

К 100-ЛЕТИЮ УРАЛЬСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 544.2

ВОССТАНОВЛЕНИЕ $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ
В МАТРИЦЕ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТ СИЛИКАТА

© 2020 г. А. А. Васин^{a,b,*}, М. Г. Зуев^{a,b}, И. Д. Попов^b, И. В. Бакланова^b, Д. Г. Келлерман^b,
Е. В. Заблоцкая^b, Ю. Г. Зайнулин^b, Н. И. Кадырова^b

^a Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

^b Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

*e-mail: andrey-htt@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 25.03.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Получен люминофор состава $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ методами соосаждения и пиролиза органо-солевой смеси. С помощью РФА исследована структура и фазовый состав синтезированных апатит силикатов. Записаны спектры люминесценции образца до и после прессования при давлениях выше 5 ГПа. Проведен анализ магнитных свойств методами ЭПР спектроскопии и вибрационной магнитометрии. На основании анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов были рассчитаны концентрации ионов Eu^{2+} и оптические константы расщепления (λ) между уровнями 7F_J в исходном образце и после горячего прессования.

Ключевые слова: внутрицентровые переходы, люминесценция, магнитометрия, парамагнетизм Ван-Флека, закон Кюри–Вейса, вибрационная магнитометрия, ЭПР

DOI: 10.31857/S0044453720120316

Целью данной работы является создание нового люминофора, активированного ионами Eu^{3+} , поиск оптимальных способов его получения и обработки, позволяющих добиться изменения цвета свечения в белую область. В предыдущих работах показано, что соединения со структурой апатит силиката являются перспективными матрицами для создания как люминофоров красного свечения [1–3], так и люминофоров белого свечения [4, 5], активированных ионами Eu^{n+} ($n = 2, 3$). Устойчивость [6] к действиям высоких давлений (вплоть до 40 ГПа) и высокая термическая стабильность [7, 8] кристаллической решетки апатит силиката (пр. гр. $R\bar{6}_3/m$) позволяет получать соединения с модифицированными свойствами и стабильной структурой, используя метод горячего прессования. Известно [5, 9, 10], что при термической обработке соединений, содержащих атомы щелочноземельных металлов, активированных ионами Eu^{3+} , происходит процесс восстановления $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ за счет образования заряженных дефектов в катионной подрешетке.

Совместная люминесценция ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} может давать свечение белого цвета. Ранее для получения нужного количества ионов двухвалентного европия при создании белых люминофоров на базе соединений со структурой апатит

силиката были описаны способы, предусматривающие использование специальных восстановительных сред [5, 11]. В текущей работе предложен оригинальный способ быстрого восстановления трехвалентного европия с применением метода горячего прессования, исключающий использование химических восстановителей.

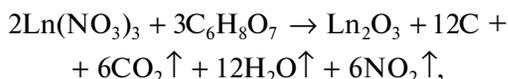
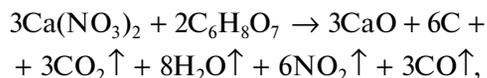
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ был синтезирован тремя различными способами: LS, SCS1S, SCS2S.

Методика LS. Исходные реагенты La_2O_3 (ЛаО-Д), Eu_2O_3 (ЕвО-1) и CaCO_3 (хч) растворяли в 20 мл HNO_3 (масс. конц. 70%). Перетертый рентгеноаморфный SiO_2 добавляли в раствор при тщательном перемешивании в виде порошка. После выпаривания раствора при температуре 140°C осажденный ксерогель прокаливали в температурном интервале 300–900°C при подъеме температуры со скоростью 100°C/ч. Окончательный обжиг производили при 1350°C в течение 21 ч и при 1400°C в течение 40 ч.

