

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.65.03+54.057+544.174+661.143

ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3 : \text{Sm}$
И $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3 : \text{Sm}$

© 2023 г. Н. И. Стеблевская^а *, М. В. Белобелецкая^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 21.03.2023 г.

Принята к публикации 21.03.2023 г.

Ортобораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метабораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) получены в оптимальных условиях экстракционно-пиролитическим методом при меньших по сравнению с известными способами температуре и времени. При увеличении концентрации иона Sm^{3+} объем элементарной ячейки в $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (структурный тип арагонита) и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (моноклинная модификация α -типа) уменьшается. Наибольшие изменения в спектрах возбуждения люминесценции соединений в зависимости от концентрации Sm^{3+} наблюдаются в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} . При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) интенсивность люминесценции совместно допированных $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}(\text{BO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{BO}_3$ возрастает, что можно объяснить возможностью эффективной передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} .

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, бораты лантана, допирование самарием и европием, люминесценция

DOI: 10.31857/S0044457X22602280, EDN: RIDIYM

ВВЕДЕНИЕ

Оптически активные материалы на основе боратов лантана(III), обладающие высокой термической стабильностью и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне и легированные другими редкоземельными элементами, являются высокоэффективными люминофорами [1–9]. Их используют в качестве источников в осветительных системах с низким энергопотреблением, в плоских дисплеях, солнечных элементах, оптоволоконных датчиках температуры и флуоресцентных лампах. Ионами-активаторами в указанных люминофорах являются ионы Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+} и Ce^{3+} , обладающие интенсивной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасных областях при возбуждении ультрафиолетовым светом [1–3, 5–8]. Введение в состав люминофора в процессе синтеза ионов-сенсibilizаторов, например ионов Sm^{3+} , Ce^{3+} , Vb^{3+} , передающих часть поглощенной энергии при возбуждении УФ-светом ионам-активаторам, приводит как к увеличению интенсивности люминесценции иона-активатора, так и к расширению спектра излучения [2, 6, 7, 9–15].

Для получения эффективных люминофоров на основе орто- или метаборатов лантана, легиро-

ванных другими ионами, предложены различные методы: твердофазный [1–3, 5–7], золь-гель, гидротермальный [4, 8, 9], осаждения и соосаждения из растворов [16], термической диссоциации или пиролиза солей органических кислот или комплексных соединений металлов с органическими лигандами [10, 16, 17]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Так, для твердофазного синтеза характерны высокие температуры и длительность прокаливания исходных прекурсоров, а также гранулометрическая неоднородность продуктов. Указанные неудобства частично исключаются при использовании альтернативных методов синтеза: гидротермального или золь-гель метода. Кроме того, следует отметить влияние на функциональные свойства оксидных материалов, в том числе и люминофоров, ряда факторов: морфологии, структуры и микроструктуры, соотношения концентрации легирующих ионов и т.д., которые, в свою очередь, во многом определяются используемым методом синтеза. Зачастую получить функциональный материал с улучшенными свойствами, в том числе и наиболее экономично, возможно только определенным методом. Так, например, установ-

лено [18], что интенсивность люминесценции люминофоров на основе ортоборатов РЗЭ, полученных гидротермальным синтезом, значительно выше, чем соединений такого же состава, полученных твердофазным методом.

В настоящей работе представлены результаты изучения применения экстракционно-пиролитического (ЭП) метода для синтеза мета- и ортоборатов лантана, активированных ионами европия(III) и дополнительно ионами самария(III), и исследования состава и спектрально-люминесцентных характеристик полученных люминофоров. Ранее ЭП-метод использовали для синтеза однородных высокотемпературных сверхпроводников, магнитных материалов с ультрадисперсной структурой, сегнетоэлектриков, твердых электролитов, некоторых люминофоров, в том числе нанодисперсных [19, 20]. В частности, в [20] ЭП-методом успешно получены люминофоры на основе оксидов, окисульфидов, фосфатов, ниобатов, танталатов и боратов европия и тербия, в том числе допированные другими ионами. ЭП-метод получения подобных материалов в некоторых случаях предпочтительнее других за счет снижения температуры и (или) времени процесса синтеза. При этом с большой точностью вводятся легирующие добавки в широком диапазоне соотношений элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза боратов лантана LaVO_3 и $\text{La}(\text{VO}_2)_3$, совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} , предварительно получали насыщенные экстракты лантана, европия и самария. Экстракцию РЗЭ проводили из водных нитратных растворов, содержащих 0.012 моль/л La^{3+} , 6.6×10^{-3} моль/л Eu^{3+} или Sm^{3+} , смешанными растворами 1.95 моль/л ацетилацетона и 0.0167 моль/л 1.10-фенантролина в бензоле. Значение pH водной фазы (7.0–7.5), необходимое для получения насыщенных металлами органических фаз, создавали добавлением водного раствора аммиака и контролировали при помощи pH-метра Radelkis OP-211/1. Насыщенный по бору экстракт получали экстракцией 0.45 моль/л раствором три-*n*-октиламина в бензоле из водной фазы, содержащей 0.5 моль/л борной и 0.7 моль/л винной кислот. Органическую и водную фазы (1 : 1) интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин на механическом встряхивателе SK-30 (Южная Корея). Количественный состав водных и органических фаз контролировали атомно-абсорбционным или рентгенофлюоресцентным анализом. Мольные соотношения La : В в смешиваемых экстрактах при получении соединений LaVO_3 составляли 1 : 1.2, а для $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ – 1 : 4. Для получения допированных боратов лантана в

