

УДК 54.057174:65'21'22

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $R_2O_2S:Ln^{3+}$  ( $R = Gd, Y$ ;  $Ln = Eu, Tb$ )**© 2022 г. Е. И. Сальникова<sup>1, 2, \*</sup>, Ю. Г. Денисенко<sup>3</sup>, О. В. Андреев<sup>1, 4</sup><sup>1</sup>Тюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003 Россия<sup>2</sup>Государственный аграрный университет Северного Зауралья, ул. Республики, 7, Тюмень, 625003 Россия<sup>3</sup>Тюменский индустриальный университет, ул. Володарского, 38, Тюмень, 625000 Россия<sup>4</sup>Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620137 Россия

\*e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2021 г.

После доработки 16.02.2022 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Методом водородного восстановления сульфата  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$  с последующим сульфидированием продуктов реакции получен твердый раствор  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$  (гексагональная сингония, пр. гр.  $P3m1$ ,  $a = 3.810 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.62 \text{ \AA}$ ,  $V = 83.269 \text{ \AA}^3$ ). При обработке в потоке  $H_2S$  сульфатов гадолиния и тербия, полученных при совместном гидролизе в водно-этанольном растворе мочевины, и отожженных в инертной атмосфере  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(SO_4)_3$  и  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3$  образуется  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$  (гексагональная сингония,  $a = 3.852 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.668 \text{ \AA}$ ,  $V = 89.53 \text{ \AA}^3$ ). Проведена фазовая и морфологическая аттестация, выявлено различие формы и размеров частиц в зависимости от метода синтеза. Результаты исследования оптических свойств полученных люминофоров показали эффективную люминесценцию в зеленой области спектра при УФ-возбуждении для всех полученных образцов.

**Ключевые слова:** оксисульфиды, сульфаты, редкоземельные элементы, люминесценция**DOI:** 10.31857/S0002337X22050086**ВВЕДЕНИЕ**

В работах [1–9] рассматриваются синтез и исследование свойств неорганических соединений, имеющих как прикладное, так и фундаментальное значение. В исследованиях [10, 11] изучены люминесцентные свойства материалов на основе  $La_2O_2S:Eu^{3+}$ , выявлено эффективное излучение в желтой и красной областях электромагнитного спектра, продемонстрирована замечательная термочувствительность с точки зрения как интенсивности, так и времени жизни флуоресценции в диапазоне температур 15–60 °С, что делает возможным их применение для флуоресцентного измерения физиологических температур. В соединениях  $La_2O_2S$ , содержащих 1%  $Ln^{3+}$  ( $Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Er$ ), показано уменьшение ширины запрещенной зоны, а также увеличение показателя преломления по сравнению с чистым  $La_2O_2S$  [12]. В работах [13–16] рассмотрены новые методы синтеза допированных оксисульфидов  $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$  и перспектива их использования в качестве новых флуоресцентных зондов для биомаркировки, поскольку длины волн возбуждения и эмиссии расположены внутри “окна прозрачности” биологических

тканей (650–1200 нм). Возможность использования  $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$  и  $La_2O_2S:Eu^{3+}$ , синтезированных реакцией горения, в качестве рентгенолюминофоров рассмотрена в работе [17], а в [18] описан люминофор  $Gd_2O_2S:Tb$  с высокой интенсивностью рентгеновской люминесценции, пригодный для производства усиливающих экранов.

Описаны новые технологии получения полых нановолокон  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ , которые демонстрируют характерное излучение с преобладающим пиком при 628 нм [19, 20]. В [21] получен люминофор белого света, состоящий из  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  и  $ZnO$  в массовом соотношении 70 : 30. Полученный композитный люминофор может быть полезен для применения в белых светодиодах. В УФ-светодиодах включение ионов  $Eu^{3+}$  в красный люминофор позволяет настраивать интенсивность излучения, поэтому  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  можно рекомендовать в качестве красной компоненты для создания светодиодов при комбинировании с синим и зеленым люминофорами для создания белого света, применяемого в общем освещении [22, 23]. При УФ-возбуждении частицы  $Lu_2O_2S:Eu^{3+}$  демонстриру-

ют сильное красное излучение, соответствующее  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -переходу ионов  $Eu^{3+}$ .

Показана зависимость интенсивности эмиссии от формы образцов. Такие соединения с уникальной морфологией и превосходными люминесцентными свойствами могут иметь потенциальное применение в системах отображения, оптоэлектронных устройствах и биосенсорах [24]. В [25] синтезированы и протестированы оксисульфидные/оксисульфатные катализаторы для реакции водно-газовой конверсии. Они показали высокую каталитическую активность в наноразмерных состояниях. В работах [26–30] синтезированы образцы  $La_2O_2S:Yb^{3+}, Er^{3+}$  с высокоэффективным повышающим преобразованием, они могут найти применение в качестве люминесцентных меток нового поколения и оптических датчиков температуры. Авторы [31] предлагают применять соединение  $Y_2O_2S:Eu, Dy$  в качестве твердотельного однокомпонентного люминофора для создания белого света. В работах [32–36] рассмотрены ап-конверсионные свойства соединений  $Y_2O_2S:Yb, Er$  для применения в биомедицине, а также для безопасного и точного измерения температуры. В работе [37] сообщается о системах  $Gd_2O_2S:Yb/Er$  ( $Yb/Ho$ ,  $Yb/Tm$ ) как об очень эффективных альтернативных люминофорах. Частицы обладают сильным магнитным действием, что делает их пригодными в качестве агента МРТ.

В работах [38, 39] получены соединения  $R_2O_2S:Ln^{3+}$ , имеющие эффективную люминесценцию в красной, синей и зеленой областях спектра, что делает их перспективными в качестве люминофоров.

Таким образом, в литературе имеется большое количество работ, описывающих методы синтеза люминофоров и их оптические свойства для разных приложений. В каждой работе описывается определенный метод синтеза, при этом отсутствует сравнение свойств продуктов синтеза.

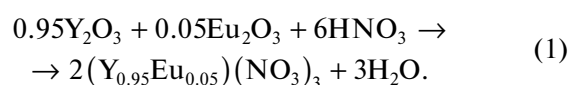
Целью настоящей работы является получение люминофоров  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ,  $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$  из соответствующих сульфатов двумя различными способами; характеристика оптических свойств и морфологии частиц; установление зависимости формы и размеров частиц от метода синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

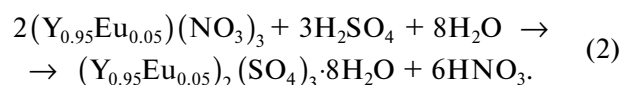
Для синтеза  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$  использовали сульфат  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$ , а для получения  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$  — сульфаты  $Gd_2(SO_4)_3$  и  $Tb_2(SO_4)_3$ .

