

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

© 2023 г. С. Х. Батыгов^а, М. Н. Бреховских^{б, *}, Л. В. Моисеева^а,
В. В. Винокурова^б, Н. Ю. Кирикова^с, В. А. Кондратюк^с, В. Н. Махов^с

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^сФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Синтезированы фторидные стекла системы $\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF}$ (ZBLAN) с частичной степенью замещения фтора хлором, легированные трифторидом хрома. Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Наблюдаемый длинноволновый сдвиг полосы широкополосной люминесценции и полос поглощения Cr^{3+} во фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом соответствует ожидаемому поведению спектров люминесценции и поглощения Cr^{3+} при замещении ионов фтора ионами хлора, которое должно приводить к ослаблению силы кристаллического поля, действующего на ионы Cr^{3+} . При комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} при 888 и 908 нм сильно потушена вследствие термостимулированного безызлучательного перехода из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 .

Ключевые слова: фторцирконатные стекла, ион хрома, люминесценция, оптическое пропускание, температурное тушение

DOI: 10.31857/S0044457X23600603, EDN: MYQKRN

ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе фторидов тяжелых металлов нашли широкое применение в таких приоритетных направлениях, как лазерная техника (волоконные лазеры и усилители, планарные волноводы из фторидных стекол, легированных РЗЭ), сцинтилляторы, а также элементы ИК-оптики, включая пассивные волоконные световоды [1–4]. Их энергия фононов мала по сравнению с оксидными стеклами, что делает их удобными матрицами ИК-оптики для введения ионов РЗЭ и ионов переходных металлов в качестве активаторов [2]. Стекла, легированные d -элементами, представляют огромный интерес с точки зрения их оптических и спектроскопических свойств. Так, результаты наших исследований фторцирконатных стекол, легированных ионами марганца, для создания красных люминофоров представлены в работах [5–8]. Среди ионов переходных металлов ион хрома привлекает большее внимание благодаря широкому и интенсивному спектру как поглощения, так и люминесценции. Ион Cr^{3+} с конфигурацией $3d^3$ является наиболее изучаемым активатором в оптических средах, т.к.

служит сенсibilизатором для лазерных материалов с ламповой накачкой вследствие широкого и сильного поглощения в видимой области и люминесценции в ближнем ИК-диапазоне [9]. В работе [10] установлено, что оксифторидные стекла, солегированные $\text{Cr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, являются перспективными оптическими материалами, конвертирующими солнечное излучение посредством даун-конверсии и повышающими эффективность солнечных батарей на основе кристаллического кремния. Ионы Cr^{3+} имеют широкую полосу поглощения в видимой области, что способствует более эффективному преобразованию энергии солнечного спектра в энергию, необходимую для кремниевого солнечного элемента.

Ионы Cr^{3+} , имеющие сильное термическое тушение люминесценции, в сочетании с ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} , люминесценция которых почти не зависит от температуры в диапазоне физиологических температур, были успешно использованы для температурных измерений с высокой чувствительностью в оптическом окне биологических тканей. Термочувствительные люминофоры на основе Cr^{3+} удовлетворяли всем требованиям,

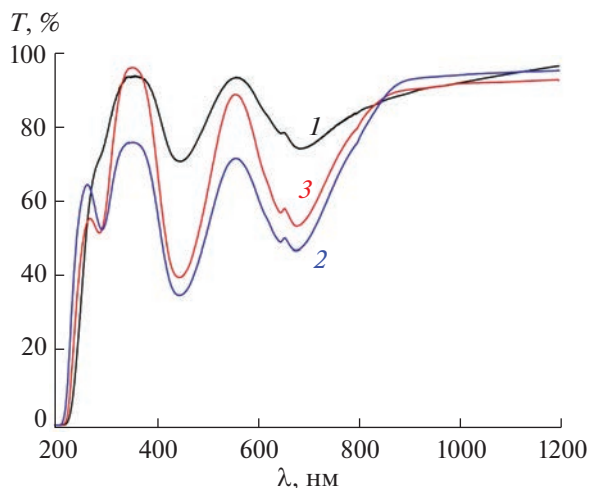


Рис. 1. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

предъявляемым к современным биотермометрам, т.е. допускали как возбуждение, так и излучение в биоокне оптического пропускания [11–14].