такой экстракт вводили определенные количества экстрактов, содержащих европий и самарий в требуемых соотношениях. Гомогенные смешанные экстракты нагревали на воздухе при 60–80°C до образования паст, которые подвергали пиролизу при различных температурах в муфельной печи в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре D8 Advance BrukerAXS в CuK_α -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции люминофоров регистрировали в одинаковых условиях при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. ИК-спектры образцов записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400 cm^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Допирование ионами Sm^{3+} осуществляли, используя ортоборат состава $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и метаборат состава $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$, которые обладают наиболее интенсивной люминесценцией с максимумом в области ~615 нм [21]. Синтез ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$, а также метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) проводили экстракционно-пиролитическим методом при более низких температурах и меньшем времени по сравнению с другими известными способами.

Ранее ЭП-методом нами были получены ортобораты LaVO_3 и метабораты лантана $\alpha\text{-La}(\text{VO}_2)_3$, в том числе допированные ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Bi^{3+} [21, 22]. В процессе синтеза ортобората лантана LaVO_3 или ортобората лантана, допированного указанными ионами, при повышении температуры пиролиза прекурсоров от 550 до 900°C происходит образование двух фаз: ромбической фазы структурного типа арагонита и высокотемпературной моноклинной фазы. При достижении температуры 650–750°C образуется индивидуальная ромбическая фаза структурного типа арагонита (пр. гр. *Pnam* (62), $a = 5.872$, $b = 8.257$, $c = 5.107$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) [8], т.е., температура перехода в индивидуальную фазу структурного типа арагонита при использовании ЭП-метода [21, 22] ниже, чем в твердофазном синтезе (800–1000°C) [1, 5, 6] или золь-гель методе (900°C) [8]. Моноклинная модификация допированных метаборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$: Tb^{3+} , Bi^{3+} (пр. гр. *I2/a* (15), $a = 7.956$, $b = 8.161$, $c = 6.499$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.63^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $Z = 4$) в ЭП-методе образуется также при более низкой температуре (800°C) [21, 22], чем в известных методах синтеза.

Рентгенофазовый анализ показал, что структурный тип арагонита при добавлении ионов Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ в пределах исследуемых концентраций Sm^{3+} ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) также сохраняется. На рис. 1 (кривые 1, 2) для примера приведены дифрактограммы $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{VO}_3$. При этом, как было показано ранее для LaVO_3 и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ [21], для совместно допированных ЭП-методом ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ наблюдается последовательность смены фаз при тех же температурах: при 550°C образуются две фазы: ромбическая фаза структурного типа арагонита и высокотемпературная моноклинная фаза, а при $650\text{--}750^\circ\text{C}$ происходит полный переход в фазу арагонита. Ортобораты редкоземельных элементов чаще всего могут кристаллизоваться в структурах типа фатерита (ватерита), кальцита или арагонита, а иногда псевдоволластонита. В частности, EuVO_3 кристаллизуется в структурном типе кальцита, а SmVO_3 – в структурном типе фатерита [1–3, 5, 8], в котором реализуется координация ионов Ln^{3+} восемью ионами кислорода. Ион La^{3+} координирован девятью ионами кислорода в структурном типе арагонита LaVO_3 [1, 5, 8], который сохраняется и для $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$, как показано в [21], и для $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$; дифрактограммы образцов допированных соединений идентичны и не содержат никаких примесных пиков (рис. 1). Следовательно, можно говорить о замещении иона La^{3+} в элементарной ячейке ионами Sm^{3+} . В пределах используемых концентраций допирующих ионов в LaVO_3 имеет место заместительное легирование с сохранением структурного типа арагонита. Однако известно [2, 18, 23, 24], что при концентрациях ионов-активаторов более 15% в структурном типе арагонита возможно помимо заместительного и интерстициального легирования: на рентгенограммах образцов появляются характерные для структурных типов кальцита или ватерита дифракционные линии.

При введении в метаборат $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ ионов Sm^{3+} в таких же концентрациях, как и для ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$, кристаллическая структура моноклинной модификации α -типа (рис. 1, кривые 3, 4) также сохраняется. Образование моноклинной модификации α -типа в допированных ионом-сенситизатором метаборатах начинается в ЭП-методе при температуре 700°C , а заканчивается при 800°C , как и для допированного ионом-активатором Eu^{3+} и ионами-сенситизаторами Tb^{3+} или Bi^{3+} метабората α - $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ [21, 22].