Методика SCS1S. Исходные реагенты La_2O_3 (ЛаО-Д), Eu_2O_3 (ЕвО-1) и CaCO_3 (хч) растворяли в 20 мл концентрированной HNO_3 . Амorfный

SiO₂ (“ч.”) перетирали в течение 2 ч в этиловом спирте, после чего к оксиду кремния добавляли одноводную лимонную кислоту (“х.ч.”) из расчета на 3 массы SiO₂ 1.1 массы C₆H₈O₇ · H₂O [12]. К смеси оксида кремния и лимонной кислоты приливали 10 мл 96%-ного этилового спирта и перетирали коллоидную смесь до образования прозрачного геля. Затем растворили моногидрат лимонной кислоты в 50 мл 48%-ного этилового спирта. Массу лимонной кислоты рассчитывали на основании реакций



где Ln = La, Eu.

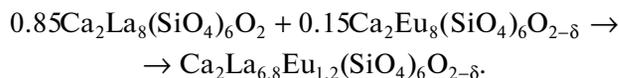
После добавления раствора нитратов к гелю, полученная смесь была выпарена наполовину и к ней добавлен раствор лимонной кислоты и спирта. В ходе данного процесса протекает реакция



с непрореагировавшей азотной кислотой, содержащейся вместе с нитратами в чаше. После чего смесь выпаривали при 140°C до образования белого осадка, который затем был разложен при 200°C. Полученный прекурсор был прокален при $t = 200\text{--}900^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры 50°C/ч, и затем гомогенную смесь оксидов спрессовали в таблетки методом двухстадийного гидростатического прессования. На первой стадии давление составляло ~14.7 МПа, время выдержки было равно 2 мин, на второй стадии – кратковременное давление ~24.5 МПа. Таблетки были отожжены при 1350°C в течение 12 ч и при 1400°C в течение 36 ч с промежуточным перетиранием.

Методика SCS2S. Образец Ca₂La_{6.8}Eu_{1.2}(SiO₄)₆O_{2-δ} был получен в 2 этапа. На первом этапе были синтезированы составы Ca₂La₈(SiO₄)₆O₂ и Ca₂Eu₈(SiO₄)₆O_{2-δ} по методике, описанной для метода SCS1S. На втором этапе, полученные составы были совместно перетерты с добавлением

этилового спирта в течение полутора часов. Количество апатит силиката кальция лантана и апатит силиката кальция европия были взяты по уравнению.



Полученная смесь была отожжена при 1350°C в течение 12 ч и при 1400°C в течение 24 ч.

Образец, полученный методом SCS1S, был разделен на две навески по 0.3 г и подвергнут горячему изостатическому прессованию в тороидальных камерах в следующих режимах.

Навеска 1. Давление ≈6 ГПа, температура 1400°C время выдержки 5 мин. Навеска 2. Давление ≈9 ГПа, температура 1300°C время выдержки 10 мин.

Аттестация образцов была проведена методом РФА (дифрактометр Shimadzu XRD-7000). Магнитные измерения образца, полученного методом SCS1S, были проведены на вибрационном магнитометре VSM-5T Cryogenic Ltd и ЭПР-спектрометре CMS 8400. Спектры люминесценции были сняты на спектрофлуориметре Edinburg Instruments FS5 с Хе лампой мощностью 150 Вт и программными модулями для расчета квантового выхода люминесценции и цветовых координат. Спектры диффузного отражения для образца, полученного с помощью метода SCS1S были сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-2410.

Анализ температурной зависимости кривой намагниченности для различных давлений прессования образца, полученного методом SCS1S проводился, исходя из того, что магнитные свойства данного соединения определяются вкладом ионов Eu³⁺ и Eu²⁺ [13]

$$\chi_m = \chi_{\text{Eu}^{3+}} + \chi_{\text{Eu}^{2+}}. \quad (1)$$

Причем магнитная восприимчивость $\chi_{\text{Eu}^{3+}}$ складывается из парамагнетизма Ван-Флека ионов Eu³⁺ [13, 14] и парамагнетизма Кюри–Вейса неконтролируемых примесей Gd³⁺ [13]:

$$\chi_{\text{Eu}^{3+}} = \chi_{\text{Gd}^{3+}} + \chi_{\text{Eu}^{3+}}^{\text{VF}} = \frac{7.88n'}{T} + \left(1 - \frac{n}{i}\right) \frac{0.136996}{\left(\frac{\lambda}{k_B}\right)} \times \\ \times \frac{24 + \left(\frac{13.5\lambda}{k_B T} - 1.5\right) \exp\left(-\frac{\lambda}{k_B T}\right) + \left(\frac{67.5\lambda}{k_B T} - 2.5\right) \exp\left(-\frac{3\lambda}{k_B T}\right) + \left(\frac{189\lambda}{k_B T} - 3.5\right) \exp\left(-\frac{6\lambda}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\lambda}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3\lambda}{k_B T}\right) + 7 \exp\left(-\frac{6\lambda}{k_B T}\right) + 9 \exp\left(-\frac{10\lambda}{k_B T}\right) + 11 \exp\left(-\frac{15\lambda}{k_B T}\right) + 13 \exp\left(-\frac{21\lambda}{k_B T}\right)} + \quad (2)$$

$$+ \frac{\left(\frac{405\lambda}{k_B T} - 4.5\right) \exp\left(-\frac{10\lambda}{k_B T}\right) + \left(\frac{742.5\lambda}{k_B T} - 5.5\right) \exp\left(-\frac{15\lambda}{k_B T}\right) + \left(\frac{1228.5\lambda}{k_B T} - 6.5\right) \exp\left(-\frac{21\lambda}{k_B T}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{\lambda}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3\lambda}{k_B T}\right) + 7 \exp\left(-\frac{6\lambda}{k_B T}\right) + 9 \exp\left(-\frac{10\lambda}{k_B T}\right) + 11 \exp\left(-\frac{15\lambda}{k_B T}\right) + 13 \exp\left(-\frac{21\lambda}{k_B T}\right)},$$

где n' – количество молей ионов Gd^{3+} на 1 моль исследуемого соединения, n – количество молей ионов Eu^{2+} на 1 моль исследуемого соединения, i – индекс при Eu (в нашем случае $i_- = 1.2$), λ – оптический параметр, равный ширине энергетического зазора между подуровнями 7F_1 , расщепленного основного состояния иона Eu^{3+} , k_B – постоянная Больцмана ($k_B = 8.617 \times 10^{-5}$ эВ/К), T – температура регистрации магнитной восприимчивости.

Ионы Eu^{2+} обладают парамагнетизмом Кюри–Вейса, магнитная восприимчивость при котором определяется из уравнения

$$\chi_{\text{Eu}^{2+}} = A + \frac{C}{T - \theta}, \quad (3)$$

где A – температурно-независимый параметр, θ – температура Кюри, C – константа Кюри, определяемая из выражения

$$C = \frac{n N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B}, \quad (4)$$

где N_A – постоянная Авогадро, μ_{eff} – эффективный магнитный момент для Eu^{2+} $\mu_{\text{eff}} = 7.96\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора.

Аппроксимируя экспериментальные данные по уравнению (1), с учетом уравнений (2)–(4), мы получаем значения параметров n , n' , λ , A , θ , что позволит количественно оценить влияние давления на восстановление ионов европия в образце.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена рентгенограмма образца $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$, полученного методом LS. Рентгенограммы для образцов SCS1S и SCS2S аналогичны. Как видно, все образцы кристаллизовались в виде чистой фазы апатит силиката (JCPDS 29-0337). Структурные параметры, полученных образцов, были рассчитаны методом Ритвельда.

Как видно из табл. 1, наибольшее количество кальциевых вакансий наблюдается для образца, синтезированного методом SCS1S. Для образцов, полученных через пиролиз органо-солевых композиций, имеет значение контакт с углеродом, который выступает в качестве восстановителя при прокатке прекурсора.