Ионы трехвалентного хрома в стеклообразной матрице занимают позиции с различной силой кристаллического поля и очень чувствительны к модификации химического состава стекол, что может найти применение во многих оптоэлектронных устройствах, излучающих в широком красном и ближнем инфракрасном диапазонах спектра [15–18].

Цель настоящей работы – исследование оптических свойств фторцирконатных и фторид-хлоридных цирконатных стекол, легированных трифторидом хрома, в зависимости от состава стекла, концентрации ионов Cr^{3+} , включая анализ температурных зависимостей люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол. Фторцирконатные стекла состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$ (ZBLAN) получали сплавлением исходных фторидов при $850\text{--}900^\circ\text{C}$, фторид-хлоридные стекла (ZBLAN(Cl)) – полным замещением BaF_2 на BaCl_2 . Для обезвоживания дигидрата BaCl_2 предварительно проводили его термообработку при температуре $100\text{--}110^\circ\text{C}$ в токе аргона. Для синтеза стекол использовали ZrF_4 (Sigma-Aldrich, 99.9%); BaF_2 (Lanhit Ltd., 99.998%); LaF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%); AlF_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%); NaF (Merck, 99.99%); BaCl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%); CrF_3 (Lanhit Ltd., 99.99%). Ионы хрома вводили в виде CrF_3 в концентрации от 0.3 до 1 мол. %. Приготовленную смесь компонентов загружали в сухом боксе

в тигли из платины, которые затем помещали в кварцевый реактор, заполненный осушенным аргоном. Реактор с шихтой выдерживали при 150°C для удаления сорбированной воды как из шихты, так и из тиглей, а затем при 500°C для спекания исходной смеси. Далее образцы нагревали до температуры синтеза и выдерживали в течение 30–40 мин, после чего охлаждали в токе аргона до комнатной температуры. Полученные образцы стекол отжигали при $260\text{--}270^\circ\text{C}$ (3–5 ч) во избежание растрескивания. Для оптических исследований были изготовлены образцы диаметром 7 мм и толщиной 3 мм.

Спектры пропускания синтезированных образцов стекол измеряли на спектрофотометре Cary 5000 в диапазоне 200–1200 нм при комнатной температуре.

Спектры люминесценции стекол исследовали на установке, в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовали синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 [19]. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Детектирование люминесценции осуществляли с помощью ФЭУ-62, обладающего высокой чувствительностью в дальней красной области спектра (максимальная спектральная чувствительность при 800 нм). Спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции составляло 10 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~ 80 К). Для низкотемпературных измерений использовали малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Температуру контролировали с помощью калиброванного платинового термосопротивления PT100Ω.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены спектры пропускания фторидных и фторид-хлоридных стекол, легированных трифторидом хрома в концентрации 0.3, 0.5 и 1 мол. %.

Спектры пропускания легированного хромом фторидного стекла (рис. 1) содержат три полосы с максимумами при 300, 450 и 680 нм, соответствующие переходам с основного уровня 4A_2 на уровни $^4T_1(\text{P})$, $^4T_1(\text{F})$ и $^4T_2(\text{F})$ иона Cr^{3+} [20]. Вблизи 240 нм наблюдается резкий рост поглощения, связанный с коротковолновым краем пропускания ZBLAN (рис. 3, кривая 1). Интенсивность полос поглощения при 450 и 680 нм ожидаемо увеличивается с ростом концентрации CrF_3 . Поведение коротковолновой полосы при 300 нм имеет более сложный характер. Эта полоса, слабо выраженная при концентрации 0.3 мол. % CrF_3 ,