Как было показано ранее в [21, 22], в допированных ионами Eu^{3+} или совместно ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} или Bi^{3+} ортоборате LaVO_3 и метаборате

$\text{La}(\text{VO}_2)_3$ параметры элементарной ячейки при сохранении структуры уменьшаются. Это обусловлено тем, что допирующие ионы имеют меньшие по сравнению с ионом La^{3+} значения ионных радиусов ($\text{La}^{3+} - 1.14 \text{ \AA}$; $\text{Eu}^{3+} - 1.066 \text{ \AA}$; $\text{Tb}^{3+} - 1.04 \text{ \AA}$; $\text{Bi}^{3+} - 1.03 \text{ \AA}$) [8, 16]. Как видно из табл. 1, при замещении иона La^{3+} в ортоборате LaVO_3 или метаборате $\text{La}(\text{VO}_2)_3$ ионами Eu^{3+} объемы элементарной ячейки уменьшаются более значительно, чем при добавлении в состав ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ иона Sm^{3+} с близким к иону Eu^{3+} ионным радиусом ($\text{Sm}^{3+} - 1.079 \text{ \AA}$ [5]). При дальнейшем увеличении концентрации Sm^{3+} в пределах исследуемых концентраций происходит очень медленное, особенно в структуре ортобората, изменение параметров решетки.

При заместительном легировании боратов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ ионами Sm^{3+} изменений в ИК-спектрах соединений не происходит (табл. 2). В ИК-спектрах допированных образцов ортоборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ наблюдается интенсивное поглощение в области $500\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, характерное для структурного типа арагонита [21–23, 25], а именно для колебаний планарных тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп. Интенсивные полосы в области $1250\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ связаны с асимметричными $\nu_3(\text{B-O})$ и деформационными $\delta(\text{B-O})$ колебаниями в $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группах, слабые полосы поглощения при ~ 592 и 613 см^{-1} – с внутривибрационными (ν_4), а интенсивная полоса при $\sim 719 \text{ см}^{-1}$ – с внеплоскостными (ν_2) колебаниями групп B-O . Поглощение в области $\sim 941 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) обусловлено симметричными колебаниями B-O в $[\text{VO}_3]^{3-}$ -группах.

Кристаллическая структура моноклинной фазы метаборатов $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ содержит тетраэдрические группы $[\text{VO}_4]^{5-}$ и тригональные группы $[\text{VO}_3]^{3-}$, полосы поглощения колебаний которых проявляются в ИК-спектрах образцов (табл. 2) [3, 25]. Полосы поглощения в области $1400\text{--}1150$ (ν_3), ~ 806 (ν_2) и $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ (ν_1) обусловлены колебаниями B-O тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп. Симметричные колебания $\nu_1(\text{B-O})$ тригональных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп и $\nu_2(\text{B-O})$ тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп проявляются в виде двух интенсивных полос поглощения при ~ 964 и 895 см^{-1} . Полосы симметричных колебаний $\nu_1(\text{B-O})$ тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп наблюдаются в области $1085\text{--}1045 \text{ см}^{-1}$. Асимметричные колебания ν_3 и ν_4 тетраэдрических $[\text{VO}_4]^{5-}$ -групп проявляются в виде полос при $675\text{--}610$ и $580\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