Из анализа рентгенограмм образца SCS1S после прессования при давлениях 6 ГПа и 9 ГПа сле-

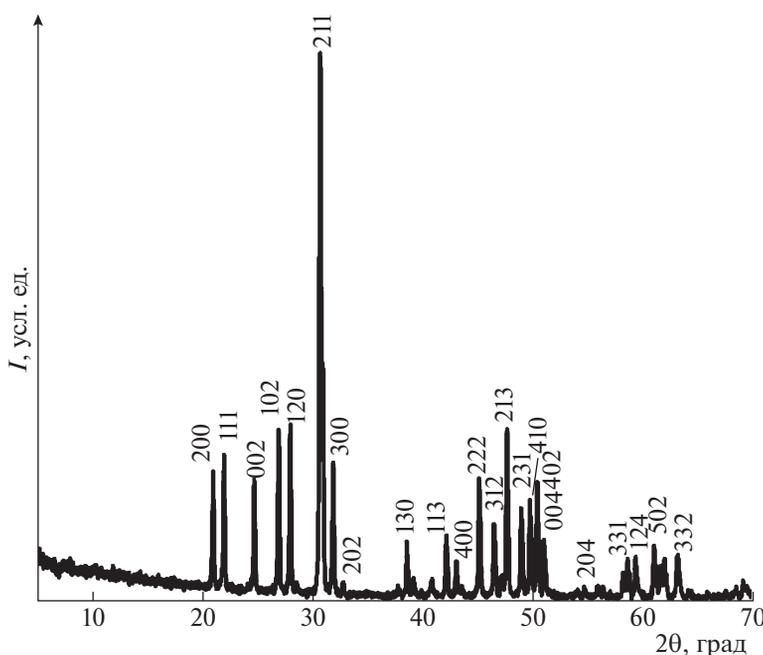


Рис. 1. Рентгенограммы образца $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$, полученного методом LS.

Таблица 1. Структурные данные для образца $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

| Параметр | | LS | SCS1S | SCS2S |
|---|-----|---------|---------|---------|
| a , Å | | 9.6245 | 9.6274 | 9.6269 |
| c , Å | | 7.1082 | 7.1119 | 7.1126 |
| V , Å ³ | | 570.219 | 570.870 | 570.876 |
| Рент. плотность D , г/см ³ | | 5.194 | 5.167 | 5.258 |
| Ca (I) | x | 0.24920 | 0.00160 | 0.02190 |
| | y | 0.01690 | 0.24040 | 0.25030 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 0.0296 | 0.0298 | 0.0491 |
| La (I) | x | 0.24920 | 0.00160 | 0.02190 |
| | y | 0.01690 | 0.24040 | 0.25030 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 0.7975 | 0.7955 | 0.7768 |
| Eu (I) | x | 0.24920 | 0.00160 | 0.02190 |
| | y | 0.01690 | 0.24040 | 0.25030 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 0.1610 | 0.1610 | 0.1744 |
| Ca (II) | x | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| | y | 2/3 | 2/3 | 2/3 |
| | z | 0.48250 | 0.00340 | 0.01750 |
| | SOF | 0.3785 | 0.3788 | 0.4319 |
| La (II) | x | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| | y | 2/3 | 2/3 | 2/3 |
| | z | 0.48250 | 0.00340 | 0.01750 |
| | SOF | 0.4846 | 0.4818 | 0.4770 |
| Eu (II) | x | 1/3 | 1/3 | 1/3 |
| | y | 2/3 | 2/3 | 2/3 |
| | z | 0.48250 | 0.00340 | 0.01750 |
| | SOF | 0.0770 | 0.0771 | 0.0451 |
| Si | x | 0.38330 | 0.61000 | 0.63080 |
| | y | 0.40390 | 0.98660 | 0.99700 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 1 | 1 | 1 |
| O (I) | x | 0.45880 | 0.43020 | 0.44380 |
| | y | 0.58610 | 0.87860 | 0.88180 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 1 | 1 | 1 |
| O (II) | x | 0.48030 | 0.68430 | 0.70510 |
| | y | 0.33650 | 0.15420 | 0.16460 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 1 | 1 | 1 |
| O (III) | x | 0.25030 | 0.25310 | 0.26140 |
| | y | 0.35130 | 0.34200 | 0.33160 |
| | z | 0.06720 | 0.07240 | 0.05830 |
| | SOF | 1 | 1 | 1 |
| O (Free) | x | 0 | 0 | 0 |
| | y | 0 | 0 | 0 |
| | z | 1/4 | 1/4 | 1/4 |
| | SOF | 0.9992 | 0.9908 | 0.9982 |
| Средняя длина связи, Å | | | | |
| (Ca, La, Eu)–O | | 2.5526 | 2.5389 | 2.5869 |
| Si–O | | 1.6223 | 1.5738 | 1.5874 |
| $\chi^2 = (R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}})^2$ | | 1.45 | 2.14 | 2.44 |
| Bragg R -factor | | 1.43 | 2.70 | 2.84 |
| R_p | | 20.4 | 44.9 | 45.8 |

дует, что фаза остается стабильной, сверхструктурные пики отсутствуют.