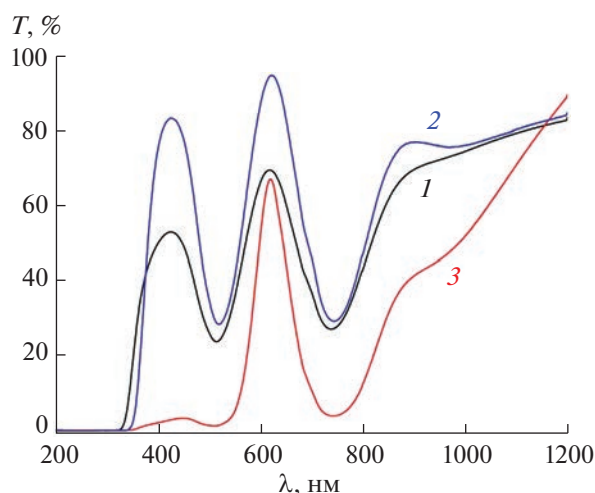


Рис. 2. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

четко проявляется при увеличении концентрации CrF_3 до 0.5 мол. %, но при дальнейшем увеличении концентрации CrF_3 до 1 мол. % наблюдается уменьшение ее интенсивности. Возможно, это происходит вследствие появления дополнительного поглощения на коротковолновом краю поглощения матрицы стекла, связанного с образованием кластеров ионов Cr^{3+} при увеличении концентрации хрома. Полоса при 680 нм имеет узкий провал на 657 нм, обусловленный антирезонансом Фано, возникающим в результате спин-орбитального взаимодействия состояний $^2E(\text{G})$ и $^4T_2(\text{F})$ [17, 21–23]. Наблюдение данного провала, по энергии соответствующего состоянию $^2E(\text{G})$, в области максимума полосы поглощения, обусловленной переходом $^4A_2 \rightarrow ^4T_2(\text{F})$, однозначно указывает на то, что в данных фторидных стеклах энергия состояния $\text{Cr}^{3+} \ ^4T_2(\text{F})$ меньше энергии состояния $^2E(\text{G})$.

В ZBLAN(Cl) УФ-край пропускания смещен в длинноволновую область до 275 нм, что связано с полосой переноса заряда с Cl^- на Zr^{4+} [24] (рис. 3, кривая 2). Во фторид-хлоридном стекле, легированном хромом (рис. 2), полосы переходов на $^4T_2(\text{F})$ и $^4T_1(\text{F})$ смещены на 65–70 нм в длинноволновую сторону относительно соответствующих полос фторидного стекла, а полоса перехода на $^4T_1(\text{P})$ скрыта краем поглощения около 370 нм. По-видимому, в ZBLAN(Cl)-Cr край дополнительно смещен в длинноволновую сторону за счет наложения полосы поглощения перехода $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(\text{P})$ на коротковолновый край пропускания фторид-хлоридного стекла. Во фторид-хлоридных стеклах, как и во фторидных, наблюдается появление дополнительного поглощения вблизи коротковолнового края

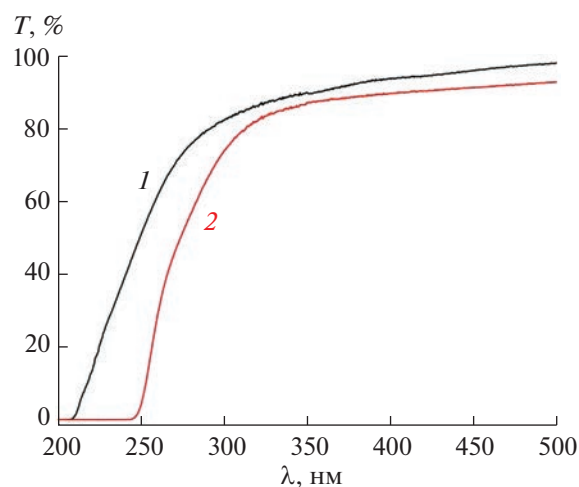


Рис. 3. Спектры пропускания около УФ-края поглощения нелегированных фторидного (1) и фторид-хлоридного (2) стекол.

