

Nowe luminofory ceramiczne na bazie niskofononowych oliwinów germanianowych

Streszczenie. W pracy opisano nowe luminofory ceramiczne na bazie oliwinów germanianowych. Przeprowadzono charakterystykę strukturalną oraz optyczną związków $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$) ze szczególnym uwzględnieniem widm emisji i diagramu chromatyczności CIE. Badania wykazały, że związki $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ o strukturze oliwinu emitują światło w zakresie czerwonym (Pr^{3+}), zielonym (Ho^{3+}) i niebieskim (Tm^{3+}). Wyniki eksperymentalne sugerują możliwość zastosowania materiałów ceramicznych $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ jako emiterów światła widzialnego.

Abstract. In this work, new ceramic phosphors based on germanate olivines are described. Structural and optical characterization of compounds $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$) was carried out, with a special regards to emission spectra and chromaticity diagram CIE. The studies shown that $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ compounds with olivine structure emit red (Pr^{3+}), green (Ho^{3+}) and blue (Tm^{3+}) light. The experimental results suggest that ceramic materials $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ can be used as an emitters of visible light. (**New ceramic phosphors based on low-phonon germanate olivines**).

Słowa kluczowe: luminofory ceramiczne, jony lantanowców, właściwości optyczne, emisja w zakresie widzialnym.

Keywords: ceramic phosphors, lanthanide ions, optical properties, visible emission.

Wstęp

Luminofory oparte na związkach nieorganicznych są bardzo dobrym kandydatem do różnorodnych zastosowań optycznych [1]. Do interesujących luminoforów na bazie związków nieorganicznych należą także oliwiny. Najbardziej znane są oliwiny krzemianowe. Ciekawe właściwości emisyjne wykazują związki $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ o strukturze oliwinu, które mogą być wykorzystane do wyświetlaczy stało-kryształicznych [2]. W przeciwieństwie do oliwinów krzemianowych, ich germanianowe odpowiedniki są jednak słabo poznane i opisane w literaturze.

Na szczególną uwagę zasługują oliwiny o ogólnym wzorze $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ (gdzie $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Y}$) należące do nowoczesnej grupy związków testowanych pod kątem właściwości dielektrycznych [3-6]. Mając na uwadze urządzenia elektroniczne wymagane są materiały o niskiej stratości dielektrycznej oraz odpowiedniej charakterystyce optycznej. Oliwiny germanianowe wpisują się doskonale w nurt prowadzonych obecnie badań z uwagi na szybki rozwój branży elektronicznej wraz z nadejściem ery internetu 5G-IoT (*ang.* Internet of Things) oraz nowoczesnej technologii komunikacji bezprzewodowej. Doskonałe właściwości dielektryczne posiadają również oliwiny germanianowe $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$, które krystalizują do fazy rombowej lub fazy jednoskośnej. W tych układach może wystąpić odwracalna przemiana fazowa: faza jednoskośna (niskotemperaturowa) \leftrightarrow faza rombowa (wysokotemperaturowa), co potwierdzono przy użyciu metody DSC [7].

Dalsze badania wskazują, że materiały ceramiczne $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ domieszkowane jonami metali przejściowych są również interesujące z optycznego punktu widzenia. Właściwości emisyjne oliwinów germanianowych znane z literatury ograniczyły się jedynie do zakresu widzialnego. Oliwiny aktywowane jonami metali przejściowych (Mn^{2+}) wykazują emisję światła zielonego [8]. Nie ma żadnych doniesień o próbach otrzymania oliwinów germanianowych $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$ zawierających jony lantanowców, które emitują promieniowanie niezależnie od zakresu spektralnego.