Все сульфаты получены при воздействии серной кислотой (“х.ч.”, ОАО “Вектон”, Россия) на

нитраты, которые в свою очередь получены из товарных оксидов  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  и  $Tb_4O_7$  (99.999%, ОАО “ТДМ-72”, Россия) при воздействии на них азотной кислотой, (“х.ч.”, ОАО “Вектон”, Россия). Навески оксидов взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Проводили подготовку оксидов к взвешиванию прокаливанием при  $900^\circ C$  в муфельной печи в течение суток для разложения карбонатов и гидроксидов. Отбор кислот проводили с помощью стеклянных пипеток с точностью до 0.1 мл. Навески оксидов в рассчитанных мольных соотношениях (95 : 5) общей массой 5 г растворяли в 12 М  $HNO_3$  до получения прозрачного раствора при постоянном перемешивании. Наблюдала протекание химической реакции



В полученный раствор нитратов добавляли эквивалентный объем 7 М  $H_2SO_4$  с избытком до 7%. Образование кристаллогидратов сульфатов описывается химической реакцией:



Полученный осадок высушивали при  $80-100^\circ C$ , а затем подвергали отжигу на воздухе при  $600^\circ C$  до 24 ч. Образовавшийся спек, представляющий из себя безводный сульфат твердого раствора, растирали до получения порошка с размерами частиц менее 100 мкм. Образец подвергали температурному воздействию водородом при  $600^\circ C$  в течение 3 ч, а затем обрабатывали в потоке  $H_2S$  при  $1000^\circ C$  в течение 4 ч.

Обработка веществ в потоке газообразных реагентов проводилась на установке, состоящей из 2 печей, нагрев которых производили при помощи контроллера и трансформатора. Водород из генератора проходит через слой порошка и восстанавливает серу в сульфат-ионе до  $S^0$ . Температуру химических реакций, протекающих на данном этапе, контролируют с помощью измерительного прибора “Термолюкс”. Для этапа сульфидирования образующийся по реакции  $S + H_2 \rightleftharpoons H_2S$  сероводород пропускают через смесь фаз, что приводит к образованию однофазного образца люминофора при реакции оксида с сероводородом.

Исходными соединениями для получения  $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$  являются сульфаты гадолиния и тербия, получение которых описано ранее.

Содержание ионов  $Tb^{3+}$  составляло 5 мол. %. В качестве реагента применялся карбамид (99%, ОАО “Реактив”, Санкт-Петербург, Россия). Оп-

тимальная концентрация лантаноидов –  $5.69 \times 10^{-3}$  моль/л, концентрация мочевины составляла 0.25 моль/л. Молярное отношение мочевины к  $[\text{Ln}^{3+}]$  44.6. В качестве растворителя использовались деионизированная вода и этанол с содержанием 96 мас. %. Навески  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$  помещали в круглодонную колбу объемом 2 л и растворяли в небольшом объеме деионизированной воды. Затем добавляли мочевины, 400 мл этанола и доливали деионизированную воду до 2 л. Нагревание при  $85^\circ\text{C}$  проводили на масляной бане в течение 120 мин при интенсивном перемешивании. Для отделения частиц от жидкости образовавшуюся смесь центрифугировали в течение 10 мин при 6000 об./мин. Жидкость над осадком сливали, а твердую фазу промывали несколько раз. Твердое вещество сушили в печи при  $80^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, затем проводили отжиг в потоке аргона (99.9999%, “Сибтехнология”, Россия) при нагреве со скоростью  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  от комнатной температуры до  $800^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 2 ч. В результате происходило образование смеси фаз  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ . Однофазный образец твердого раствора получали при обработке в потоке  $\text{H}_2\text{S}$  при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-7 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Для качественного анализа полученных дифрактограмм применяли программный комплекс PDWin 4.0 с базой данных ICDD PDF-2. Электронно-микроскопический анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. Рентгеновский энергодисперсионный анализатор использовался для регистрации рентгеновских лучей при построении спектров элементов на выбранных участках поверхности образца. Погрешность определения содержания элементов составила  $\pm 0.2\%$ .

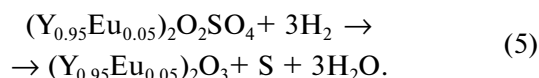
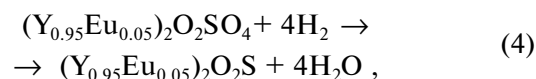
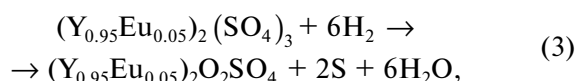
Люминесцентные свойства регистрировали на спектрофлуориметре исследовательского класса Horiba JobinYvon Fluorolog-3, оснащенный двойными монохроматорами каналов возбуждения и излучения и ксеноновой лампой мощностью 450 Вт в качестве источника возбуждения. Для проведения измерений порошки наносили между предметным и покровным стеклами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза твердого раствора  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  использовали сульфат  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{SO}_4)_3$ , полученный в результате воздействия серной кислоты на растворы нитратов иттрия и европия, последующего выпаривания суспензии до сухого остатка при  $80\text{--}100^\circ\text{C}$  и прокаливании его при  $600^\circ\text{C}$  на