пропускания стекла при увеличении концентрации CrF_3 до 1 мол. %. Во фторид-хлоридном стекле провал на полосе поглощения, связанный с антирезонансом Фано, значительно менее выражен, чем во фторидном стекле, но все же можно отметить его при 700 нм (14286 см^{-1}) на полосе с максимумом при 745 нм (переход $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$).

Измерения спектров люминесценции в диапазоне температур 80–295 К показали наличие у фторидного и фторид-хлоридного стекол достаточно широких полос люминесценции с пиками при 888 и 908 нм (при 80 К) соответственно (рис. 4), хотя при комнатной температуре люминесценция сильно потушена. Интенсивность люминесценции фторидных стекол значительно выше, чем фторид-хлоридных, поскольку длина волны возбуждения 455 нм (полоса излучения синего светодиода) для фторидного стекла попадает практически в максимум полосы поглощения, тогда как для фторид-хлоридного стекла эта длина волны находится достаточно далеко от пика поглощения. Заметим, что аналогично спектрам поглощения наблюдается длинноволновый сдвиг полосы люминесценции при замещении в составе стекол ионов F^- на Cl^- .

Температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стекол, нормированные к интенсивности при 80 К, практически совпадают, в том числе при различной концентрации легирования хромом (рис. 5).

Для характеристики температурного тушения люминесценции обычно применяется специальный параметр $T_{1/2}$, определяемый как температура, при которой интенсивность люминесценции снижается на 50% от ее максимального значения,

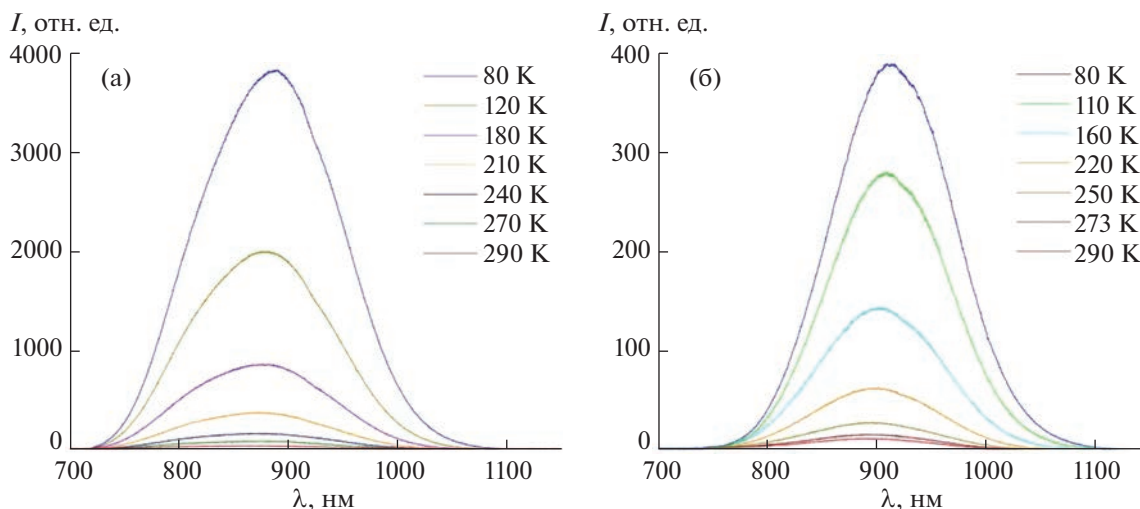


Рис. 4. Температурные зависимости спектров люминесценции стекол при возбуждении светодиодом 455 нм: а – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.5\text{CrF}_3$, б – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.5\text{CrF}_3$.