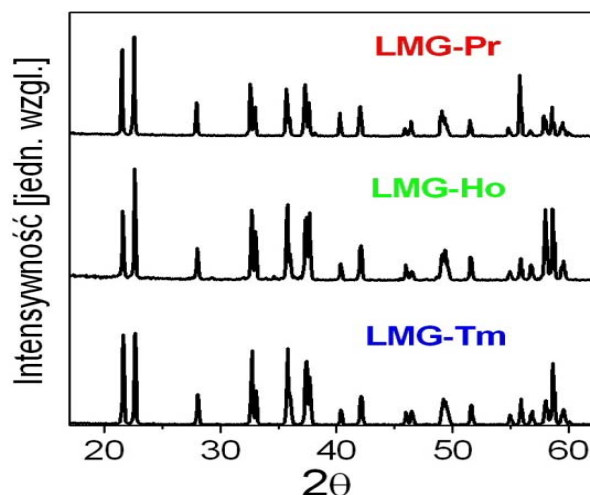
Opisane w literaturze luminofory ceramiczne z jonami lantanowców zyskały duże znaczenie w optoelektronice nieorganicznej. Wśród badanych układów były luminofory zawierające jony praeodymu, holmu i tulu. Wykazano, że materiały ceramiczne domieszkowane jonami Pr^{3+} [9-14], Ho^{3+} [15-17] i Tm^{3+} [18-22] emitują odpowiednio światło czerwone, zielone i niebieskie. Mogą być z powodzeniem wykorzystane jako luminofory nieorganiczne.

Do tej problematyki nawiązuje również niniejsza praca. Przedmiotem badań były nowe luminofory ceramiczne na bazie niskofononowych oliwinów germanianowych $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (gdzie $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$), oznaczone jako LMG-Pr, LMG-Ho i LMG-Tm. Oliwiny otrzymano metodą reakcji chemicznej w fazie stałej. Metody pomiarowe, warunki eksperymentalne syntezy germanianowych materiałów ceramicznych oraz ich wybrane właściwości termiczne, strukturalne i optyczne z zastosowaniem różnorodnych technik badawczych przedstawiono w naszej wcześniejszej pracy [23].

W prezentowanej pracy omówiono w szczególności właściwości emisyjne jonów lantanowców w germanianowej matrycy ceramicznej LMG. Skoncentrowano się na analizie widm wzbudzenia i emisji ze szczególnym uwzględnieniem diagramu CIE i obliczonych parametrów chromatyczności dla układów LMG-Ln ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$).

Aspekty strukturalne

Rysunek 1 przedstawia dyfraktogramy luminoforów germanianowych LMG-Pr, LMG-Ho i LMG-Tm.

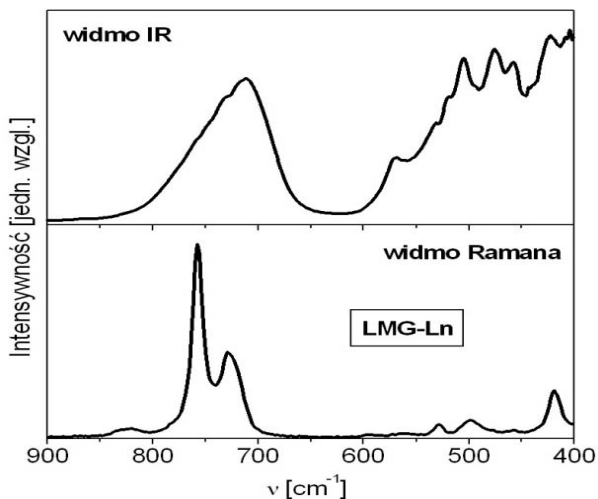


Rys.1. Dyfraktogramy rentgenowskie luminoforów ceramicznych LMG-Ln ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Tm}$)