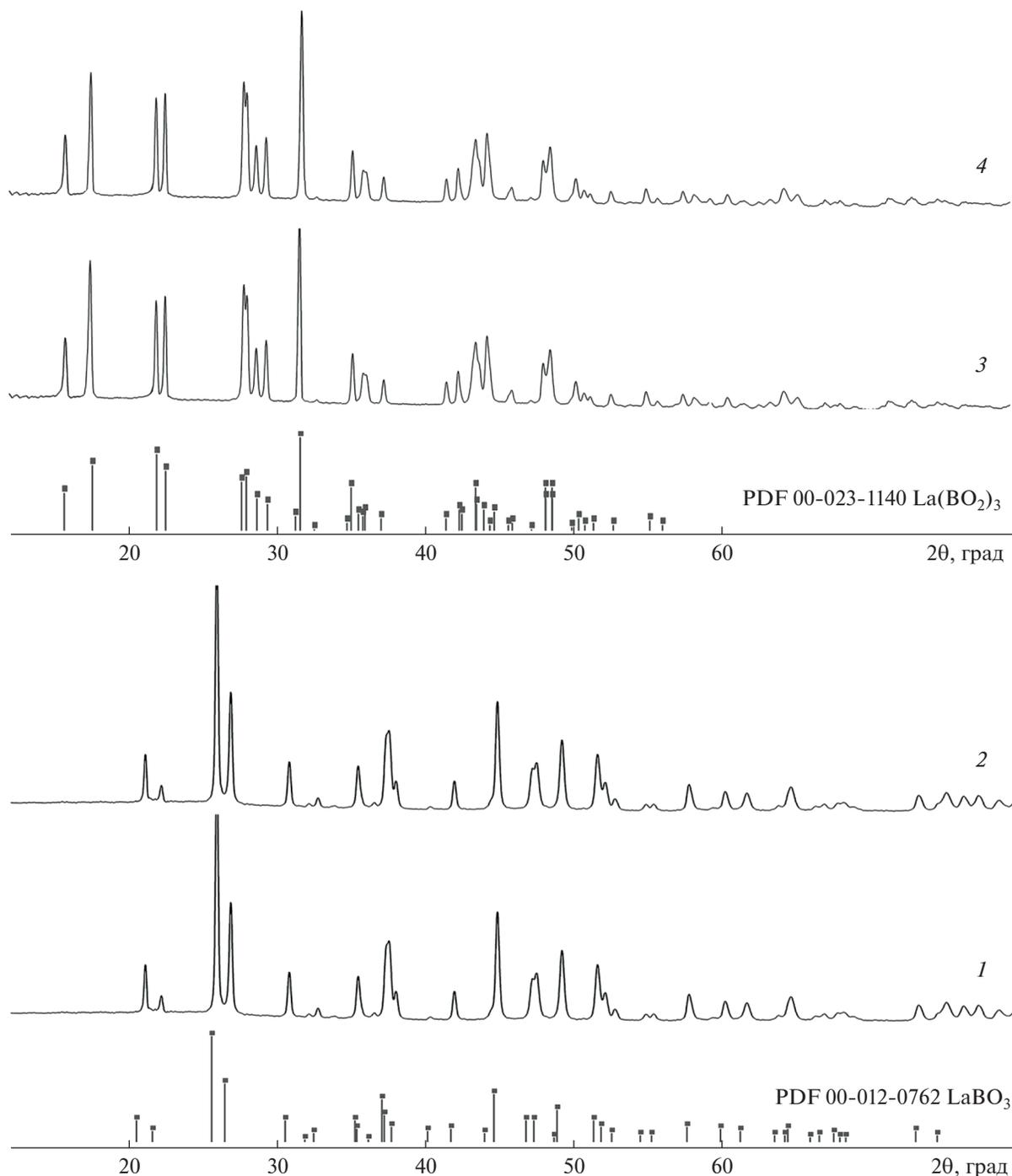


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$, 2 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, 3 – $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$, 4 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$.

Спектры возбуждения люминесценции иона Eu^{3+} в ортоборатах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ и метаборатах $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$, полученных ЭП-методом, как было показано в [21], при длине волны возбуждения в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм идентичны в области 230–320 нм. Допированные ионом Sm^{3+} образцы ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метабора-

тов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, синтезированные при одинаковой температуре отжига прекурсоров, имеют схожие спектры возбуждения люминесценции в области 230–320 нм (рис. 2а). При возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) в спектрах возбуждения люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов ортоборатов и метаборатов лантана

Фазовый состав	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град	β, град	γ, град	<i>wR_p</i> , %	<i>V</i> , Å ³
LaBO ₃	5.872(2)	8.257(2)	5.107(1)	90	90	90	3.54	247.61
LaBO ₃ : Eu 5%	5.858(2)	8.229(2)	5.100(1)	90	90	90	3.98	245.85
LaBO ₃ : Eu 5% + 2.5% Sm	5.854(2)	8.215(2)	5.094(1)	90	90	90	5.71	244.98
LaBO ₃ : Eu 5% + 5% Sm	5.846(2)	8.206(2)	5.089(1)	90	90	90	4.12	244.16
LaBO ₃ : Eu 5% + 7.5% Sm	5.842(3)	8.197(3)	5.090(2)	90	90	90	7.84	243.77
LaBO ₃ : Eu 5% + 10% Sm	5.841(4)	8.197(6)	5.089(3)	90	90	90	6.52	243.66
La(BO ₂) ₃	7.956(3)	8.161(3)	6.499(2)	90	93.630(3)	90	8.36	421.13
La(BO ₂) ₃ : Eu 5%	7.942(3)	8.153(3)	6.480(2)	90	93.506(3)	90	4.35	418.87
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 2.5% Sm	7.934(3)	8.144(3)	6.468(2)	90	93.555(3)	90	5.36	417.15
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 5% Sm	7.924(2)	8.131(2)	6.454(2)	90	93.553(2)	90	2.23	415.06
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 7.5% Sm	7.925(2)	8.133(2)	6.450(2)	90	93.549(2)	90	3.21	414.92
La(BO ₂) ₃ : Eu 5% + 10% Sm	7.918(2)	8.128(2)	6.443(1)	90	93.527(2)	90	2.84	413.83

Таблица 2. Важнейшие колебательные частоты (см⁻¹) в ИК-спектрах допированных ортоборатов и метаборатов лантана

LaBO ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} BO ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} BO ₃ : Sm	La(BO ₂) ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} (BO ₂) ₃ La _{0.95} Eu _{0.05} (BO ₂) ₃ : Sm	Отнесение
1462	1458	ν _{3as} (B–O) + δ(B–O) BO ₃ ⁻
1377	1375	
1296	1209	
1271	1171	
	1082	ν _{1s} (B–O) BO ₄ ⁻
	1047	
941	964	ν _{1s} (B–O) BO ₃ ⁻ + ν ₂ (B–O) BO ₄ ⁻
	894	
719	806	ν ₂ (B–O) BO ₃ ⁻ ν _{3as} (B–O) BO ₄ ⁻
	673	
613	619	+ ν ₄ (B–O) BO ₃ ⁻ + ν _{1s} (B–O) BO ₃ ⁻
592	581	
	528	+ ν ₄ (B–O) BO ₄ ⁻
462	494	

присутствуют полосы в диапазоне 230–450 нм (рис. 2а). Регистрируемая в спектре возбуждения образцов ортоборатов интенсивная широкая полоса с максимумом при 260 нм характерна для иона Eu³⁺ и является полосой переноса заряда O²⁻–Eu³⁺ (переход с заполненной 2*p*-обо-

лочкой O²⁻ на частично заполненную 4*f*-оболочку Eu³⁺) [21, 22, 26].

Узкие полосы слабой интенсивности, наблюдаемые в спектрах возбуждения люминесценции образцов La_{0.95-x}Eu_{0.05}Sm_xBO₃ и La_{0.95-x}Eu_{0.05}Sm_x(BO₂)₃ в

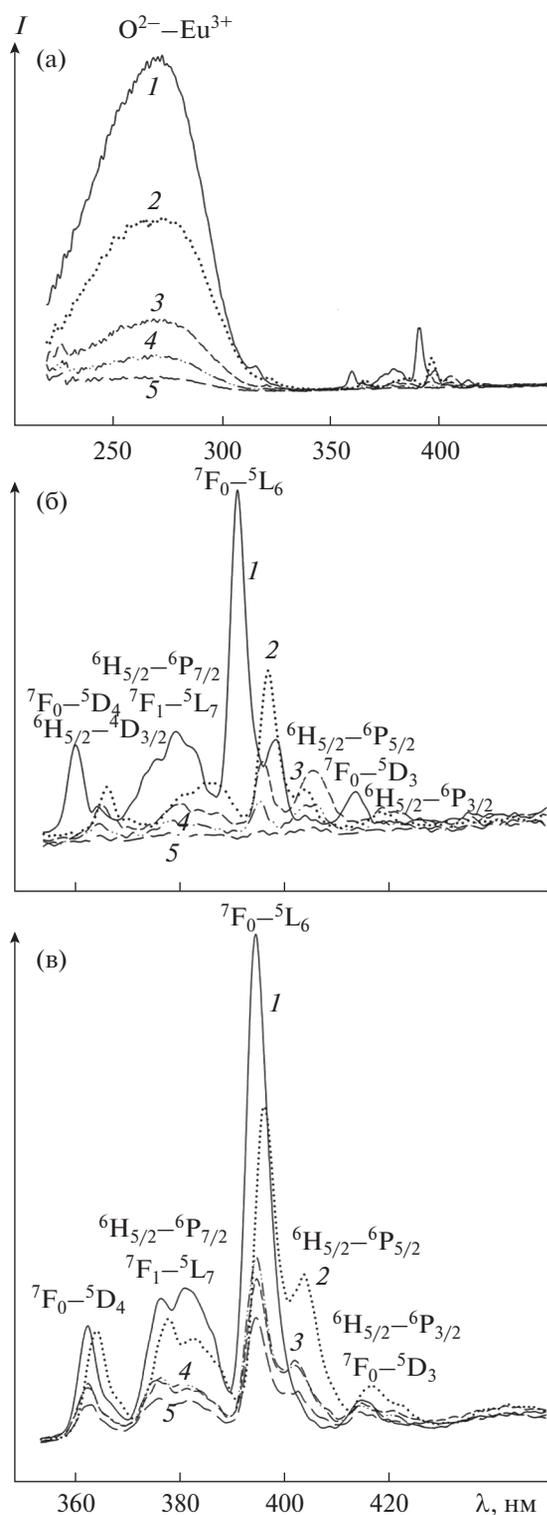


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции: а – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ ($x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.100 (5)); б – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$, в – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$; б и в – увеличенные спектры в области 350–450 нм; $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм; 300 К.

области 310–420 нм, соответствуют переходам f -электронов с основного состояния иона Eu^{3+} на возбужденные уровни $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ (рис. 2а) [4, 5, 23, 26]. Кроме того, в области 360–420 нм спектра возбуждения люминесценции образцов соединений, дополнительно допированных ионом Sm^{3+} , при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм проявляются полосы возбуждения, характерные для иона Sm^{3+} и связанные с переходами из основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ на уровни $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $\text{K}_{11/2}$, $^6\text{I}_{13/2}$, $^6\text{I}_{11/2}$ [5, 10]. Широкая полоса средней интенсивности в этой области спектра возбуждения люминесценции с максимумом при 405 нм для $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ и максимумом при 404 нм для $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм соответствует переходу $^6\text{H}_{5/2} - ^6\text{P}_{5/2}$. Полоса именно этого перехода является, как правило, самой интенсивной в спектрах возбуждения люминесценции иона Sm^{3+} в неорганических люминофорах. Причем очевидно, что характер и распределение полос по их положению в спектре возбуждения люминесценции определяются составом соединений, а интенсивность, в частности этой полосы, зависит от длины волны возбуждающего света. Так, например, в спектре возбуждения люминесценции неорганического свинцово-фосфатного люминофора, легированного совместно ионами Sm^{3+} и Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 596$ нм) указанная полоса регистрируется при 402 нм [10]. В зависимости от концентрации Sm^{3+} в составе соединений наибольшие изменения наблюдаются именно в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} (рис. 2б, 2в). При этом при введении в состав $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ или $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ не только меняется интенсивность полос в спектрах возбуждения люминесценции, но и происходит некоторый сдвиг максимумов полос возбуждения в длинноволновую область (рис. 2б, 2в), что коррелирует с уменьшением параметров элементарной ячейки (табл. 2).