наблюдаемого при низкой температуре. Однако в данном случае для исследуемых стекол невозможно определить параметр $T_{1/2}$, поскольку даже при ~ 80 К (низкотемпературный предел для применяемой измерительной установки) интенсивность люминесценции продолжает увеличиваться почти линейно в направлении более низких температур.

Структура энергетических уровней ионов Cr^{3+} описывается хорошо известной диаграммой Танабе–Сугано [20] для ионов с электронной конфигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле. В соответствии с данной диаграммой широкополосная люминесценция ионов

Cr^{3+} будет наблюдаться в случае достаточно слабой величины кристаллического поля, а именно при условии, что параметр Dq/B (Dq – сила кристаллического поля; B – параметр Рака, характеризующий степень ковалентности химической связи) не превышает величину, соответствующую точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E (~ 2.08). В этом случае нижайшим состоянием иона Cr^{3+} является состояние 4T_2 , и люминесценция обусловлена излучательным переходом из этого состояния в основное состояние 4A_2 . Энергия состояния 4T_2 прямо пропорциональна силе кристаллического поля, т.е. при ослаблении силы кристаллического поля в случае замещения анионов F^- на Cl^- должен происходить длинноволновый сдвиг полос люминесценции и поглощения, что действительно наблюдается в полученных экспериментальных спектрах.

Исходя из структуры уровней на диаграмме Танабе–Сугано, в спектре поглощения ионов Cr^{3+} должны быть три основные широкие полосы, обусловленные разрешенными по спину переходами ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(\text{F})$, ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{F})$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$. Длинноволновый сдвиг полос поглощения Cr^{3+} во фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом соответствует ожидаемому поведению спектров поглощения Cr^{3+} при замещении ионов фтора на ионы хлора, приводящему к ослаблению силы кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} . Интенсивность полос поглощения в спектрах пропускания исследованных образцов фторидного и фторид-хлоридного стекол имеет сходные значения, что указывает на близость концентраций ионов Cr^{3+} в двух типах стекол.

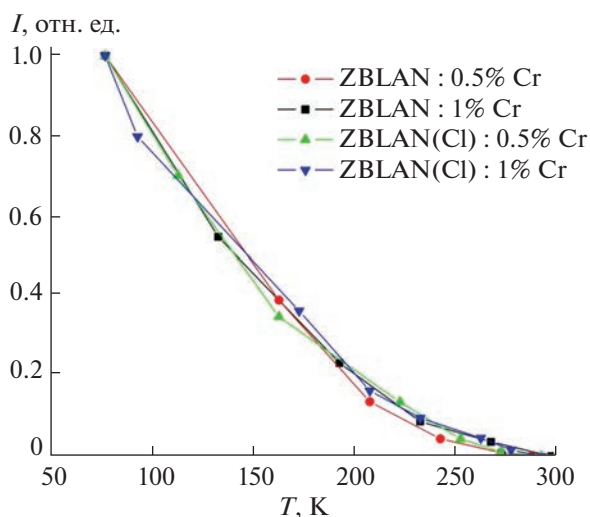


Рис. 5. Нормированные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стекол, легированных 0.5 и 1% CrF_3 .

