin.* **162**, 63 (2015).
- [10] R. Hoshino, S. Adachi. *Opt. Mater.* **48**, 36 (2015).
- [11] Yu.V. Gerasimova, A.S. Aleksandrovsky, N.M. Laptash, A.S. Krylov, M.A. Gerasimov, A.A. Dubrovskiy. *Opt. Mater.* **144**, 114343 (2023).
- [12] H. Lynton, P.-Y. Siew. *Can. J. Chem.* **51**, 227 (1973).
- [13] S. Ray, A. Zalkin, D.H. Templeton. *Acta Cryst.* **29**, 2741 (1973).
- [14] А.А. Удовенко, Е.Б. Меркулов, Д.Х. Шлык, Н.М. Лапташ. *ЖСХ* **65**, 11 (2024).
- [15] B.F. Hoskins, A. Linden. *Austr. J. Chem.* **40**, 565 (1987).
- [16] S.V. Melnikova, N.M. Laptash, E.I. Pogoreltsev. *J. Fluorine Chem.*, **263**, 110048 (2022).
- [17] R.L. Davidovich, T.A. Kaidalova, T.F. Levchishina. *Zh. Strukt. Khim.* **12**, 185 (1971).
- [18] V.V. Korochentsev, N.M. Laptash, *Solid State Sci.* **148**, 107433 (2024).
- [19] T. Senden, R.J.A. van Dijk-Moes, A. Meijerink. *Light: Sci. Appl.* **7**, 8 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская