

With the help of the sensor REDOX, it is possible to measure the reduction rate of the oxidation-reduction potential (ORP) without depressurizing the cultivator in a liquid medium. A scale of dyes (redox indicators) was developed to measure ORP during the growth of cultures of microorganisms in the range from -30 to -420 mV. Based on the analysis of the characteristics of the stereometric distribution of redox zones in a liquid or agarized medium, the optimal dosage, destructive (cavitation) treatment of raw materials and various types of special additives is realized, which significantly increases the level of output biogas of BP.

Keywords: *biogas plant, biogas technology, biomass, energy crops, substrates, additives, biogas, methane, REDOX-sensor*

УДК 536.425; 535.372

СТРУКТУРА І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ЛІТІЙ-ГЕРМАНАТНОЇ СКЛОКЕРАМІКИ $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, ЛЕГОВАНОЇ ІОНАМИ ХРОМУ

С. Г. НЕДІЛЬКО, доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

В. В. БОЙКО, кандидат фізико-математичних наук, доцент

*Національний університет біоресурсів і природокористування
України*

Я. П. РИБАК, інженер

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

М. П. ТРУБІЦИН, доктор фізико-математичних наук, професор

М. Д. ВОЛНЯНСЬКИЙ, доктор фізико-математичних наук, професор

М. М. КОПТЄВ, інженер

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара

E-mail: SGNedilko@gmail.com.ua

Анотація. На основі вихідного аморфного матеріалу: склоскладу $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, виготовлено й досліджено серію зразків у стані склокераміки та полікристалів. Рентгенофазовий аналіз виявив, що у стані склокераміки зразки складаються із нанорозмірних зародків кристалітів тетрагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ та гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, вмонтованих в аморфну матрицю. При переході у полікристалічний стан зародки тетрагерманату літію зникають, натомість, має місце формування мікрокристалів гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Результати люмінесцентних досліджень, легованих іонами хрому матеріалів, в цілому, підтвердили зазначене вище. Так, для склокераміки було виявлено люмінесценцію, яку приписано

випромінювальним переходам в іонах Cr^{3+} , що, в основному, знаходяться в кристалітах тетрагерманату, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, тоді як у полікристалічному стані люмінесценцію Cr^{3+} виявлено як у складі гептагерманату, так і у складі тетрагерманату літію.

Мультифазна структура склокерамічних літій-германатних сполук, легованих хромом, дає змогу створювати на їх основі люмінесцентні перетворювачі фіолетового випромінювання у випромінювання широкого спектру: від зеленого до червоного. Такі матеріали можуть бути використані як тонкоплівкові покриття кремнієвих елементів сонячних батарей для підвищення їх ефективності, або ж моноколірних світлодіодів – для створення на їх основі світлодіодів білого випромінювання.

Ключові слова: скло, кераміка, літій-германат, іон хрому, люмінесценція

Актуальність. На сьогодні питання енергозбереження є однією найважливіших проблем як усього господарства України, енергоємних галузей промисловості, аграрного виробництва тощо, так і технологічного та наукового пошуку. Тривають і посилюються, наприклад, пошуки шляхів підвищення ефективності перетворення сонячного світла в електричний струм, або ж синьо-фіолетового випромінювання світлодіодів у жовто-червоне випромінювання задля створення ефективних джерел «білого» світла. Ці задачі розв'язують, зокрема, шляхом нанесення на поверхню сонячних елементів, або ж світлодіодів, люмінесцентного покриття, в якому фіолетове випромінювання поглинається і перетворюється в жовто-червоне. Цим самим досягається підвищення ефективності перетворення «сонячне світло → електричний струм», або ж зворотного перетворення «електричний струм → біле світло».

У комерційних білих світлодіодах таким покриттям, як правило, є полімерний композит, де наповнювачем є оксидна сполука: ітрій-алюмінієвий гранат, легований іонами церію. На жаль, при експлуатації, з часом та внаслідок нагрівання, має місце механічна деградація полімерної матриці, що призводить до погіршення характеристик та виходу пристрою з ладу. Нині, як перспективні для згаданих цілей, розглядаються покриття на основі оксидних матриць, які, на відміну від полімерних, є стійкими, як у часі, так і до теплових навантажень. Така матриця, має бути недорогою у виготовленні, максимально прозорою та однорідною в діапазоні видимого випромінювання, що зменшить втрати на «паразитні» поглинання та розсіювання.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Описаним вище вимогам може відповідати прозора оксидна кераміка, легована іонами перехідних (ПЕ) або ж рідкісноземельних елементів (РЗЕ), які є активними в люмінесценції компонентами [1]. Недоліком свічення останніх є лінійчатий спектр люмінесценції, унаслідок чого, їх випромінювання, хоча візуально і може сприйматися як «біле», створює сильне шкідливе навантаження на фізіологічну систему людського організму. Тому бажано

мати суцільний спектр випромінювання люмінесцентного покриття, або ж, щонайменше, слід доповнити лінійчатий спектр люмінесцентних іонів суцільним широкосмуговим спектром. У цьому плані, певну перевагу мають іони ПЕ, зокрема, хрому, Cr^{3+} , Cr^{4+} та Cr^{6+} , які, за певних умов, виявляють суцільний, відносно широкий, спектр люмінесценції [2]. Ще одну можливість одержати додаткове широкосмугове випромінювання можна реалізувати шляхом підбору такої керамічної матриці, яка виявляє свою власну широкосмугову люмінесценцію.

Саме таку можливість надають сполуки складних оксидів, як базові компоненти кераміки, одним із елементів яких є молекулярні поліедри типу XO_n ($\text{X} = \text{Zr}, \text{W}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Ge}$ тощо, $n = 4, 6, 8$) [3]. Таким чином, перспективними матеріалами для вирішення питань люмінесцентного перетворення світла є оксидна склокераміка, тобто такий вид кераміки, що формується водночас, як аморфною (скло), так і кристалічними складовими. Ми передбачаємо, що кристалічна складова має виявляти лінійчасту люмінесценцію, тоді як скло має формувати широкосмугове випромінювання.

Мета дослідження – з'ясування можливості реалізації цих передбачень шляхом виготовлення і дослідження люмінесцентних властивостей та структурних характеристик оксидної літій-германатної склокераміки. Результати наших попередніх досліджень уже довели можливість використання подібної кераміки як оптичного матеріалу [4].

Матеріали і методи дослідження. Досліджені зразки було виготовлено методом швидкого закалювання розплавів хімічного складу $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ ($x = 7, 11,5, 18$) між холодними металевими пластинами [5]. Досліджувалися спектрально-люмінесцентні властивості LGO – зразків, як «чистих» – без спеціального легування, так і легованих іонами Cr^{3+} при концентрації останніх 0,008 масових % (зразки далі позначено як $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}/0.008$). Для кожної із згаданих двох серій, описаними вище способами було виготовлено зразки у трьох фазах: скло, склокераміка та полікристал.

Процес кристалізації та фазовий стан матеріалів досліджували раніше за допомогою диференціального термічного аналізу (ДТА) та рентгенівського дифракційного аналізу (РДА) [5]. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) досліджували за допомогою оптичних монохроматорів МДР-23 та ДФС-12. Як джерела збудження люмінесценції використовували лазери із дожинами хвиль випромінювання $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ та 405 нм. Спектри було записано за кімнатної температури зразків.

Результати досліджень та їх обговорення. Кристалічна складова склокераміки може бути сформована двома способами: нагріванням скла від кімнатної температури та витримкою скла певний час за певної сталої температури. Можливі інтервали необхідних температур легко визначаються із даних ДТА (рис. 1).

Із рис. 1 випливає, що при першому нагріванні виготовленого скла за температури $T_g = 785$ К починається процес девітріфікації (розстеклування). При подальшому нагріванні на дериватограмі фіксуються дві особливості для скла стехіометричного складу та три – для нестехіометричного скла. (Пік при

$T_1 = 840$ K відповідає утворенню в аморфній фазі впорядкованих областей зі структурами тетрагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.) Такий матеріал і є склокерамікою. Пік при $T_2=915$ K відповідає кристалізації фази гептагерманата літію: $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, і зникненню фази $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$. Таким чином, далі у складі зразків переважають кристалічні складові: полікристалічний стан зразків. Пік $T_3=1090$ K спостерігається тільки для нестехіометричних зразків ($x > 7$) і його пов'язують із кристалізацією надлишків аморфної фази GeO_2 . (Зразки нестехіометричного складу в цій роботі ми не досліджували.)

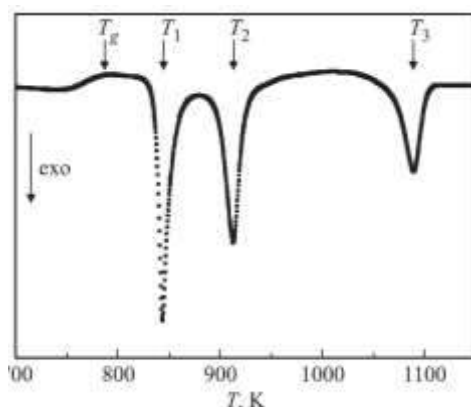


Рис. 1. Дериватограма для літій-германатних стекел $\text{Li}_2\text{O}-x\text{GeO}_2$ [5]

Літій-германатне скло стехіометричного складу, $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$, при короткохвильовому збудженні ($\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ нм) характеризується широкосмуговою люмінесценцією у видимому діапазоні світла з максимумом спектральної обвідної в околі ~ 575 нм ($\sim 2,14$ eV) (рис. 2, крива 1). «На око», ця люмінесценція має світло-зелений колір. При більш довгохвильовому збудженні ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм) інтенсивність випромінювання дещо зростає, а спектральна обвідна зміщується у бік довших довжин хвиль: її максимум знаходиться при ~ 620 нм (2 eV) (рис. 2, крива 2). Аналіз наведених спектрів свідчить, що спектр свідчення є складним: на нашу думку, тут можна виокремити, щонайменше, три складових із положенням їх максимуму поблизу 500, 630 та 720 нм. (Ці положення на рис. 2 показано стрілками.)

Очевидно, що довгохвильове зміщення обвідної зумовлене зміною співвідношення інтенсивності спектральних складових на користь довгохвильових. Як наслідок, свідчення при збудженні $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, «на око», має жовто-помаранчевий колір. Склокерамічна та полікристалічна фази нелегованих LGO матеріалів при застосованих фотозбудженнях не виявили помітної люмінесценції.

На відміну від нелегованих, LGO–зразки, леговані іонами хрому, виявляють помітну люмінесценцію в усіх трьох фазових станах: скло, склокераміка, полікристал (рис. 3). Тут бачимо, що в спектрах свідчення легованих зразків, $\text{LGO: Cr}^{3+}/0.008$, у фазі скла, залишається практично без змін короткохвильовий компонент (500 нм), але ж компонент 630 нм практично зникає ФЛ. Наразі, зростає, компонент 720 нм, який тепер покриває діапазон жовтого, червоного та ближнього інфрачервоного випромінювання: 600–900 нм (рис. 3, крива 1).