Szczegółowa rentgenowska analiza fazowa wykazała, że germanianowe materiały ceramiczne $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4:\text{Ln}^{3+}$ należą do związków o strukturze oliwinu. Identyfikacja faz potwierdziła, że wytworzone układy ceramiczne krystalizują

w jednoskośnej sieci krystalicznej z grupą przestrzenną $P2_1/n$. Wąskie linie dyfrakcyjne widoczne na zmierzonych dyfraktogramach dla układów LMG-Pr, LMG-Ho i LMG-Tm są zgodne z teoretycznym dyfraktogramem należącym do jednoskośnego związku Li_2ZnGeO_4 (baza danych ICDD PDF-4 – karta nr 04-015-4929). Związki $Li_2MgGeO_4:Ln^{3+}$ są izostrukuralne w stosunku do wcześniej opisanych związków na bazie Li_2ZnGeO_4 [4]. Dalsza analiza wykazała, że dyfraktogramy rentgenowskie dla LMG-Pr, LMG-Ho oraz LMG-Tm nie różnią się od dyfraktogramu zmierzonego dla niedomieszkowanej matrycy LMG. Żadnej dodatkowej fazy krystalicznej nie zaobserwowano w układach zawierających jony lantanowców. Świadczy to między innymi o tym, że trójwartościowe jony Ln^{3+} ($Ln = Pr, Ho$ lub Tm) skutecznie wbudowały się w sieć krystaliczną oliwinów, zastępując częściowo dwuwartościowe jony Mg^{2+} . Potwierdzają ten fakt wcześniejsze wyniki opublikowane dla podobnych luminoforów $Li_2SrGeO_4:RE^{3+}$, gdzie $RE = Ce/Tb/Dy$ [24], które sugerują, że trójwartościowe jony lantanowców zastępują w sieci krystalicznej dwuwartościowe jony Sr^{2+} , natomiast kompensację ładunku uzyskuje się poprzez wytworzenie defektów w sieci krystalicznej.

Na rysunku 2 przedstawiono widma IR i Ramana badanych luminoforów ceramicznych o strukturze oliwinu. Widma zmierzono w zakresie $400-900\text{ cm}^{-1}$, w którym występują charakterystyczne drgania dla tego układu.



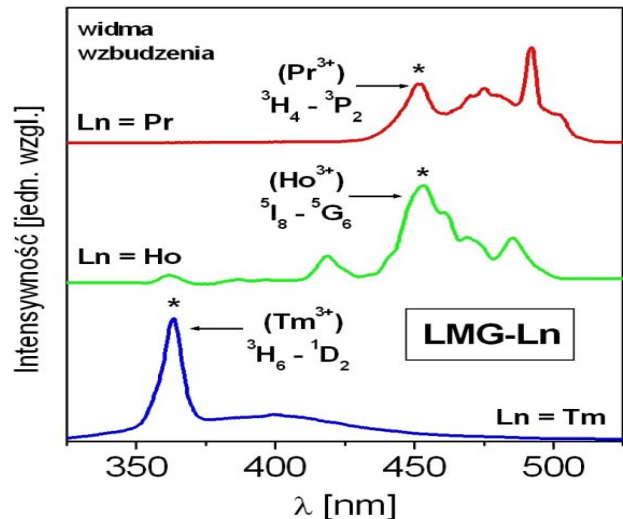
Rys.2. Widma IR i Ramana luminoforów ceramicznych LMG-Ln

Drgania deformacyjne grup GeO_4 są aktywne zarówno w widmach IR jak i widmach Ramana. Większość pasm IR oraz Ramana dla układów germanianowych obserwuje się w zakresie $600-900\text{ cm}^{-1}$ i są one związane z drganiami rozciągającymi w obrębie czworościanów GeO_4 . Pasma odpowiadające symetrycznym drganiom rozciągającym grup GeO_4 znajdują się przy 712 i 731 cm^{-1} (widmo IR) oraz $729, 757, 821\text{ cm}^{-1}$ (widmo Ramana). Jak podaje literatura, można również zaobserwować pasma położone w zakresie $400-600\text{ cm}^{-1}$, które są związane z drganiami zginającymi grup GeO_4 . Otrzymane wyniki przy pomocy spektroskopii IR i Ramana są zgodne z danymi, które uzyskano wcześniej dla podobnych układów germanianowych [25-28].