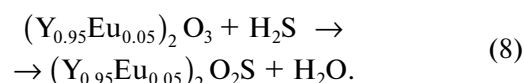
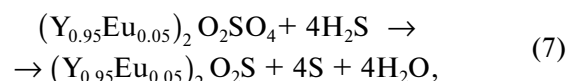
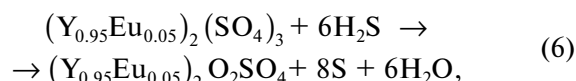
воздухе. По данным рентгенофазового анализа, данное химическое соединение является твердым раствором (рис. 1а), который кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. *Pbcn*,  $a = 12.77 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.28 \text{ \AA}$ ,  $V = 933.51 \text{ \AA}^3$ , Card 70-5315). После обработки образца  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{SO}_4)_3$  в потоке  $\text{H}_2$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 5 ч фиксируются четыре фазы:  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2(\text{SO}_4)_3$  (ромбическая сингония, пр. гр. *Pbcn*,  $a = 12.79 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.19 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.28 \text{ \AA}$ ,  $V = 933.51 \text{ \AA}^3$ , Card 70-5315);  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{SO}_4$  (ромбическая сингония, пр. гр. *I222*,  $a = 4.152 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.999 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.69 \text{ \AA}$ ,  $V = 177.7 \text{ \AA}^3$ , Card 41-685),  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  (гексагональная сингония, пр. гр. *P3m1*,  $a = 3.802 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.931 \text{ \AA}$ ,  $V = 83.269 \text{ \AA}^3$ , Card 24-1424),  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  (моноклинная сингония, пр. гр. *C2/m*,  $a = 13.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.52 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.63 \text{ \AA}$ ,  $V = 337.7 \text{ \AA}^3$ ,  $\beta = 100.21^\circ$ , Card 44-399) (рис. 1б).

Данные рентгенофазового анализа позволяют составить следующие уравнения химических реакций:



При данной температуре обработки возможно наличие фазы оксида иттрия, а также примеси сульфата и оксосульфата, поэтому применена обработка смеси в потоке сероводорода при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Исходя из данных рентгенофазового анализа составлены уравнения химических реакций:



В данном случае  $\text{H}_2\text{S}$  выполняет двойственную функцию: в реакциях (6) и (7) он является восстановителем, а в реакции (8) он замещает один атом кислорода в  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ .

Полученный образец  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  является однофазным твердым раствором замещения (гексагональная сингония пр. гр. *P3m1*,  $a = 3.810 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.62 \text{ \AA}$ ,  $V = 83.269 \text{ \AA}^3$  (Card 24-1424)) (рис. 1в).

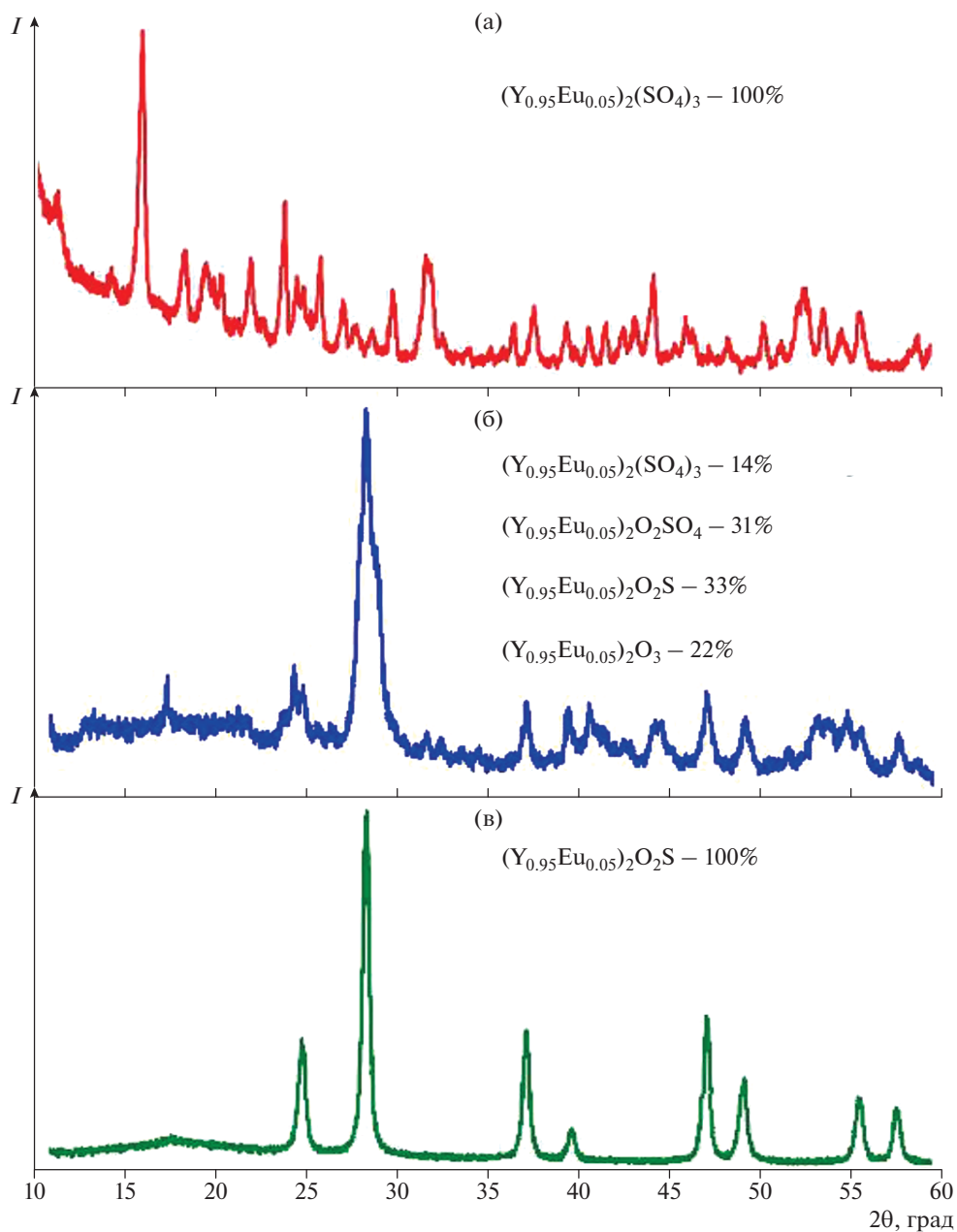


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с разных этапов синтеза твердого раствора  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ .

По данным растровой электронной микроскопии, прокаленный осадок  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2(SO_4)_3$  (рис. 2) состоит из частиц неправильной формы со средними размерами 5–30 мкм. Реакции, приведшие к образованию оксисульфида  $(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2O_2S$ , сопровождаются протеканием диффузионных и окислительно-восстановительных процессов. В результате этих превращений происходит изменение формы и размеров частиц, появляются плоские грани и характерные для гексагональной структуры геометрические очертания (рис. 3).