На рис. 2 изображены спектры эмиссии ионов Eu^{3+} в люминофоре $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$. Люминесценция трехвалентного европия представлена серией узких линий в области от 570 до 720 нм, соответствующих переходам с уровня 5D_0 на уровни 7F_0 (невырожденный переход с одним пиком 578 нм), 7F_1 (три пика – 586, 590, 597 нм), 7F_2 (три пика – 614, 621, 627 нм), 7F_3 (слабый пик при 650 нм), 7F_4 (пик при 700 нм). Широкие полосы эмиссии в области 430–720 нм, соответствующие переходам $4f^65d^1(e_g) \rightarrow 4f^7$ ($^8S_{7/2}$), соответствующие ионам Eu^{2+} , присутствующим в структуре этих соединений. Измеренные значения квантовых выходов люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 394$ нм) составили: 32.2% (LS), 20.8% (SCS1S), 12.2% (SCS2S).

На рис. 3 представлены спектры эмиссии образца SCS1S, полученного при высоких давлениях. Как видно, после прессовки интенсивность свечения ионов Eu^{2+} относительно Eu^{3+} увеличивается, что приводит к появлению белого свечения. Данное явление обусловлено как снижением интенсивности красной компоненты, так и ростом интенсивности сине-зеленой.

Рассчитанные значения цветовых координат при этом составили: $x = 0.40846$, $y = 0.28351$ для исходного образца; $x = 0.2369$, $y = 0.25771$ ($P = 6$ ГПа); $x = 0.31197$, $y = 0.26454$ ($P = 9$ ГПа).

Спектры диффузного отражения для образца SCS1S разложили на гауссианы. Полоса фундаментального поглощения исходного образца состоит из полосы поглощения силикатной матрицы (гауссиан с пиком 202 нм) и полосы (СТВ) перехода в состояние с переносом заряда ($4f^72p^{-1}$), формируемое при переносе электрона с внешней $2p$ оболочки O^{2-} на внешнюю $4f$ оболочку иона Eu^{3+} (гауссиан с пиком 286 нм). В работе [15] показано, что процесс восстановления ионов европия сопровождается образованием кислородно-дефицитных центров $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$. Дефекты $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ обуславливают наличие примесных энергетических уровней внутри запрещенной зоны, что приводит к появлению полосы поглощения в области 450–750 нм в образцах, полученных при высоких давлениях. За счет этого происходит поглощение эмиссии ионов Eu^{3+} внутри матрицы и снижение интенсивности свечения в красно-оранжевой области. Ширина запрещенной зоны исходного образца SCS1S была определена через функцию Ку-