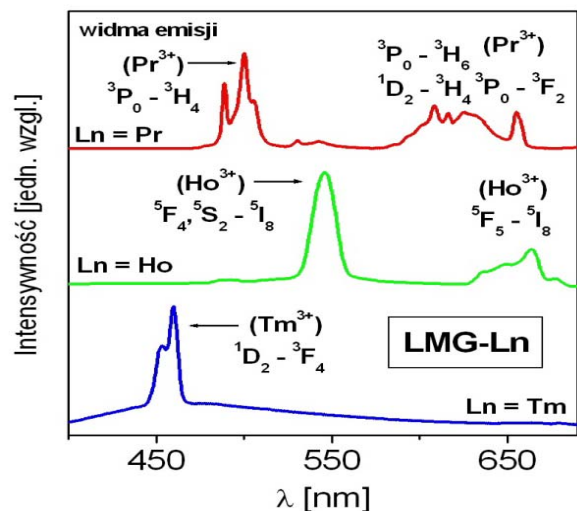
Aspekty optyczne

Rysunek 3 przedstawia widma wzbudzenia luminoforów germanianowych LMG-Ln (gdzie $Ln = Pr, Ho, Tm$). Widma zmierzono przy monitorowaniu fali emisji: 610 nm (Pr^{3+}), 545 nm (Ho^{3+}) i 650 nm (Tm^{3+}). Szereg pasm widocznych na widmach wzbudzenia odpowiada przejściom ze stanów podstawowych 3H_4 (Pr^{3+}), 5I_8 (Ho^{3+}) i 3H_6 (Tm^{3+}) na wyżej leżące poziomy wzbudzone jony lantanowców. Pasma

oznaczone jako (*) należą do najbardziej intensywnych, dlatego badane materiały ceramiczne LMG-Ln wzbudzano odpowiednio przy długości fali 450 nm (Pr^{3+}), 453 nm (Ho^{3+}) i 365 nm (Tm^{3+}) w celu zarejestrowania widm emisji. Pasma oznaczone jako (*) są związane z następującymi przejściami $^3H_4 - ^3P_2$ (Pr^{3+}), $^5I_8 - ^5G_6$ (Ho^{3+}), $^3H_6 - ^1D_2$ (Tm^{3+}). Rysunek 4 przedstawia widma emisji luminoforów LMG-Ln, które zostały zmierzone w zakresie widzialnym.