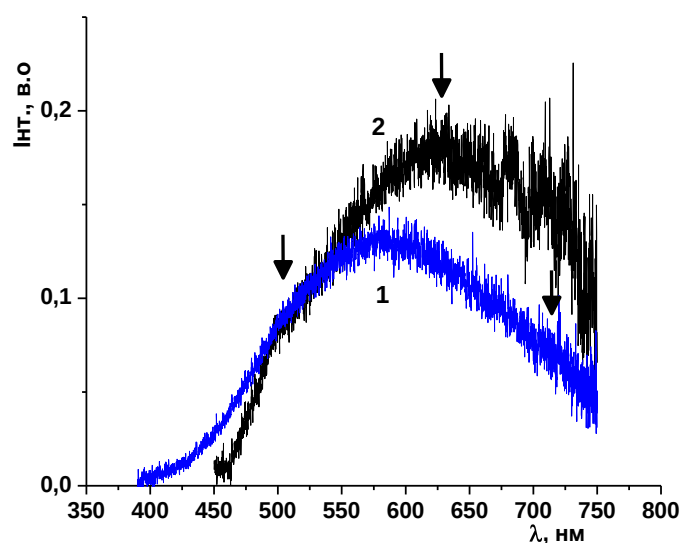


Рис. 2. Спектри люмінесценції скла $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$; $\lambda_{\text{ex}} = 337,1$ (1) і 405 нм (2)

Перехід до стану склокераміки залишає без змін смугу короткохвильової ФЛ, тоді як довгохвильова дуже сильно послаблюється.

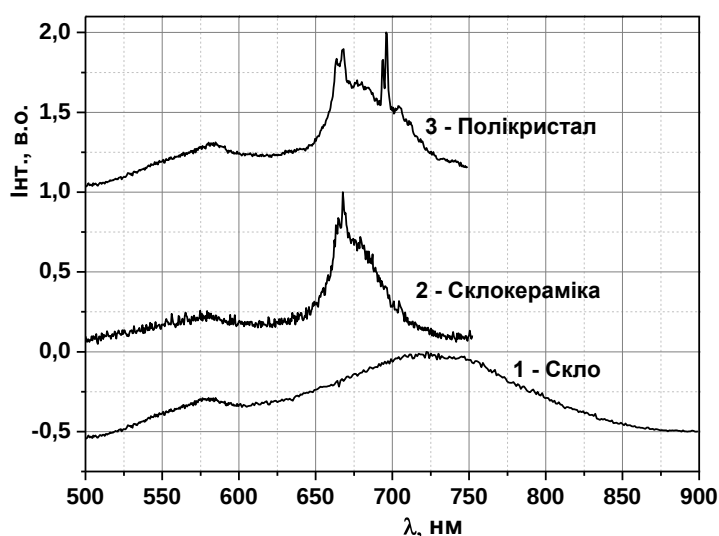


Рис. 3. Спектри люмінесценції зразків $\text{LGO}:\text{Cr}^{3+}/0.008$ у різних фазових станах; $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм

Водночас, у спектрах склокерамічної фази в діапазоні 625–750 нм з'являється доволі інтенсивна смуга червоної ФЛ з напівшириною близько 770 см⁻¹. Поблизу максимуму цієї смуги (675 нм), при 664 і 668 нм, спостерігаються лінії тонкої структури (рис. 3, крива 2).

Спектри полікристалічного зразка є подібними до спектрів легованої склокераміки, однак, на додаток, тут знаходимо ще дві лінії тонкої структури (693,6 та 696,1 нм), що супроводжуються довгохвильовим

крилом із екстремумом при 704 нм (рис. 3). Появу крила підтверджують зростання асиметрії смуги, згаданої вище червоної ФЛ, та її розширення до значення напівширини $\sim 1175 \text{ см}^{-1}$.