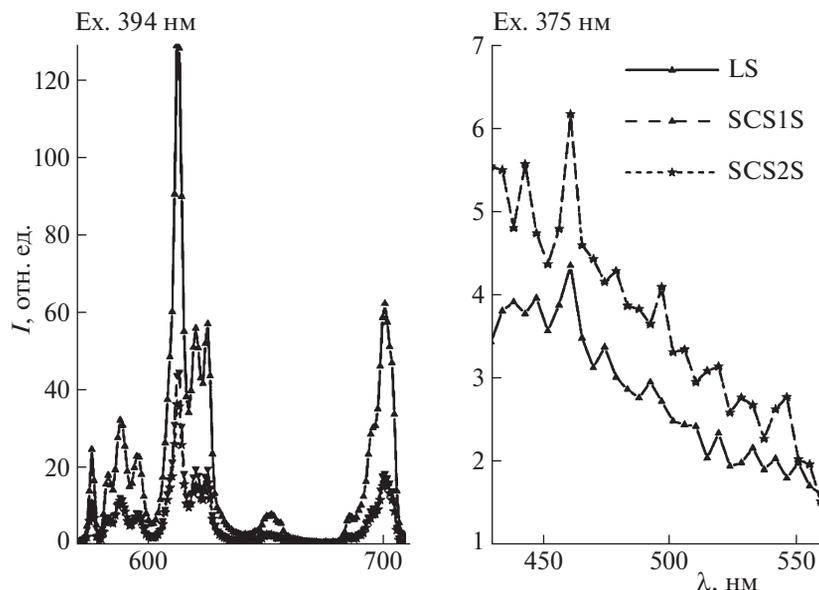


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ионов Eu^{n+} ($n=2, 3$) в образце $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$, синтезированном различными способами.

белки–Мунка (КМ) [16, 17]. Связь между коэффициентами поглощения (K) и рассеяния (S) может быть выражена как

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (5)$$

где R_∞ – отношение между коэффициентом отражения исследуемого образца и абсолютно белого эталона (BaSO_4). Соотношение между коэффициентом поглощения (α) и шириной запрещенной зоны (E_g) может быть представлено через уравнение Таука [17, 18]

$$(\alpha h\nu) = K_1(h\nu - E_g)^n, \quad (6)$$

где ν – частота поглощаемого света; h – постоянная Планка; K_1 – константа пропорциональности. Для порошков коэффициент поглощения выражается через функцию КМ ($F(R_\infty)$) и уравнение (6) записывается в виде

$$(F(R_\infty)h\nu)^{1/n} = K_2(h\nu - E_g). \quad (7)$$

Прологарифмировав правую и левую части (7), получим уравнение прямой

$$\ln[F(R_\infty)h\nu] = n \ln(h\nu - E_g) + A, \quad (8)$$

где n – параметр, зависящий от вида перехода: $n = 1/2$ для прямых разрешенных переходов, $n = 2$ для непрямых разрешенных переходов, A – константа. Полученные значения ширины запрещенной зоны составили: 5.27 и 3.54 эВ при $n = 1/2$

и $n = 2$ соответственно. Лучшему линейному сглаживанию по (8) подвергается модель при $n = 2$. Исходя из этого, наиболее верным значением ширины запрещенной зоны является 3.54 эВ.

Как видно из спектра ЭПР (рис. 4), для апатита силиката SCS1S сигналы от парамагнитных центров в структуре можно разделить на две группы. В первую входят интенсивный сигнал ($g = 2.06$) и сигнал ($g = 2.26$) слабой интенсивности. Во вторую группу можно отнести серию сигналов в низкополевой области: $g = 2.87, 4.40, 5.99$. Данные сигналы происходят от расщепленного ос-

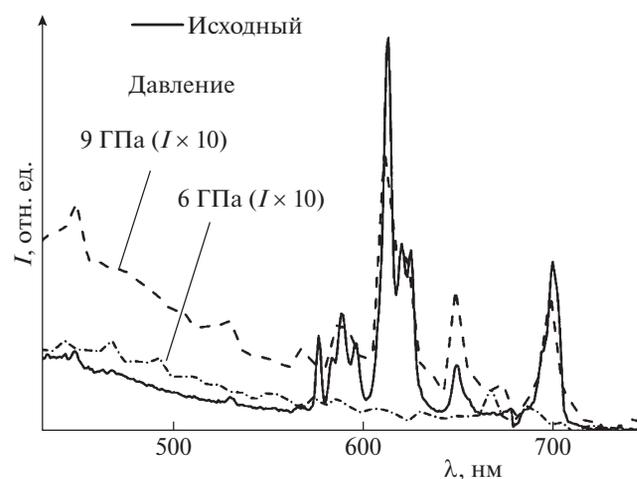


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции образца $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ (SCS1S): исходного и спрессованного при различных давлениях.