Спектры возбуждения и люминесценции образца  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$  представлены на рис. 4. Спектр возбуждения  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$  при 544 нм ( $^5D_1-^7F_1$ ) состоит из следующих переходов:  $^7F_0-^5D_4$  (353 нм),  $^7F_0-^5L_7$  (377 нм) и  $^7F_2-^5D_2$  (488 нм). В спектре излучения видны узкие полосы от возбужденных уровней  $^5D_1$  и  $^5D_0$ . Удивительно, но в спектре излучения  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$  преобладает переход  $^5D_1-^7F_1$  (545 нм), тогда как наиболее заметные полосы люминесценции обычно приписываются переходу  $^5D_0-^7F_j$ . Такое поведение ранее со-

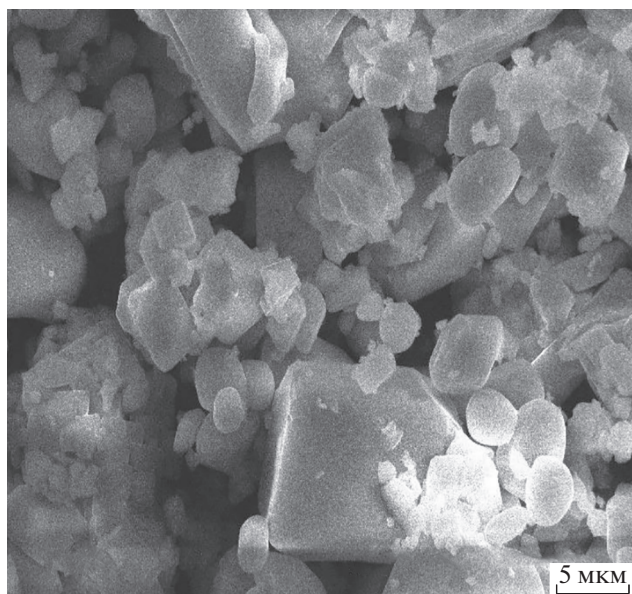


Рис. 2. Микрофотография частиц  $(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2(SO_4)_3$ .

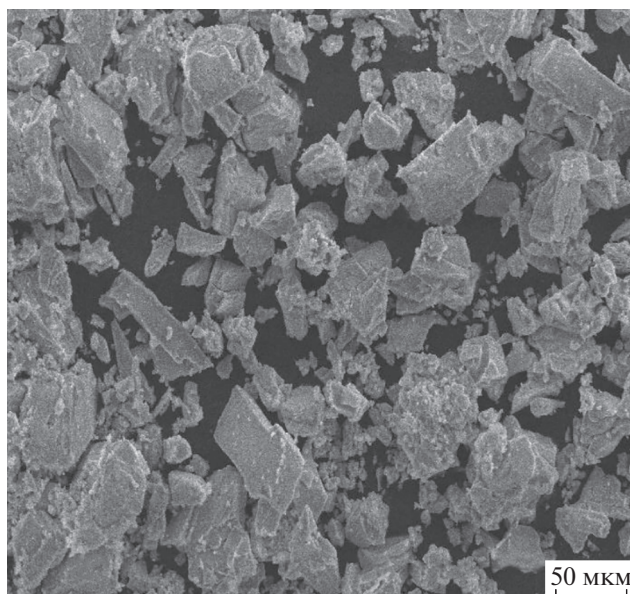


Рис. 3. Микрофотография частиц  $(Y_{0.99}Eu_{0.01})_2O_2S$ .

обшались для объемных люминофоров  $La_2O_2S:Eu^{3+}$  [40, 41].

По результатам рентгенофазового анализа, сульфат гадолиния, предназначенный для роли матрицы в синтезируемом люминофоре, представляет со-

бой химическое соединение с моноклинным типом сингонии (пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 9.00 \text{ \AA}$ ,  $b = 14.569 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.425 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.41^\circ$ ,  $V = 220.47 \text{ \AA}^3$ ) (рис. 5а).

В результате гидролиза сульфатов гадолиния и тербия в присутствии водно-этанольного раство-

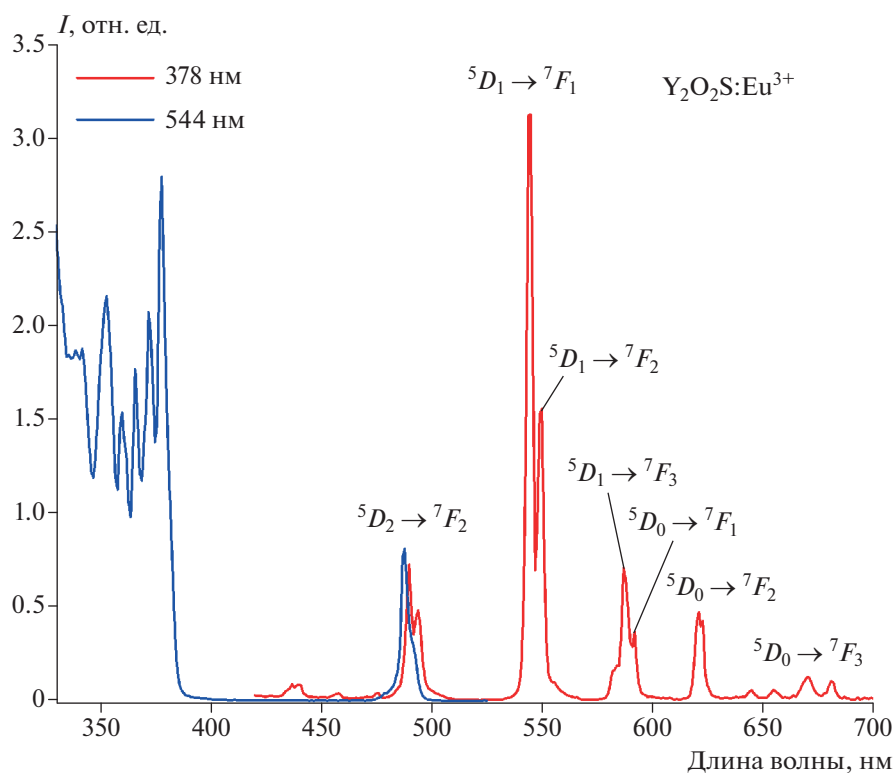


Рис. 4. Спектры возбуждения и излучения  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ .



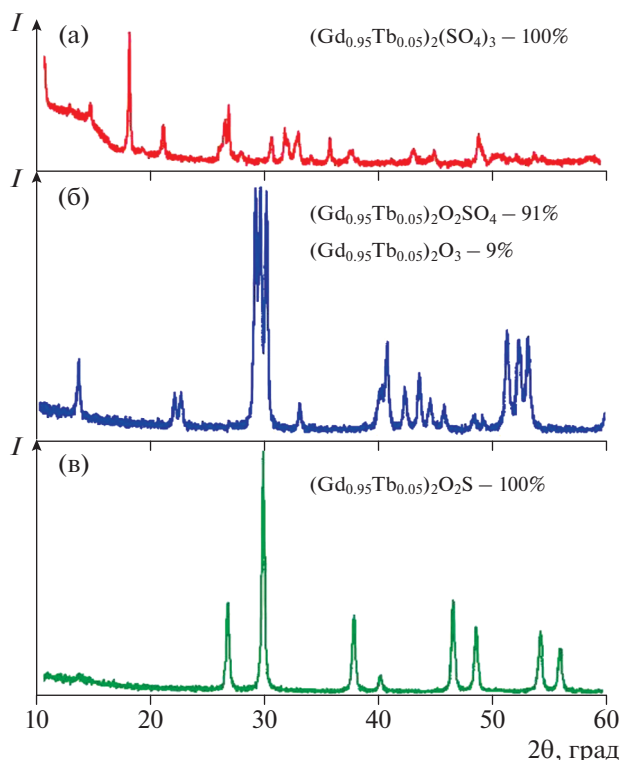


Рис. 5. Дифрактограммы образцов с разных этапов синтеза твердого раствора  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ .

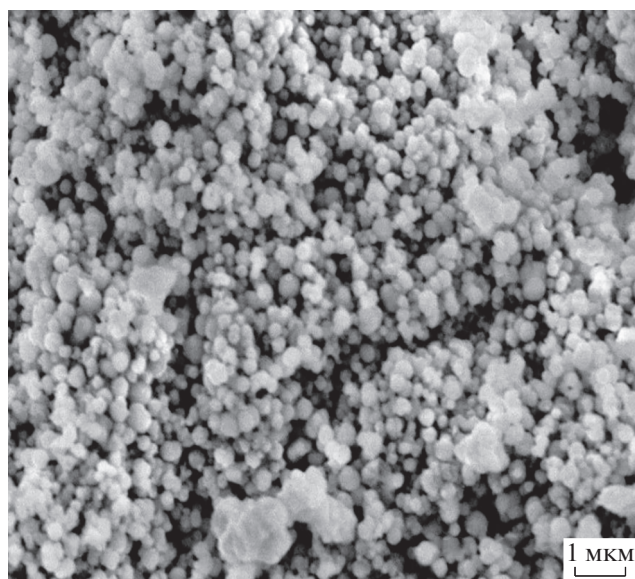
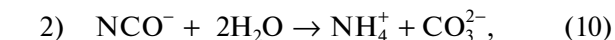
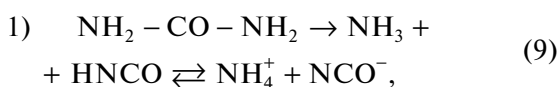


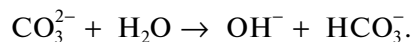
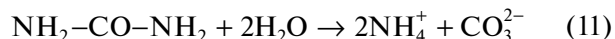
Рис. 6. Микрофотография частиц  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ .

ра мочевины протекают следующие химические превращения:

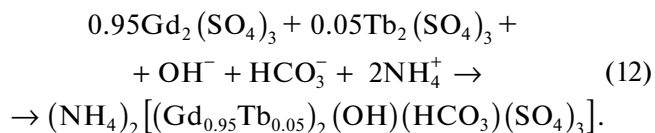
I. Гидролиз мочевины



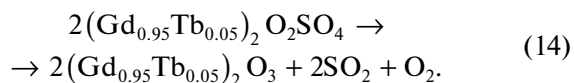
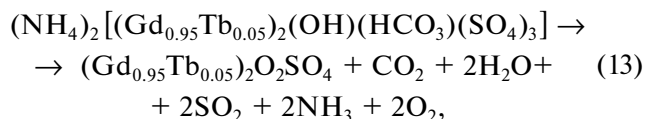
3) суммарное уравнение



II. Образование  $(NH_4)_2[(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(OH)(HCO_3)(SO_4)_3]$

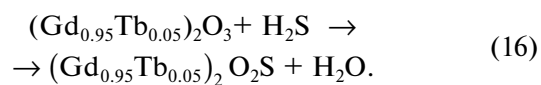
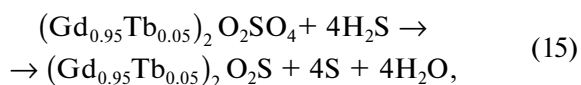


III. Обработка  $(NH_4)_2[(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2(OH)(HCO_3)(SO_4)_3] \times (SO_4)_3$  в потоке аргона при температуре  $800^\circ C$  в течение 2 ч привела к образованию смеси твердых растворов  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2SO_4$  и  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3$  (рис. 5б).



По результатам рентгенофазового анализа,  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2SO_4$  кристаллизуется в ромбической сингонии ( $a = 4.062 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.166 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.872 \text{ \AA}$ ;  $V = 209.58 \text{ \AA}^3$ , Card 29-613);  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_3$  – в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P3m1$ ,  $a = 3.621 \text{ \AA}$ ;  $c = 6.78 \text{ \AA}$ ;  $V = 76.92 \text{ \AA}^3$ , Card 24-430).

В результате воздействия сероводорода в течение 4 ч при  $1000^\circ C$ , по данным рентгенофазового анализа, образуется оксисульфид



Полученный образец  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$ , по данным рентгенофазового анализа, является однофазным твердым раствором и кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр.  $P3m1$ ,  $a = 3.852 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.668 \text{ \AA}$ ,  $V = 89.53 \text{ \AA}^3$ ) (рис. 5в).