Спектры люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} ортобората и метабората лантана регистрировали как при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции Eu^{3+}), так и при $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм (максимальная полоса в спектре возбуждения люминесценции Sm^{3+}) (рис. 3). Необходимо отметить, что четыре типичные широкие полосы в спектрах люминесценции иона Sm^{3+} в неорганических соединениях (~565, ~606, ~653 и ~709 нм) охватывают ту же область длин волн от 580 до 720 нм, что и полосы люминесценции иона Eu^{3+} [5, 26]. Следует ожидать, что в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ при разных длинах волн

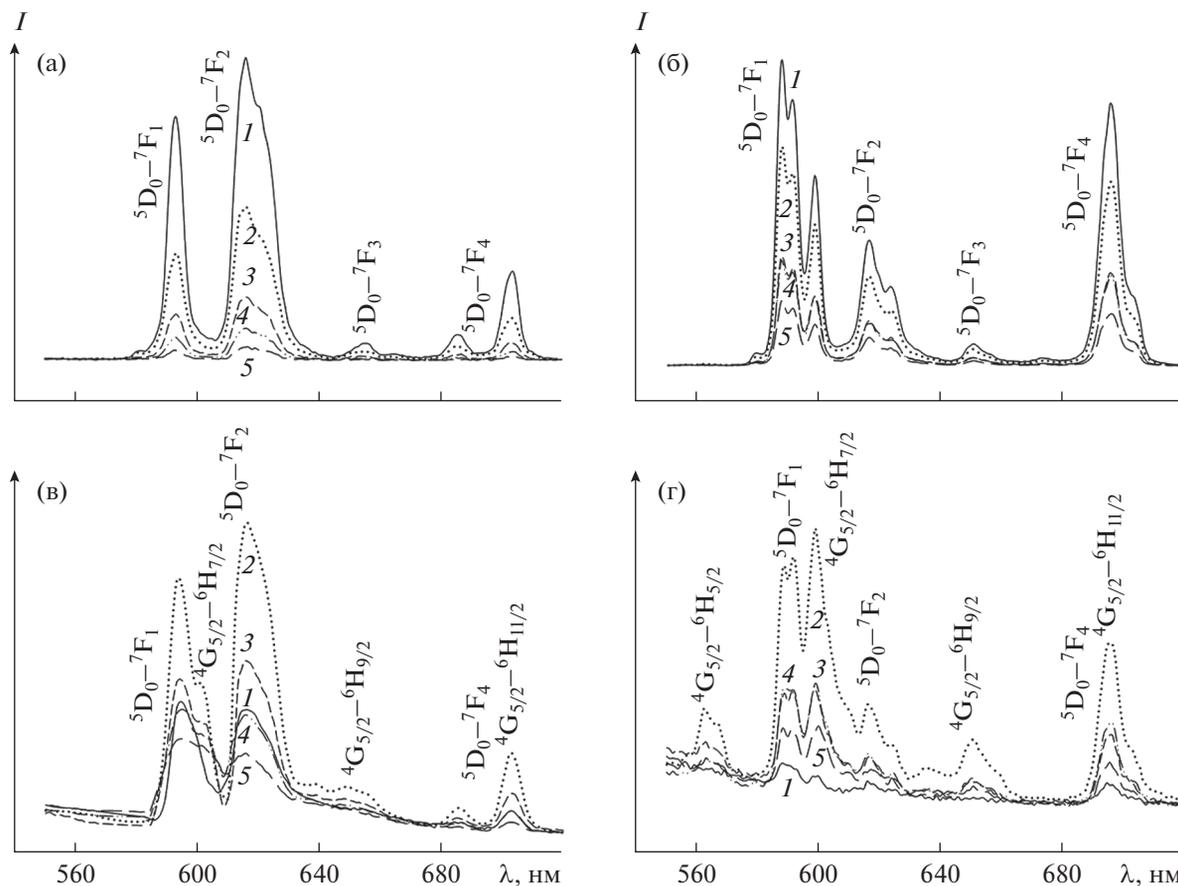


Рис. 3. Спектры люминесценции: а – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, б – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, в – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; г – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм, при $x = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.075 (4), 0.100 (5).

возбуждения могут регистрироваться серии полос, относящихся к переходам между мультиплетами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) иона Eu^{3+} и переходам $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{j/2}$ ($j = 5, 7, 9, 11$) иона Sm^{3+} [2, 4, 5, 10, 24, 26].

При длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм, равной длине волны максимума полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ в спектрах возбуждения люминесценции образцов ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3а), характер спектров люминесценции – положение полос переходов и распределение интенсивностей по полосам при добавлении иона Sm^{3+} или изменении его концентрации – не меняется и идентичен спектрам люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 3а, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ соответственно (рис. 3б, кривая 1). Следовательно, проявляющиеся в спектре люминесценции полосы обусловлены переходами $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} , а симметрия ближайшего окружения иона Eu^{3+} в кристаллической структуре в рядах указанных соединений сохраняется [26].