Очевидно, що описані люмінесцентні особливості мають узгоджуватися з даними щодо складу та структури досліджених зразків. Дійсно, якщо аналізувати люмінесценцію нелегованих зразків у різних фазових станах, то її слід порівнювати з даними стосовно люмінесценції простих аналогів. Зокрема, так як сітку LGO-скла, в основному, утворено оксидом германію, GeO_2 , то логічним є порівняння отриманих тут результатів із даними щодо люмінесценції аморфних плівок та скла GeO_2 . Для цих матеріалів, при збудженні ближнім УФ та синім світлом спостерігалася ФЛ із широким спектром з максимумом в околі 500–580 нм (2,4 -2,1 eV) [6] та складовими при 410–420 нм (3 eV), 530 нм (2,3 eV) та 650 нм (1,9 eV). Спостережену ФЛ, зазвичай, пов'язують із радіаційними переходами в центрах люмінесценції, утворених дефектами матриці GeO_2 , зокрема, обірваними кисневими зв'язками Ge-O [6]. Без сумніву, в матриці скла LGO подібних дефектів має бути значна кількість, а тому, врахувавши подібність характеристик спостережених нами смуг ФЛ до описаних вище, маємо зробити висновок, що ФЛ LGO у фазі скла зумовлена свіченням його GeO_2 компонента.

Поява у складі LGO-скла домішки іонів хрому, які, як відомо, в оксидах можуть бути у зарядовому стані 3+, 4+, 5+ та 6+, сприяє формуванню додаткових дефектів і зміні співвідношення їх кількості, що й має призводити до деформації спектрів ФЛ порівняно із нелегованим склом. Іони Cr^{3+} можуть заміщувати іони германію, які знаходяться в октаедричному кисневому оточенні. (Октаедри GeO_6 є основними структурними одиницями LGO-скла.) Відомо, що у випадку слабого октаедричного кристалічного поля люмінесценція іонів Cr^{3+} спостерігається як широка смуга в червоно-інфрачервоному діапазоні [2, 7]. Таким чином, зростання такої смуги в спектрах легованої кераміки (рис. 3, крива 1) може бути відображенням саме цієї ситуації.

У склокерамічній фазі, як було зазначено вище, у складі аморфної матриці формуються нанорозмірні кристаліти фаз тетрагерманату $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ і гептагерманату літію $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [5]. Відповідно, появу червоної смуги в спектрах ФЛ склокераміки (рис. 3, крива 2) слід пов'язувати з випромінюванням іонів Cr^{3+} , що заміщують іони германію у їх складі. Зазначене підтверджується спостереженням ліній тонкої структури, які, очевидно, є проявом випромінювальних переходів ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в іонах Cr^{3+} , що знаходяться в кисневих октаедрах решіток $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ та $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ на місці іонів Ge^{4+} . Значна ширина смуги (770 см^{-1}) є наслідком, так званого, неоднорідного оптичного розширення, зумовленого змінами у найближчому оточенні іонів Cr^{3+} від позиції до позиції в кристалічній решітці мікро/нанорозмірних кристалів.

Як було наголошено вище, фази і області зі структурою гептагерманату літію, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, є основною складовою полікристалічного стану зразків LGO. Очевидно, їх наявність і зумовлює прояв в люмінесценції цих зразків додаткових ліній тонкої структури (693,6 та

696,1 нм) та крива, що їх супроводжує (рис. 3, крива 3). Цей висновок впливає з порівняння наведених результатів із подібними даними стосовно люмінесценції кристалів $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, легованих іонами хрому [8].

Висновки і перспективи. Скло-керамічні матеріали на основі літій-германатних сполук є придатними для легування іонами перехідних елементів, зокрема хрому, стан і оптичні властивості яких залежать від фазового стану матеріалу та локальної структури люмінесцентної домішки.

Варіювання вмісту люмінесцентної домішки та співвідношення аморфної і кристалічної фаз є тими чинниками, що дають змогу управляти спектральним складом люмінесценції досліджених матеріалів, а отже, і ефективністю люмінесцентної конверсії фіолетового випромінювання збудження (405 нм) – у широкосмугове випромінювання, що покриває діапазон зелено – жовто – червоного світла: 500–750 нм.

Одержані результати свідчать про перспективність використання сполук сімейства $\text{Li}_2\text{O}-7(\text{GeO}_2)$, як нових оптичних матеріалів, зокрема, як люмінесцентних покриттів для світлодіодів білого випромінювання.