По данным растровой электронной микроскопии, частицы  $(Gd_{0.95}Tb_{0.05})_2O_2S$  имеют преимущественно сферическую форму (рис. 6). Составлена гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 7), которая демонстрирует наличие частиц с размерами 150–400 нм, большую часть из кото-

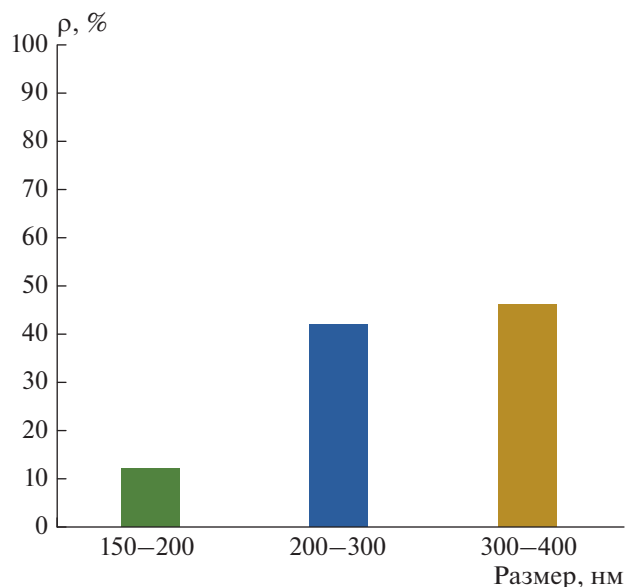


Рис. 7. Гистограмма распределения частиц  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  по размерам.

рых составляют частицы 200–400 нм (около 90%). Сравнительно малые размеры и сходная форма частиц позволят применять полученное соединение для производства люминофоров.

Спектры возбуждения и люминесценции образца  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$  представлены на рис. 8. Спектр излучения при возбуждении  $\lambda = 378$  нм. Это световое возбуждение дает три четко определенных полосы, связанные с излучением электронных переходов  $4f \rightarrow 4f$  иона  $\text{Tb}^{3+}$ . Наиболее ярко выраженный пик люминесценции с центром при 489 нм соответствует переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , при 545 нм –  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ , при 584 нм –  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ , при 623 нм –  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ . Полоса 545 нм является наиболее интенсивной и соответствует зеленому цвету электромагнитного спектра, создаваемого переходом  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы получения люминесцентных материалов на основе твердых растворов оксисульфидов редкоземельных элементов. Преимущество первого метода заключается в осаждении серосодержащего исходного для синтеза люминофоров вещества из гомогенного раствора нитрата и последующем превращении его в желаемый однофазный продукт в восстановительно-сульфидирующей атмосфере. Использование химической гомогенизации позволило добиться рав-

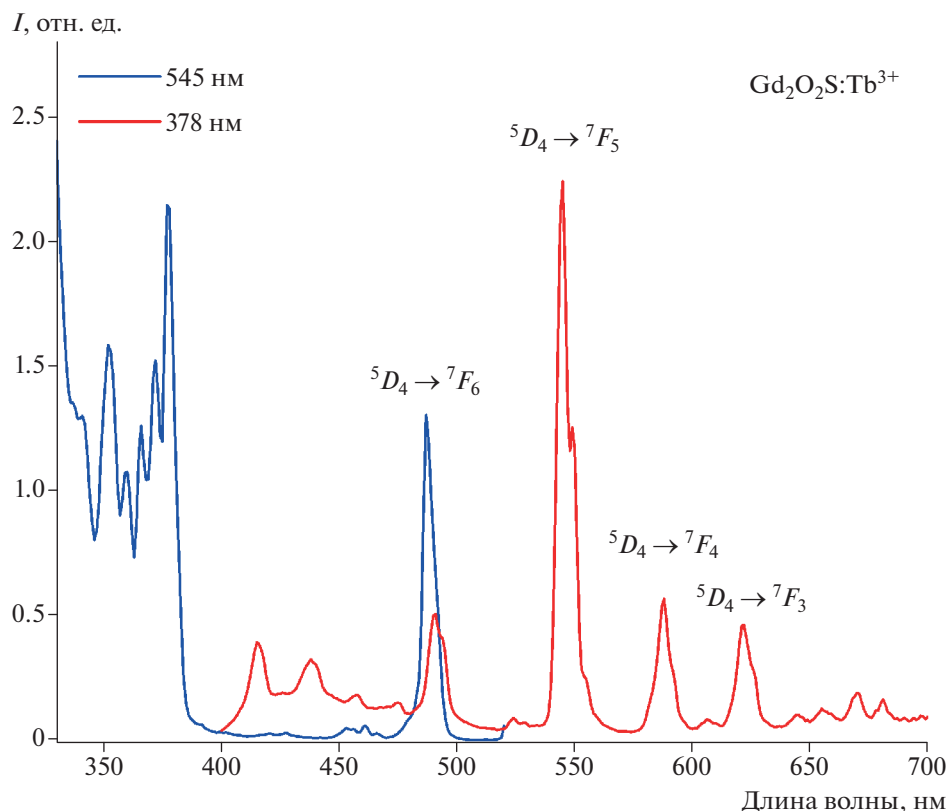


Рис. 8. Спектры возбуждения и излучения  $(\text{Gd}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_2\text{O}_2\text{S}$ .

номерного распределения катионов в структуре. Использование сульфатов в качестве прекурсоров ввиду наличия в структуре серы значительно упрощает процесс получения твердых растворов окси-сульфидов. Все синтезированные образцы являются однофазными.

Синтез по второму методу приводит к образованию сферических частиц небольшого размера, что делает возможным более широкое использование полученных материалов для биозондирования.