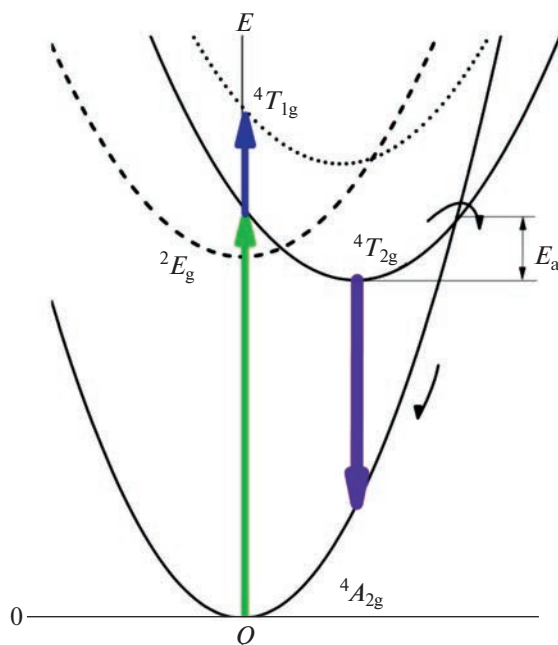


Рис. 6. Схема энергетических уровней, а также радиационных и безызлучательных переходов в пространстве конфигурационной координаты для ионов Cr^{3+} , описывающая механизм температурного тушения люминесценции ионов Cr^{3+} . Стрелки вверх — основные полосы поглощения, широкая стрелка вниз — излучательный переход ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, тонкая изогнутая стрелка — безызлучательный переход. E_a — энергия активации температурного тушения.

С учетом полученных данных о спектрах поглощения ионов Cr^{3+} во фторидном и фторид-хлоридном стеклах и хорошо известных формул [25] могут быть рассчитаны значения параметра Dq/B , характеризующего силу кристаллического поля, воздействующего на ион Cr^{3+} :

$$E({}^4T_2) = 10Dq, \quad (1)$$

$$\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^4T_2), \quad (2)$$

$$\frac{Dq}{B} = \frac{15\left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8\right)}{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}. \quad (3)$$

Следует отметить, что в большинстве работ в подобных расчетах в качестве величин энергии состояний 4T_1 и 4T_2 используются значения энергии фотонов в пиках соответствующих полос возбуждения люминесценции (или поглощения), что дает неточные результаты, поскольку реальным энергиям этих состояний соответствуют энергии чисто электронных переходов, т.е. бесфононных линий (БФЛ) переходов ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1(\text{F})$ и ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2(\text{F})$. Поскольку БФЛ в экспериментальных спектрах данных люминофоров не наблюдаются даже при низкой температуре, положение БФЛ было оценено исходя из общего свойства симметрии форм полос поглощения и люминесценции, т.е. в каче-

стве энергии БФЛ перехода ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$ была взята энергия фотонов ровно посередине между энергиями фотонов в пиках спектров поглощения и люминесценции. Для перехода ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1$ такой способ определения энергии БФЛ использовать нельзя, поэтому в качестве приближения для расчета разницы энергий состояний 4T_1 и 4T_2 ΔE взята разница энергий фотонов в пиках соответствующих полос поглощения. Полученные значения параметров для фторидного стекла составили: $Dq = 1300 \text{ см}^{-1}$, $B = 949 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 1.37$, для фторид-хлоридного стекла: $Dq = 1222 \text{ см}^{-1}$, $B = 627 \text{ см}^{-1}$, $Dq/B = 1.95$. Таким образом, величина параметра Dq/B для обоих типов стекол оказалась заметно меньше значения, соответствующего точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E , т.е. в данных стеклах действительно следует ожидать широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . В то же время параметр Dq/B для фторид-хлоридного стекла оказался больше, чем для фторидного стекла, хотя очевидно, что при введении ионов Cl^- следует ожидать уменьшения силы кристаллического поля по сравнению с чисто фторидным стеклом, что подтверждается длинноволновым сдвигом полос поглощения и люминесценции. Возможным объяснением полученных результатов расчетов может быть то, что реальная конфигурация анионного окружения ионов Cr^{3+} в стекле сильно искажена, и использование вы-

шеуказанных формул, выведенных для “идеального” октаэдрического окружения, здесь не может дать правильные значения параметров кристаллического поля.