Список літератури

1. Daqin Chen, Weidong Xiang, Xiaojuan Liang, Jiasong Zhong, Hua Yu, Mingye Ding, Hongwei Lu, Zhenguo Ji. Advances in transparent glass–ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. – V. 35. – P. 859–869.
2. M. Gaft, G. Boulon, G. Panczer, Y. Guyot, R. Reisfeld, S. Votyakov, G. Bulka. Unexpected luminescence of Cr^{5+} and Cr^{3+} ions in ZrSiO_4 zircon crystals. *J. of Luminescence*. 2000. – V. 87–89. – P. 1118–1121.
3. S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya. Luminescence spectroscopy and electronic structure of the PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 single crystals. *Optical Materials*. 2014. – V. 36. – P. 1754–1759.
4. Особливості оптичних властивостей літій-германатного скла та склокераміки у видимій області спектра / Л. В. Поперенко, М. П. Трубіцин, С. Г. Неділько [та ін.] // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Фізико-математична серія. – 2015. – № 4. – С. 213–216.
5. Nesterov O. O., Trubitsyn M. P., Volnyanskii D. M. Metastable state of the $\text{Li}_2\text{O}-11.5 \text{ GeO}_2$ glass-ceramics with a high electrical conductivity // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57, No. 4. – P. 683–688.
6. Malashkevich, Yu. Bokshits, O. Chukova, V. Koukhar, S. Nedilko, G. Shevchenko. Influence of gold nanoparticles on luminescence of Eu^{3+} ions sensitized by structural defects in germanate films. *J. Phys. Chem. C*. 2016. – V. 120 (28). – P. 15369–15377.
7. Yu. Hizhnyi, A. Oliynik, O. Gomenyuk, S. Nedilko, P. Nagornyi, R. Boiko, V. Boyko. The electronic structure and optical properties of ABP_2O_7 ($A = \text{Na}, \text{Li}$) double phosphates. *Optical Materials*. 2008. – V. 30. – P. 687–689.
8. S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, R. S. Meltzer, T. N. Vasilevskaya. Fluorescence spectra and homogeneous line widths of Cr^{3+} in glass nucleating ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. *J. of Luminescence*. 2002. – V. 100. – P. 155–161.

References

1. Daqin Chen, Weidong Xiang, Xiaojuan Liang, Jiasong Zhong, Hua Yu, Mingye Ding, Hongwei Lu, Zhenguo Ji (2015). Advances in transparent glass–

ceramic phosphors for white light-emitting diodes – A review. Journal of the European Ceramic Society, 35, 859–869.

2. M. Gaft, G. Boulon, G. Panczer, Y. Guyot, R. Reisfeld, S. Votyakov, G. Bulka. (2000). Unexpected luminescence of Cr^{5+} and Cr^{3+} ions in ZrSiO_4 zircon crystals. J. of Luminescence, 87–89, 1118–1121.

3. S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi, M. Trubitsyn, I. Volnyanskaya. (2014). Luminescence spectroscopy and electronic structure of the PbMoO_4 and Pb_2MoO_5 single crystals. Optical Materials, 36, 1754–1759.

4. Osoblyvosti optychnykh vlastyvostei litii-hermanatnoho sklata sklokeramiky u vydymii oblasti spektra / L. V. Poperenko, M. P. Trubitsyn, B. A. Nedilko [et al.] [Features of optical properties of the lithium germanate glasses and glass-ceramics in the visible]. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Fyzyko – matematychna seriia, 2015, 4, 213–216.

5. Nesterov O. O., Trubitsyn M. P., Volnyanskii D. M. (2015). Metastable state of the Li_2O -11.5 GeO_2 glass-ceramics with a high electrical conductivity. Physics of the Solid State, 57 (4), 683–688.

6. Malashkevich, Yu. Bokshits, O. Chukova, V. Koukhar, S. Nedilko, G. Shevchenko (2016). Influence of gold nanoparticles on luminescence of Eu^{3+} ions sensitized by structural defects in germanate films. J. Phys. Chem. C., 120 (28), 15369–15377.