Rys.3. Widma wzbudzenia luminoforów ceramicznych LMG-Ln

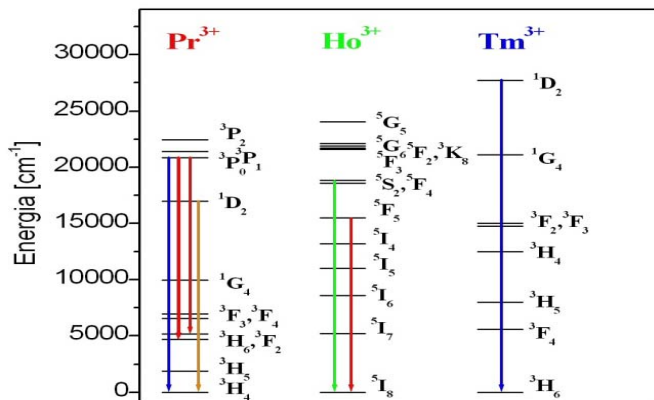


Rys.4. Widma emisji luminoforów ceramicznych LMG-Ln

Na widmach emisji są widoczne pasma odpowiadające przejściom trójwartościowych jonów lantanowców. Pasma luminescencyjne są związane z następującymi przejściami: $^3P_0 - ^3H_4$, $^3P_0 - ^3H_6$, $^1D_2 - ^3H_4$ oraz $^3P_0 - ^3F_2$ jonów Pr^{3+} , $^5F_4, ^5S_2 - ^5I_8$ i $^5F_5 - ^5I_8$ jonów Ho^{3+} oraz $^1D_2 - ^3F_4$ jonów Tm^{3+} . W tym miejscu warto dodać, że pasma emisyjne jonów Pr^{3+} w zakresie światła pomarańczowo-czerwonego nakładają się na siebie i są związane z przejściami, które zachodzą ze stanu 3P_0 oraz niżej leżącego stanu 1D_2 . Aspekty te zostały szczegółowo opisane we wcześniejszych pracach [29, 30]. Przejścia przedstawiono także schematycznie na diagramie poziomów energetycznych jonów lantanowców (Rys. 5).

Szczegółowa analiza widm emisji LMG-Ln wykazała również obecność szerokiego, słabo intensywnego pasma, na którym położone są charakterystyczne wąskie pasma jonów lantanowców. Pasma to jest najbardziej widoczne dla układu LMG-Tm (Rys. 4). Potwierdzają to również wyniki

badania uzyskane z pomiarów widm wzbudzenia (Rys. 3). Szerokie, słabo intensywne pasmo emisji w zakresie światła niebieskiego jest związane z obecnością w składzie LMG magnezu. Podobne rezultaty badań otrzymano wcześniej dla cienkich warstw MgO, gdzie zaobserwowano niebieską luminescencję związaną z występowaniem defektów i luk tlenowych w MgO przypisanych do centrów typu F [31]. Obecność szerokiego pasma luminescencji nakładającego się z wąskimi liniami emisyjnymi lantanowców, szczególnie jonów Tm^{3+} , może również świadczyć o obecności procesu transferu energii wzbudzenia między matrycą ceramiczną LMG a jonami lantanowca.



Rys.5. Schemat energetyczny jonów Pr^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} oraz zachodzące przejścia emisyjne

Przeprowadzono również analizę kinetyki zaniku emisji ze stanów wzbudzonych jonów lantanowców w matrycy ceramicznej LMG. W Tabeli 1 zamieszczono czasy życia stanów wzbudzonych 1D_2 (Pr^{3+}), $^5F_4, ^5S_2$ (Ho^{3+}) i 1D_2 (Tm^{3+}), z których następuje widzialna emisja. Szczególną uwagę zwraca relatywnie długi czas życia stanu 1D_2 jonów Tm^{3+} .

Tabela 1. Czasy życia stanów wzbudzonych jonów lantanowców zmierzone w matrycy ceramicznej LMG-Ln (Ln = Pr, Ho, Tm)

Ln ³⁺	Stan wzbudzony	τ_m [μs]
Pr^{3+}	1D_2	13
Ho^{3+}	$^5F_4, ^5S_2$	10
Tm^{3+}	1D_2	124

Wykorzystując widma emisyjne zmierzone w zakresie światła widzialnego dla LMG-Ln (Ln = Pr, Ho, Tm) obliczono parametry chromatyczności. Wyniki obliczeń przedstawiono w Tabeli 2.

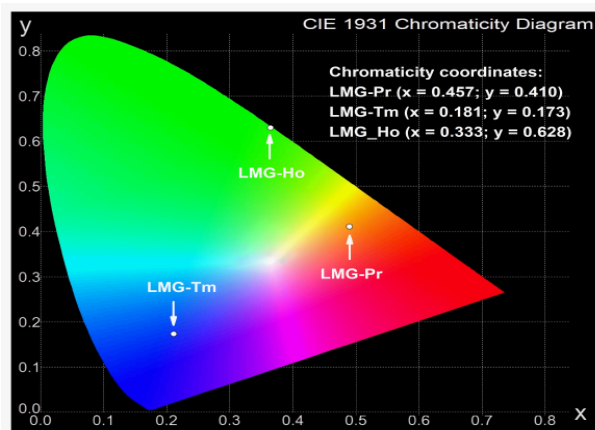
Tabela 2. Parametry chromatyczności LMG-Ln (Ln = Pr, Ho, Tm)