Спектры излучения  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  и  $Gd_2O_2S:Tb^{3+}$  имеют эмиссионные линии между 490 и 670 нм, наиболее интенсивные — при 545 нм. Предлагаемый подход открывает новые возможности синтеза люминофоров для сбора и хранения солнечного света, биомаркеров, использования их в качестве сцинтилляторов и компоненты для создания белого света.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Denisenko Yu.G., Khritokhin N.A., Andreev O.V., Basova S.A., Sal'nikova E.I., Polkovnikov A.A.* Thermal Decomposition of Europium Sulfates  $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$  and  $EuSO_4$  // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 255. P. 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.08.020>
2. *Osseni S.A., Denisenko Yu.G., Fatombi J.K., Sal'nikova E.I., Andreev O.V.* Synthesis and Characterization of  $Ln_2O_2SO_4$  ( $Ln = Gd, Ho, Dy$  and  $Lu$ ) Nanoparticles Obtained by Coprecipitation Method and Study of Their Reduction Reaction Under  $H_2$  Flow // *J. Nanostruct. Chem.* 2017. № 7. P. 337–343. <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0243-4>
3. *Denisenko Yu.G., Molokeev M.S., Krylov A.S., Aleksandrovsky A.S., Oreshonkov A.S., Atuchin V.V., Azarapin N.O., Plyushin P.E., Sal'nikova E.I., Andreev O.V.* High-Temperature Oxidation of Europium(II) Sulfide // *J. Indust. Eng. Chem.* 2019. V. 79. P. 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.006>
4. *Denisenko Yu.G., Sedykh A.E., Basova S.A., Atuchin V.V., Molokeev M.S., Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Oreshonkov A.S., Khritokhin N.A., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Müller-Buschbaum K.* Exploration of the Structural, Spectroscopic and Thermal Properties of Double Sulfate Monohydrate  $NaSm(SO_4)_2 \cdot H_2O$  and its Thermal Decomposition Product  $NaSm(SO_4)_2$  // *Adv. Powder Technol.* 2021. V. 32. № 11. P. 3943–3953. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.08.009>
5. *Веселова В.О., Юрлов И.А., Рябочкина П.А., Дудкина Т.Д., Егорышева А.В.* Синтез и люминесцентные свойства нанокристаллических  $(1-x)ZrO_2-xEr_2O_3$  ( $x = 0.015-0.5$ ) твердых растворов // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1298–1303. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090214>
6. *Колесник И.В., Щербakov А.Б., Козлова Т.О., Козлов Д.А., Иванов В.К.* Сравнительный анализ солнцезащитных характеристик нанокристаллического диоксида церия // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 7. С. 872–879. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070120>
7. *Андреев О.В., Денисенко Ю.Г., Сальникова Е.И., Хритохин Н.А., Зырянова К.С.* Особенности взаимодействия сульфатов церия и европия с водородом // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 3. С. 312–317. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16030028>
8. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.* Люминесцентные свойства боратов лантана  $LaBO_3:Eu$  и  $La(BO_2)_3:Eu$ , полученных экстракционно-пиролитическим методом // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 440–449. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21040218>
9. *Лукьяшин К.Е., Ищенко А.В.* Синтез и оптические свойства керамики  $YAG:Ce$  с высокой концентрацией церия // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1099–1107. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080134>
10. *Yu L., Li F., Liu H.* Fabrication and Photoluminescent Characteristics of One-Dimensional  $La_2O_2S:Eu^{3+}$  Nanocrystals // *J. Rare Earths.* 2013. V. 31. № 4. P. 356–359. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60285-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60285-3)
11. *Jiang G., Wei X., Chen Y., Duan C., Yin M., Yang B., Cao W.* Luminescent  $La_2O_2S:Eu^{3+}$  Nanoparticles as Non-Contact Optical Temperature Sensor in Physiological Temperature Range // *Mater. Lett.* 2015. V. 143. P. 98–100. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.057>
12. *Shah K., Ciric A., Murthy K. V.R., Chakrabarty B.S.* Investigation of a New Way of Synthesis for Nano Crystallites of  $La_2O_2S$  &  $1\%Ln^{3+}$  ( $Ln = Pr, Eu, Tb, Dy, Er$ ) Doped  $La_2O_2S$  and Study Their Structural and Optical Properties // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 851. P. 156725. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156725>
13. *Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X.* A Novel Strategy to Synthesize  $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$  Luminescent Nanobelts via Inheriting the Morphology of Precursor // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2014. V. 25. P. 5388–5394. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2317-0>
14. *Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Dujardin Ch., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Leclercq M., Baaziz H., Cussac D., Santran V., Mauricot R.* New Nanoplatfrom Based on  $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$  Core: Synthesis, Characterization and Use for *in vitro* Bio-Labeling // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 18365–18372. <https://doi.org/10.1039/C1JM13542B>
15. *Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Perriat P., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Garcia R., Mayer F., Djannashvili K., Peters J.A., Magdeleine E., Gros-Dagnac H., Celsis P., Mauricot R.* Gadolinium Oxyulfide Nanoparticles as Multimodal Imaging Agents for  $T_2$ -Weighted MR, X-Ray Tomography and Photoluminescence // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 555–564. <https://doi.org/10.1039/C3NR03982J>
16. *Thirumalai J., Chandramohan R., Valanarasu S., Vijayan T.A., Somasundaram R.M., Mahalingam T., Sri-kumar S.R.* Shape-Selective Synthesis and Opto-Electronic Properties of  $Eu^{3+}$ -Doped Gadolinium Oxyulfide Nanostructures // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44.