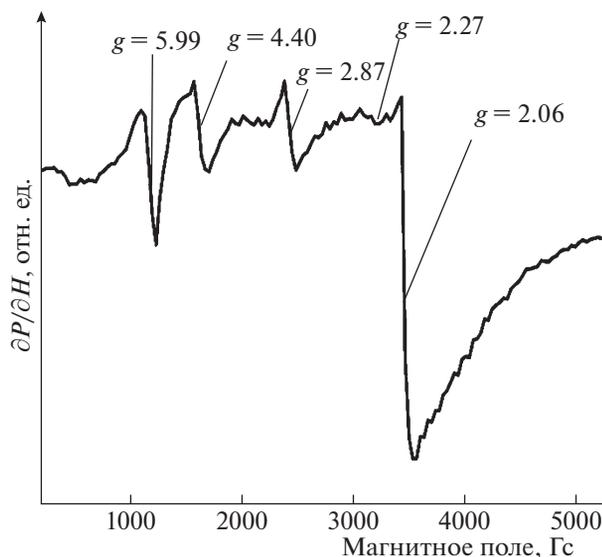


Рис. 4. Спектр ЭПР образца SCS1S (до прессования).

новного состояния $^8S_{7/2}$ иона Eu^{2+} расположенному в двух неэквивалентных кристаллографических позициях [19–21]. Подтверждением этому может служить наличие сигнала с $g = 4.40$, который свидетельствует о наличии парамагнитного иона с наполовину заполненной электронной оболочкой в низкосимметричной позиции (центр $6h$).

Описав температурные кривые магнитной восприимчивости (рис. 5) при помощи уравнений (1)–(4), получили данные, приведенные в табл. 2. При повышении давления концентрация ионов Eu^{2+} возрастает. Данное изменение приво-

дит к увеличению интенсивности люминесценции двухвалентного европия в образцах. Уменьшение константы λ свидетельствует об уменьшении длины связи $\text{Eu}-\text{O}$. Таким образом, сжатие происходит на уровне кристаллической структуры.

Основной механизм восстановления Eu^{3+} заключается в выходе кислорода при прессовании из каналов $2a$ в газовую фазу по уравнению



В ходе данной работы удалось получить соединение $\text{Ca}_2\text{La}_{6.8}\text{Eu}_{1.2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ тремя различными способами (LS, SCS1S, SCS2S). Методом РФА установлена идентичность структуры и отсутствие примесных фаз во всех трех случаях. Также было показано, что фаза апатит силиката остается стабильной под давлением до 9 ГПа.

Методами люминесцентной спектроскопии удалось установить наличие оптических центров, образованных ионами Eu^{3+} и Eu^{2+} . Также было показано влияние горячего прессования на интенсивность люминесценции обоих ионов, приводящее к появлению белого свечения.

Методом ЭПР было показано, что ионы Eu^{2+} занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции. При помощи метода вибрационной магнитометрии установлено, что концентрация Eu^{2+} растет с ростом давления прессования. Был предложен механизм восстановления ионов Eu^{3+} при использовании метода горячего прессования.

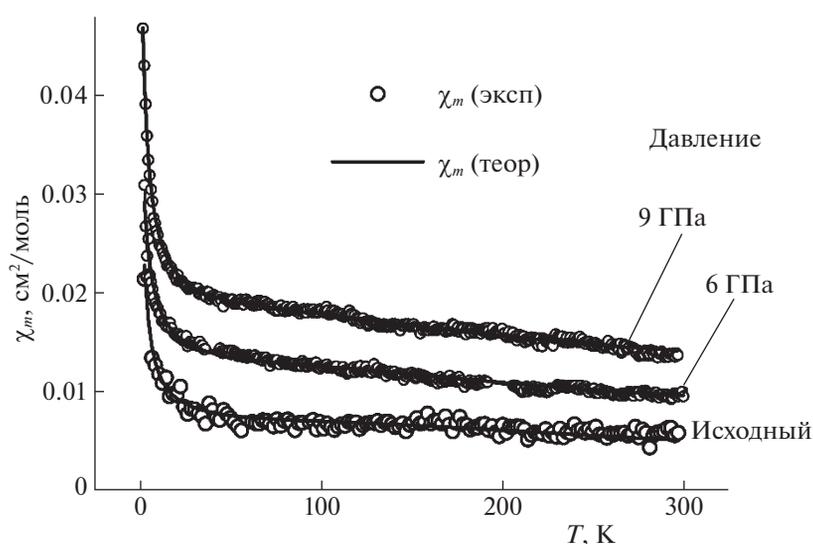


Рис. 5. Температурные зависимости магнитной восприимчивости образца SCS1S, спрессованного при различных давлениях.