Matryca LMG-Ln	Parametry chromatyczności (x,y)
LMG-Pr	(x = 0.457; y = 0.410)
LMG-Ho	(x = 0.333; y = 0.628)
LMG-Tm	(x = 0.181; y = 0.173)

Podsumowanie

Przeprowadzono kompleksową charakterystykę nowych luminoforów ceramicznych opartych na niskofononowych oliwinach germanianowych. Materiały o wzorze ogólnym $Li_2MgGeO_4:Ln^{3+}$ oznaczone jako LMG-Ln (Ln = Pr, Ho, Tm) otrzymano metodą reakcji chemicznej w fazie stałej. Należą do związków nieorganicznych o strukturze oliwiny, które krystalizują w układzie jednoskośnym. Badania emisyjne jednoznacznie wykazały, że układy $Li_2MgGeO_4:Ln^{3+}$ emitują światło w zakresie czerwonym (Pr^{3+}), zielonym (Ho^{3+}) oraz niebieskim (Tm^{3+}) i mogą znaleźć zastosowanie w różnych technologiach optycznych jako luminofory ceramiczne.

W celu określenia barwy emisji światła wykorzystuje się zwykle diagram CIE i współrzędne chromatyczności (x, y). Te ważne parametry spektroskopowe są regulowane przez *Commission Internationale de l'Éclairage* z 1931 roku. Wyrażają barwę emitowanego światła przez badany układ przy pomocy trzech podstawowych kolorów X, Y oraz Z. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że materiały ceramiczne LMG-Ln emitują światło o barwie podstawowej, to jest czerwonej (Ln = Pr), zielonej (Ln = Ho) i niebieskiej (Ln = Tm). Wyniki sugerują przydatność germanianowych materiałów ceramicznych LMG-Ln (gdzie Ln = Pr, Ho, Tm) jako emitorów światła w zakresie czerwonym, zielonym oraz niebieskim, co może być niezwykle przydatne w technologii RGB i różnych urządzeniach fotonicznych. Współrzędne chromatyczności obliczone dla badanych germanianowych luminoforów ceramicznych LMG-Pr, LMG-Ho i LMG-Tm przedstawiono na diagramie CIE (Rys. 6).



Rys.6. Diagram chromatyczności CIE luminoforów ceramicznych LMG-Ln (Ln = Pr, Ho, Tm)

Reasumując, otrzymano nowe luminofory ceramiczne na bazie niskofononowych oliwinów germanianowych. Materiały ceramiczne o ogólnym wzorze $Li_2MgGeO_4:Ln^{3+}$ (gdzie Ln = Pr, Ho i Tm) krystalizują w jednoskośnej sieci krystalicznej. Widma emisji oliwinów germanianowych zawierają szereg pasm charakterystycznych dla przejść jonów lantanowców. Zidentyfikowano następujące przejścia jonów Ln^{3+} : $^3P_0 - ^3H_4$, $^3P_0 - ^3H_6$, $^1D_2 - ^3H_4$ i $^3P_0 - ^3F_2$ (Pr^{3+}), $^5F_4, ^5S_2 - ^5I_8$ i $^5F_5 - ^5I_8$ (Ho^{3+}) oraz $^1D_2 - ^3F_4$ (Tm^{3+}). Określono barwę emitowanego światła przez oliwiny germanianowe zawierające jony Pr^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} . Badane układy emitują światło w zakresie czerwonym (Pr^{3+}), zielonym (Ho^{3+}) oraz niebieskim (Tm^{3+}). Badania oliwinów germanianowych wykazały ich potencjalną przydatność w technologii RGB.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, grant nr 2019/35/B/ST5/01924

Autorzy: mgr inż. Nikola Bednarska-Adam, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: nikola.bednarska@us.edu.pl; dr Marta Kuwik, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: marta.kuwik@us.edu.pl; prof. dr hab. Wojciech Pisarski, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: wojciech.pisarski@us.edu.pl; prof. dr hab. inż. Joanna Pisarska, Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-007 Katowice, E-mail: joanna.pisarska@us.edu.pl