7. Yu. Hizhnyi, A. Oliynik, O. Gomenyuk, S. Nedilko, P. Nagorny, R. Boiko, V. Boyko (2008). The electronic structure and optical properties of ABP_2O_7 ($\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$) double phosphates. Optical Materials, 30, 687–689.

8. S. P. Feofilov, A. A. Kaplyanskii, A. B. Kulinkin, R. S. Meltzer, T. N. Vasilevskaya (2002). Fluorescence spectra and homogeneous line widths of Cr^{3+} in glass nucleating ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. J. of Luminescence, 100, 155–161.

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛИТИЙ-ГЕРМАНАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$, ЛЕГИРОВАННОЙ ИОНАМИ ХРОМА

**С. Г. Неделько,
В. В. Бойко,
Я. П. Рыбак,
М. П. Трубицын,
М. Д. Волнянский,
М. М. Коптев**

Аннотация. Исследована серия образцов в состоянии стеклокерамики и поликристаллов, изготовленных на базе исходного аморфного материала – стекло состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{GeO}_2$. Рентгенофазовый анализ показал, что в состоянии стеклокерамики образцы состоят из наноразмерных зародышей кристаллитов тетрагерманата лития, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, вмонтированных в аморфную матрицу. При переходе в поликристаллическое состояние зародыши тетрагерманата исчезают, а взамен имеет место формирование микросталлов гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$.

Результаты люминесцентных исследований, легированных ионами хромоматериалов, в целом, подтвердили указанное выше. Так, для

стеклокерамики была найдена люминесценция, которую приписали излучательным переходам в ионах Cr^{3+} , что, в основном, находятся в кристаллитах тетрагерманата $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, тогда как для поликристаллического состояния люминесценция Cr^{3+} была выявлена как в составе гептагерманата, так и в составе тетрагерманата лития.

Мультифазная структура стеклокерамических литий-германатных соединений, легированных хромом, позволяет создать на их основе люминесцентные преобразователи фиолетового излучения в излучение широкого спектра: от зеленого до красного. Такие материалы могут быть использованы как тонкопленочные покрытия кремниевых элементов солнечных батарей – для повышения их эффективности, или же как покрытия моноцветных светодиодов – для создания на их основе светодиодов белого излучения.

Ключевые слова: стекло, керамика, литий-германат, ион хрома, люминесценция

STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF THE $\text{Li}_2\text{Ox7GeO}_2$ LITHIUM-GERMANATE GLASS-CERAMICS DOPED WITH CHROMIUM IONS

S. Nedilko,
V. Boyko,
Ya. Rybak,
M. Trubitsyn,
M. Volnyanskii,
M. Koptev

Abstract. The set of the samples in glass ceramics and polycrystalline states were made using amorphous $\text{Li}_2\text{O}-7\text{GeO}_2$ glass (LGO) as starting material and then they were studied using luminescence spectroscopy procedure. The X-ray diffraction analysis had revealed that the glass-ceramics state samples are built by the grains of the lithium tetragermanate, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, micro/ nanocrystals incorporated into amorphous germanium oxide, GeO_2 , matrix. When the transition to polycrystalline state occurs the tetragermanate phase crystals vanishes, while heptagermanate crystals, $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ are formed.

The results of luminescent study of the doped with chromium ions materials had confirmed in the whole mentioned above. In fact, luminescence propertied to radiation transitions in Cr^{3+} ions placed mainly in tetragermanat, $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, was found for glass-ceramics state, while such luminescence propertied both to heptagermanate and tetragermanat was found for polycrystalline state.

It was shown that just multiphase structure of the chromium doped lithium germanate compounds promotes designing luminescent transformers of violet radiation to the broad band green-red radiation. The studied material scan be used as luminescent thin film covers aimed to menhance effectiveness of the silicon solar cells, or to design white light emitting diodes.

Keywords: glass, ceramics, lithium-germanate, chromium ions, luminescence