- P. 3889–3899.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3531-7>
17. Xia T., Cao W.H., Luo X.X., Tian Y. Combustion Synthesis and Spectra Characteristic of  $Gd_2O_3:Tb^{3+}$  and  $La_2O_3:Eu^{3+}$  X-Ray Phosphors // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. № 9. P. 2274–2278.  
<https://doi.org/10.1557/jmr.2005.0301>
  18. Rodionova A.V., Kuular V.I., Minakova T.S., Ustabaev P.Sh., Bakhmetyev V.V. Acid-Base and Luminescent Properties of  $Gd_2O_3:Tb$  Luminescent Phosphors Synthesized in a Reducing Atmosphere // *Key Eng. Mater.* 2020. V. 854. P. 57–63. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.854.57
  19. Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. Fabrication of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Hollow Nanofibers by Sulfurization of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Hollow Nanofibers // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2015. V. 26. P. 677–684.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2449-2>
  20. Guo C., Luan L., Chen C., Huang D., Su Q. Preparation of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphors by a Novel Decomposition Method // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. № 4–5. P. 600–602.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.016>
  21. Sundararannan B., Kottaisamy M. Synthesis and Characterization of Near UV Excitable  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Entrapped ZnO for White Light Emitting Diode Applications // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 293. P. 121739.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121739>
  22. Cheng B.M., Duan C.K., Tanner P.A. Vacuum Ultraviolet and Visible Spectra of  $Eu^{3+}$  in  $Y_2O_3$  and  $Eu_2O_3$  // *Opt. Mater.* 2009. V. 31. № 6. P. 902–904.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.10.036>
  23. Chou T.W., Mylswamy S., Liu R.S., Chuang S.Z. Eu Substitution and Particle Size Control of  $Y_2O_3$  for the Excitation by UV Light Emitting Diodes // *Solid State Commun.* 2005. V. 136. P. 205–209.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.07.032>
  24. Zhao Q., Zheng Y., Guo N., Jia Y., Qiao H., Lv W., You H. 3D-Hierarchical  $Lu_2O_3:Eu^{3+}$  Micro/Nano-Structures: Controlled Synthesis and Luminescence Properties // *CrystEngComm.* 2012. V. 14. P. 6659–6664.  
<https://doi.org/10.1039/C2CE25631B>
  25. Tan S., Paglieri S.N., Li D. Nano-Scale Sulfur-Tolerant Lanthanide Oxyulfide/Oxyulfate Catalysts for Water-Gas-Shift Reaction in a Novel Reactor Configuration // *Catal. Commun.* 2016. V. 73. P. 16–21.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.007>
  26. Denisenko Yu.G., Sal'nikova E.I., Basova S.A., Molochev M.S., Krylov A.S., Aleksandrovsky A.S., Oreshonkov A.S., Atuchin V.V., Volkova S.S., Khritokhin N.A., Andreev O.V. Synthesis of Samarium Oxyulfate  $Sm_2O_3SO_4$  in the High-Temperature Oxidation Reaction and Its Structural, Thermal and Luminescent Properties // *Molecules.* 2020. V. 25. № 6. P. 1330.  
<https://doi.org/10.3390/molecules25061330>
  27. Denisenko Y.G., Sedykh A.E., Molochev M.S., Oreshonkov A.S., Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Khritokhin N.A., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Müller-Buschbaum K. Crystal and Electronic Structure, Thermochemical and Photophysical Properties of Europium-Silver Sulfate Monohydrate  $AgEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$  // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 294. № 121898.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121898>
  28. Oreshonkov A.S., Roginskii E.M., Shestakov N.P., Gudim I.A., Temerov V.L., Nemtsev I.V., Molochev M.S., Adichtchev S.V., Pugachev A.M., Denisenko Yu.G. Structural, Electronic and Vibrational Properties of  $YAl_3(BO_3)_4$  // *Materials.* 2020. V. 13. P. 545.  
<https://doi.org/10.3390/ma13030545>
  29. Hakmeh N., Chlique Ch., Merdrignac-Conanec O., Fan B., Chevire F., Zhang X., Fan X., Qiao X. Combustion Synthesis and Up-Conversion Luminescence of  $La_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$  Nanophosphors // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 226. P. 255–261.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.015>
  30. Yang Y., Mi C., Yu F., Su X., Guo C., Li G., Zhang J., Liu L., Liu Y., Li X. Optical Thermometry Based on the Up-conversion Fluorescence from  $Yb^{3+}/Er^{3+}$  Codoped  $La_2O_3$  Phosphor // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 7. P. 9875–9880.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.081>
  31. Som S., Mitra P., Kumar V., Kumar V., Terblans J.J., Swart H.C., Sharma S.K. The Energy Transfer Phenomena and Colour Tunability in  $Y_2O_3:Eu^{3+}/Dy^{3+}$  Micro-Fibers for White Emission in Solid State Lighting Applications // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 9860–9871.  
<https://doi.org/10.1039/C4DT00349G>
  32. Андреев П.О., Сальникова Е.И., Андреев О.В., Денисенко Ю.Г., Ковенский И.М. Синтез и спектры апконверсионной люминесценции твердых растворов  $(Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)_2O_3$  // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 2. С. 185–191.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17020026>
  33. Kumar G.A., Pokhrel M., Martinez A., Dennis R.C., Villegas L.L., Sardar D.K. Synthesis and Spectroscopy of Color Tunable  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  Phosphors with Intense Emission // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 513. P. 559–565.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.006>
  34. Wang H., Xing M., Luo X.X., Zhou X., Fu Y., Jiang T., Peng Y., Ma Y., Duan X. Upconversion Emission Colour Modulation of  $Y_2O_3:Yb, Er$  under 1.55  $\mu m$  and 980 nm Excitation // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 587. P. 344–348.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.163>
  35. Lu X., Yang M., Yang L., Ma Q., Dong X., Tian J.  $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$  Nanofibers: Novel Fabrication Technique, Structure and Up-Conversion Luminescent Characteristics // *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.* 2015. V. 26. P. 4078–4084.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-2947-x>
  36. Jiao J., Liu Y., Wang H., Yin X., Xing M., Luo X., Tian Y. Enhancing Upconversion Luminescence and Thermal Sensing Properties of Er/Yb Co-Doped Oxyulfide Core-Shell Nanocrystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 2. P. 985–994.  
<https://doi.org/10.1111/jace.17509>
  37. Ajithkumar G, Yoo B., Goral D.E., Hornsby P.J., Lin A.-L., Ladiwala U., Dravid V.P., Dhiraj K., Sardar D.K. Multimodal Bioimaging Using a Rare Earth Doped  $Gd_2O_3:Yb/Er$  Phosphor with Upconversion Luminescence and Magnetic Resonance Properties // *J. Mater. Chem. B.* 2013. V. 1. P. 1561–1572.  
<https://doi.org/10.1039/C3TB00551H>

38. *Sal'nikova E.I., Denisenko Yu. G., Kolesnikov I.E., Lahderanta E., Andreev O.V., Azarapin N.O., Basova S.A., Gubin A.A., Oreshonkov A.S.* Synthesis and Luminescent Properties of  $(RE_{0.95}Ln_{0.05})_2O_2S$  (RE = La, Y; Ln = Ho, Tm) // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 293. P. 121753.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121753>
39. *Sal'nikova E.I., Denisenko Yu.G., Aleksandrovsky A.S., Kolesnikov, I.E., Lahderanta E., Andreev P.O., Azarapin N.O., Andreev O.V., Basova S.A., Matigorov A.V.* Synthesis and Optical Properties  $RE_2O_2S:Ln$  (RE = La, Y; Ln = Ce, Eu, Dy, Er) // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 279. № 120964.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120964>
40. *Dai Q., Song H., Wang M., Bai X., Dong B., Qin R., Qu X., Zhang H.* Size and Concentration Effects on the Photoluminescence of  $La_2O_2S:Eu^{3+}$  Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. № 49. P. 19399–19404.  
<https://doi.org/10.1021/jp808343f>
41. *Krauss R.H., Hellier R.G., McDaniel J.C.* Surface Temperature Imaging Below 300 K Using  $La_2O_2S:Eu$  // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. № 18. P. 3901–3904.  
<https://doi.org/10.1364/AO.33.003901>