LITERATURA

- [1] Gupta I., Singh S., Bhagwan S., Singh D., Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: a review, *Ceram. Int.*, 47 (2021), 19282-19303
- [2] Kalaji A., Mikami M., Cheetham A.K., Ce³⁺-activated γ -Ca₂SiO₄ and other olivine-type ABXO₄ phosphors for solid-state lighting, *Chem. Mater.*, 26 (2014), 3966-3975
- [3] Nakayama N., Takahashi K., Fujiwara K., Nakatsuka A., Isobe M., Ueda Y., Structural phase transitions of Li₂MgSiO₄ and Li₂MgGeO₄, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* 38 (2013), 419-422
- [4] Li C., Xiang H., Xu M., Tang Y., Fang L., Li₂AGeO₄ (A=Zn, Mg): Two novel low-permittivity microwave dielectric ceramics with olivine structure, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 38 (2018), 1524-1528
- [5] Yahya S.B., Barille R., Louati B., Synthesis, optical and ionic conductivity studies of a lithium cobalt germanate compound, *RSC Adv.*, 12 (2022), 6602-6614
- [6] Cheng K., Li C., Xiang H., Sun Y., Fang L., LiYGeO₄: novel low-permittivity microwave dielectric ceramics with intrinsic low sintering temperature, *Mater. Lett.*, 228 (2018) 96-99
- [7] Koseva I., Nikolov V., Petrova N., Tzvetkov P., Marychev M., Thermal behavior of germanates with olivine structure, *Thermochim. Acta*, 646 (2016), 1-7
- [8] Jin Y., Hu Y., Chen L., Ju G., Wu H., Mu Z., He M., Xue F., Luminescent properties of a green long persistent phosphor Li₂MgGeO₄:Mn²⁺, *Opt. Mater. Express*, 6 (2016), 929-937
- [9] Boutinaud P., Pinel E., Oubaha M., Mahiou R., Cavalli E., Bettinelli M., Making red emitting phosphors with Pr³⁺, *Opt. Mater.*, 28 (2006), 9-13
- [10] Xue Y.L., Zhang A.Y., Zhao D., Zhang R.J., Zha J., Fan Y.P., Ma Z., Photoluminescence characteristics of Pr³⁺ doped PbGdB₇O₁₃ as a new red emitting phosphor, *Optik*, 179 (2019), 1189-1194
- [11] Jana S., Mondal A., Manam J., Das S., Pr³⁺ doped BaNb₂O₆ reddish orange emitting phosphor for solid state lighting and optical thermometry applications, *J. Alloys Compd.*, 821 (2020), 153342
- [12] Kaur H., Jayasimhadri M., Development of deep red-emitting CaBiVO₅:Pr³⁺ phosphor for multifunctional optoelectronic applications, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 104 (2021), 5764-5775
- [13] Bhagya K.R., Jyothi K.R., Hegde V.N., Prasad B.D., Nagabhushana H., Sharma S.C., Nagabhushana N.M., Orange-red emitting praseodymium doped yttrium-molybdate nanophosphors for multifunctional applications, *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*, 6 (2021), 234-244
- [14] Jamalalah B.C., Madhu N., Pavani K., A. Neves A.J., Photoluminescence properties of SrAl₂O₄:Pr³⁺ phosphors for red light sources, *J. Electron. Mater.*, 51 (2022), 5282-5300
- [15] Sugimoto K., Kim S.W., Uematsu K., Ishigaki T., Toda K., Sato M., Novel green-emitting Ho³⁺-doped scandate phosphors, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123 (2015), 2462-2470
- [16] Singh V., Lakshminarayana G., Wagh A., Singh N., Luminescence features of green-emitting CaLa₄Si₃O₁₃:Ho³⁺ phosphors, *Optik*, 207 (2020), 164284