Таким образом, полученные спектральные данные показывают, что ионы хрома входят в структуру фторидных и фторид-хлоридных стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Однако эта люминесценция сильно потушена при комнатной температуре. Для люминесценции на переходе ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ очевидным каналом тушения является термостимулированный безызлучательный переход из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 (рис. 6). Как видно на диаграмме (рис. 6), энергия активации, а значит и температура тушения люминесценции имеют тенденцию к снижению при уменьшении энергии состояния 4T_2 . В исследованных стеклах энергия состояния 4T_2 действительно значительно меньше, чем во многих других люминофорах, легированных ионами Cr^{3+} [26, 27], а значит сильное температурное тушение люминесценции на переходе ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} в данных стеклах вполне ожидаемо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования люминесцентных свойств стекол в системе $\text{ZrF}_4\text{—BaF}_2\text{—LaF}_3\text{—AlF}_3\text{—NaF}$ (ZBLAN) с частичным замещением фтора хлором, легированных трехвалентными ионами хрома, в зависимости от температуры в интервале 80–295 К, а также изучено оптическое пропускание в диапазоне 200–1200 нм в зависимости от состава стекла и концентрации ионов хрома. Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру синтезированных образцов фторидных и фторид-хлоридных стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , характерную для слабой величины кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} . Однако при комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} сильно потушена из-за низкой энергии излучающего состояния 4T_2 иона Cr^{3+} , что приводит к высокой вероятности безызлучательного перехода из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, ИОФ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Института общей физики им. А.М. Прохорова и Физического института им. П.Н. Лебедева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drexhage M.G., Moynihan C.T. // Sci. Am. 1988. V. 259. P. 110.
2. Boulard B. // Functionalized Inorganic Fluorides. Ch. 11. John Wiley & Sons. Ltd. UK, 2010. P. 538.
3. Lucas J., Smektala F., Adam J.-L. // J. Fluorine Chem. 2002. V. 114. P. 113. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00016-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00016-7)
4. Poulain M., Cozic S., Adam J.-L. in Mid-Infrared Fiber Photonics Glass Materials, Fiber Fabrication and Processing, Laser and Nonlinear Sources, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2022. P. 47.
5. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1254. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19110022>
6. Brekhovskikh M.N., Batygov S.Kh., Moiseeva L.V. et al. // Phys. Status Solidi B. 2020. V. 257. P. 1900457. <https://doi.org/10.1002/pssb.201900457>
7. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100020>
8. Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Моисеева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1022. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070042>
9. Lachheb R., Herrmann A., Damak K. et al. // J. Lumin. 2017. V. 186. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.030>
10. Fu W., Zhang C., Li Z. et al. Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 15054. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.038>
11. Marciniak L., Bednarkiewicz A., Kowalska D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. P. 5559. <https://doi.org/10.1039/C6TC01484D>
12. Marciniak L., Bednarkiewicz A., Sirek W. // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 238. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>
13. Marciniak L., Bednarkiewicz A. // Sens. Actuators, B: Chem. 2017. V. 243. P. 388. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.080>
14. Chen D., Liu S., Xu W. et al. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5 P. 11769. <https://doi.org/10.1039/C7TC04410K>
15. Kowalska K., Kuwik M., Polak J. et al. // J. Lumin. 2022. V. 245. P. 118775. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118775>
16. Ramadevudu G., Chary M.N., Shareefuddin M. // Mater. Chem. Phys. 2017. V. 186. P. 382. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.11.009>

17. *Maalej O., Taktak O., Boulard B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 7538.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03230>
18. *Taktak O., Souissi H., Souha K.* // J. Lumin. 2015. V. 161. P. 368.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.047>
19. *Хайдуков Н.М., Никонов К.С., Бреховских М.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 778.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22070107>
20. *Tanabe Y., Sugano S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
21. *Adachi S.* ECS J. Solid State Sci. Technol. 2019. V. 8. R 164.
<https://doi.org/10.1149/2.0061912jss>
22. *Bunuel M.A., Alcalá R., Cases R.* // Solid State Commun. 1998. V. 107. P. 491.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00248-8)
23. *Fano U.* // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 1866.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1866>
24. *Batygov S., Brekhovskikh M., Moiseeva L. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.029>
25. *Henderson B., Imbush G.F.* // Opt. Spectrosc. Inorg. Solids. Oxford: Clarendon Press, 2006. 645 p.
26. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 026001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdc01>
27. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 036001.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdfb7>