Таблица 2. Параметры сглаживания кривых по уравнениям (1)–(4)

| P , ГПа | λ , см^{-1} | n' , ppm | n , моль/моль образца | n , % (от общего сод. Eu) | A , $\text{см}^3/\text{моль}$ | Θ , К |
|-----------|------------------------------|------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------|
| Исходный | 362.2 | 105 | 0.0081 | 0.675 | 0.00002 | 0.75 |
| 6 | 291.7 | 105 | 0.0113 | 0.942 | 0.00401 | 2.19 |
| 9 | 256.3 | 105 | 0.0141 | 1.175 | 0.00814 | 1.58 |

Работа выполнена в соответствии с Госзаданиями Химико-технологического института УрФУ и ИХТТ УрО РАН и планами НИР в сфере фундаментальных научных исследований при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-03-00851.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ouenzerfi R.El., Goutaudier C., Cohen-Adad M.Th. et al.* // J. Lumin. 2003. V. 102–103. P. 426.
2. *Sanhai Wang, Yanqiao Xu, Ting Chen et al.* // J. Alloys and Comp. 2019. V. 789. P. 381.
3. *Zhi-wei Zhang, Li-jiang Wang, Sha-sha Yang et al.* // Mat. Lett. 2017. V. 204. P. 101.
4. *Jerzy Sokolnicki, Eugeniusz Zych* // J. Lumin. 2015. V. 204. P. 65.
5. *Xiaoli Gao, Haitau Liu, Xinyu Yang et al.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 1711.
6. *Zhang F.X., Xiao H.Y., Lang M. et al.* // Phys Chem. Minerals. 2013 V. 40. № 10. P. 817.
7. *Jake Sleeper, Anita Garg, Valerie L. Wiesner* // J. Europ. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16. P. 5380.
8. *Muresan L.E., Perhaita I., Prodan D. et al.* // J. Alloys and Comp. 2018. V. 755. P. 135.
9. *Cuimiao Zhang, Jun Yang, Cuikun Lin et al.* // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. № 7. P. 1673.
10. *Yin Zhang, Jie Chen, Chuanyan Xu et al.* // Phys. B. 2015. V. 472. P. 6
11. *Shuyun Qi, Yanlin Huang, Taiju Tsuboi et al.* // Opt. Soc. of Am. 2014. V. 4. № 2. P. 396.
12. *Ворсина И.А., Григорьева Т.Ф., Баранова А.П. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 485.
13. *Zurine Maupoe, Maria Teresa Azcondo, Ulises Amador et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 18033.
14. *Takikawa Yusuke, Ebisu Shuji, Nagata Shoichi* // J. Phys. and Chem. of Sol. 2010. V. 71. № 11. P. 1592.
15. *Zuev M.G., Karpov A.M., Shkvarin A.S.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 52.
16. *Nobbs James H.* // Rev. of Prog. in Color. and Rel. Top. 1985. V. 15. № 1. P. 66.
17. *Kunti A.K., Ghosh L., Sharma S.K. et al.* // J. Lumin. 2019. V. 214, № 116530. P. 1.
18. *Tauc J., Grigorovici R., Vanco A.* // Phys. Stat. Solidi-Bas. Sol. State Phys. 1966. V. 15. № 2. P. 627.
19. *Vijay Singh, Chakradhar R.P.S., Rao J.L. et al.* // J. Lumin. 2010. V. 130. P. 703.
20. *Secu C.E., Rostas A.M.* // J. Alloys and Comp. 2020. V. 815. № 152400. P. 1.
21. *Vijay Singh, Chakradhar R.P.S., Rao J.L. et al.* // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 1714.