- [17] Kshetri Y.K., Chaudhary B., Dhakal D.R., Lee S.W., Kim T.-H., Ho-SiAlON ceramics as green phosphors under ultra-violet excitations, *Materials*, 15 (2022), 6715
- [18] Liao J., Qiu B., Wen H., Chen J., You W., Liu L., Synthesis process and luminescence properties of Tm³⁺ in AWO₄ (A = Ca, Sr, Ba) blue phosphors, *J. Alloys Compd.*, 487 (2009), 758-762
- [19] Cai L., Ying L., Zheng J., Fan B., Chen R., Chen C., Luminescent properties of Sr₂B₂O₅: Tm³⁺, Na⁺ blue phosphor, *Ceram. Int.*, 40 (2014), 6913-6918
- [20] Li J., Yan H., Yan F., A novel high color purity blue-emitting phosphor: CaBi₂B₂O₇:Tm³⁺, *Mater. Sci. Eng. B*, 209 (2016), 56-59
- [21] Shih H.-R., Chang Y.-S., A blue-emitting phosphor of Tm³⁺ ion-doped BaY₂ZnO₅, *J. Electron. Mater.*, 46 (2017), 6603-6608
- [22] De Azevedo Marques A.P., Künzel R., Umisedo N.K., Latini R.M., Yoshimura E.M., Okuno E., Tm³⁺ doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor, *J. Alloys Compd.*, 735 (2018), 707-717
- [23] Bednarska-Adam N., Pisarska J., Kuwik M., Pietrasik E., Goryczka T., Macalik B., Pisarski W.A., Thermal, structural and optical properties of un-doped and lanthanide-doped germanate ceramics, *J. Alloys Compd.*, 934 (2023), 167956
- [24] Huang S., Li G., Photoluminescence properties of Li₂SrGeO₄:RE³⁺ (RE = Ce/Tb/Dy) phosphors and enhanced luminescence through energy transfer between Ce³⁺ and Tb³⁺/Dy³⁺, *Opt. Mater.*, 36 (2014), 1555-1560
- [25] Zheng H.L., Zhang Z.C., Zhou J.G., Yang S.S., Zhao J., Vibrational spectra of CaGa₂O₄, Ca₂GeO₄, CaIn₂O₄ and CaSnO₃ prepared by electrospinning, *Appl. Phys. A*, 108 (2012), 465-473
- [26] Tang Y., Xu M., Duan L., Chen J., Li C., Xiang H., Fang L., Structure, microwave dielectric properties, and infrared reflectivity spectrum of olivine type Ca₂GeO₄ ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 39 (2019), 2354-2359
- [27] Yang Z., Tang Y., Li J., Fang W., Ma J., Yang A., Liu L., Fang L., Crystal structure, Raman spectra and microwave dielectric properties of novel low-temperature cofired ceramic Li₄GeO₄, *J. Alloy. Compd.*, 867 (2021), 159059
- [28] Yahyn S.B., Louati B., Characterization of the structure and conduction behavior of overlapping polaron tunnel of dipotassium zinc orthogermanate, *J. Alloy. Compd.*, 876 (2021), 159972
- [29] Pisarska J., Pisarski W.A., Dorosz D., Dorosz J. Spectroscopic properties of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in lead-free borate glasses modified by BaF₂, *Opt. Mater.*, 47 (2015), 548-554
- [30] Pisarska J., Pisarski W.A., Dorosz D., Dorosz J., Spectral analysis of Pr³⁺ doped germanate glasses modified by BaO and BaF₂, *J. Lumin.*, 171 (2016), 138-142
- [31] Martínez-Boubeta C., Martínez, A., Hernández, S., Pellegrino P., Antony A., Bertomeu J., Balcells Ll., Konstantinović Z., Martínez B., Blue luminescence at room temperature in defective MgO films, *Solid State Commun.*, 151 (2011) 751-753