Такая же закономерность была отмечена для допированных ионами Eu^{3+} , а также совместно допированных ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} и Vb^{3+} ортобората и метабората лантана при изменении концентрации допирующих ионов [21, 22]. Как отмечалось нами ранее для ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ и метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ [21], спектры люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (рис. 3а) значительно отличаются от спектров $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3б), что естественно для различающихся кристаллических структур [26]. В спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ наиболее интенсивными являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda \sim 616$ нм) и магнитодипольного $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\lambda \sim 593$ нм) переходов. Наиболее интенсивные полосы в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ связаны с магнитодипольным переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (588–592 нм), а также с переходом иона Eu^{3+} с уровня $^5\text{D}_0$ на уровень $^7\text{F}_4$. Известно [26], что при возрастании степени искажения локального окружения ионов Eu^{3+} в структуре соединений наибольшую интенсив-

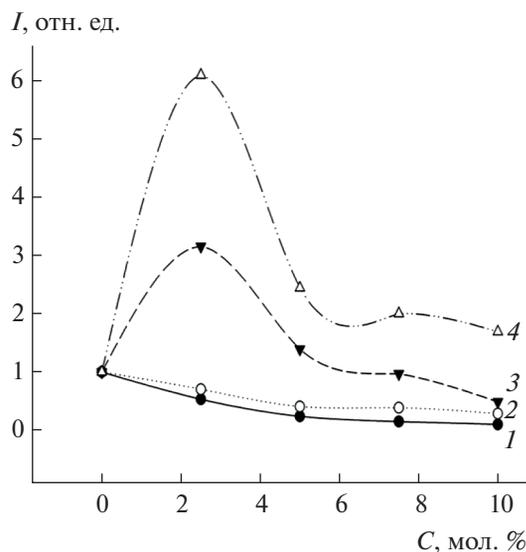


Рис. 4. Зависимости интегральной интенсивности люминесценции от концентрации иона Sm^{3+} : 1 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм; 2 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм; 3 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; 4 – $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$, $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм; 300 К.

ность имеют полосы электродипольного перехода $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$.

Существенные различия отмечают при сравнении спектров люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 3в, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г, кривая 1) и их допированных ионом самария образцов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ (рис. 3в, кривые 2–5) и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г, кривые 2–5) при возбуждении светом $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм. В спектре люминесценции ортобората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ появляются дополнительные широкие полосы излучения с максимумами при 602 и 648 нм, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ иона Sm^{3+} , а также полосы переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+} и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ иона Sm^{3+} в области 703 нм (рис. 3в) [5, 10, 26]. Помимо этого, в спектре люминесценции регистрируются интенсивные полосы излучения, характерные для иона Eu^{3+} и относящиеся к переходам $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ ($\lambda = 593$ нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ($\lambda = 616$ и 638 нм) [26]. Указанные полосы $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_1$ ($\lambda = 593, 589$ и 593 нм) и $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_2$ ($\lambda = 616$ и 637 нм) переходов иона Eu^{3+} присутствуют также в спектре люминесценции метабората $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ (рис. 3г). Одновременно в спектре люминесценции наблюдаются полосы в области 563, 606 и 651 нм, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ иона Sm^{3+} . В области 696 нм в спектре люминесценции метабората находятся полосы переходов $^5\text{D}_0\text{--}^7\text{F}_4$ иона Eu^{3+} и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ иона

Sm^{3+} [5, 10, 26]. Среди наблюдаемых в спектрах люминесценции полос излучения иона Sm^{3+} переходы $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{11/2}$ относятся к электродипольным, а переходы $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{5/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}\text{--}^6\text{H}_{7/2}$ носят электродипольный и магнитодипольный характер соответственно [5].

Сравнение интенсивности люминесценции соединений проводили путем сопоставления интегральных интенсивностей полос в спектрах люминесценции, регистрируемых при разных длинах волн возбуждения люминесценции. Как видно на рис. 4, при $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм введение 2.5 мол. % иона Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{BO}_3$ (рис. 4, кривая 1) или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{BO}_2)_3$ (рис. 4, кривая 2) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Последующее увеличение концентрации иона Sm^{3+} также снижает интенсивность люминесценции допированных боратов. При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) интенсивность люминесценции совместно допированных ионами 5 мол. % Eu^{3+} и 2.5 мол. % Sm^{3+} ортоборатов и метаборатов лантана существенно возрастает (рис. 4, кривые 3, 4). Следует отметить, что ион Sm^{3+} , в отличие от иона Eu^{3+} , эффективно поглощает при ~ 404 нм, при этом в спектре люминесценции соединений при $\lambda_{\text{ex}} = 404$ присутствуют, как показано выше, полосы переходов иона Eu^{3+} . Учитывая данный факт, такое увеличение интенсивности люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} соединений можно объяснить возможностью передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} . Разница в энергиях между уровнем $^4\text{G}_{5/2}$ иона-сенситизатора Sm^{3+} и уровнем $^5\text{D}_0$ иона Eu^{3+} невелика и составляет ~ 5.8 см $^{-1}$, что делает такую передачу энергии вполне возможной [5]. Дальнейшее добавление в состав соединений иона Sm^{3+} приводит к снижению интенсивности люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} – так называемого концентрационного тушения [23, 26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное допирование ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} ортобората LaBO_3 и метабората $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ и получение $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) проведено низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом при меньших температуре и времени процесса, чем при твердофазном синтезе.

При заместительном легировании образцы ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{BO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{BO}_2)_3$ кристаллизуются без изме-

нения кристаллической структуры с сохранением фаз структурного типа арагонита или моноклинной модификации α -типа соответственно. При этом увеличение концентрации иона Sm^{3+} приводит к медленному уменьшению объема элементарной ячейки.

Ортобораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ и метабораты $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ при возбуждении в максимуме люминесценции иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 615$ нм) имеют схожие спектры возбуждения люминесценции в области 230–320 нм и состоят из полосы переноса заряда $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ при 260 нм. В области 360–420 нм спектра возбуждения люминесценции образцов соединений, дополнительно допированных ионом Sm^{3+} при $\lambda_{\text{em}} = 615$ нм, проявляются полосы переходов f -электронов с основного состояния иона Eu^{3+} на возбужденные уровни $^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_4$, $^5\text{L}_6$, $^5\text{G}_{4,5}$ и дополнительные полосы, характерные для иона Sm^{3+} и связанные с переходами из основного состояния $^6\text{H}_{5/2}$ на уровни $^4\text{D}_{3/2}$, $^6\text{P}_{7/2}$, $^6\text{P}_{3/2}$, $^6\text{P}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$, $\text{K}_{11/2}$, $^6\text{I}_{13/2}$, $^6\text{I}_{11/2}$. Именно в области 360–450 нм, где проявляются полосы переходов как иона Eu^{3+} , так и иона Sm^{3+} , отмечены наибольшие изменения в перераспределении интенсивностей полос и их положении в зависимости от концентрации Sm^{3+} в составе соединений.

В спектрах люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм наиболее интенсивными являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ и магнитодипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ переходов, а в спектрах люминесценции $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ — полосы магнитодипольного $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$ переходов иона Eu^{3+} . При возбуждения светом ($\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм) в спектре люминесценции ортоборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x\text{VO}_3$ и метаборатов $\text{La}_{0.95-x}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_x(\text{VO}_2)_3$ регистрируются как полосы излучения, характерные для иона Eu^{3+} и относящиеся к переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0-^7\text{F}_4$, так и дополнительные полосы излучения, соответствующие переходам $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{G}_{5/2}-^6\text{H}_{11/2}$ иона Sm^{3+} .

При $\lambda_{\text{ex}} = 260$ нм в полосе переноса заряда иона Eu^{3+} введение 2.5 мол. % иона Sm^{3+} в состав $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{VO}_3$ или метабората $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{VO}_2)_3$ и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к падению интегральной интенсивности люминесценции. При возбуждении люминесценции в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} $\lambda_{\text{ex}} = 404$ нм интенсивность люминесценции совместно допированных $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}(\text{VO}_2)_3$ и $\text{La}_{0.925}\text{Eu}_{0.05}\text{Sm}_{0.025}\text{VO}_3$ возрастает. Следует отметить, что ион Sm^{3+} , в отличие от иона Eu^{3+} , эффективно поглощает при ~ 404 нм, при этом в

спектре люминесценции соединений присутствуют интенсивные полосы переходов иона Eu^{3+} . Учитывая, что при возбуждении светом ($\lambda_{\text{ex}} = 615$ нм) не происходит увеличения интенсивности люминесценции совместно допированных ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} соединений, рост интенсивности люминесценции при возбуждении в полосе максимального поглощения иона Sm^{3+} можно объяснить возможностью эффективной передачи поглощенной энергии ионом Sm^{3+} иону Eu^{3+} . Дальнейшее увеличение концентрации иона Sm^{3+} снижает интенсивность люминесценции, что, по-видимому, происходит из-за безызлучательного переноса энергии между редкоземельными ионами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 442. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.011>
2. Шмурак С.З., Кедров В.В., Куселев А.П. и др. // Физика тв. тела. 2022. Т. 64. № 1. С. 105. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.01.51839.217>
3. Halefoglu Y.Z. // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
4. Yang R., Sun X., Jiang P. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 258. P. 212. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.022>
5. Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 658. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.026>
6. Xu Y.W., Chen J., Zhang H. et al. // J. Mater. Chem. 2020. V. 8. P. 247. <https://doi.org/10.1039/c9tc05311e>
7. Ma C., Li X., Zhang M. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.064>
8. Omanwar S.K., Sawala. N.S. // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. № 11. P. 673. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1268-8>
9. Yang R., Qi Y., Gao Y. et al. // J. Lumin. 2020. V. 219. P. 116880. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116880>
10. Górný A., Sořtys M., Pisarska J. et al. // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 11. P. 1145. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.02.005>
11. Gopi S., Jose S.K., Sreeja E. et al. // J. Lumin. 2017. V. 192. P. 1288. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.009>
12. Steudel F., Ahrens B., Schweizer S. // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.066>

13. *Soltys M., Pisarska J., Leśniak M. et al.* // J. Mol. Struct. 2018. V. 1163. P. 418.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.03.021>
14. *Gao Y., Jiang P., Gao W. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 278. P. 120915.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120915>
15. *Zhu Q., Fan Z., Li S. et al.* // J. Asian Ceram. Soc. 2020. V. 8. № 2. P. 542.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1761084>
16. *Abaci O.G.H., Esenturk O., Yilmaz A. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 98. P. 109487.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109487>
17. *Zhang J., Yang M., Jin H. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 2. P. 247.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.015>
18. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П. и др.* // Физика тв. тела. 2019. Т. 61. № 1. С. 123.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.01.46903.192>
19. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* // Хим. технология. 2015. Т. 16. № 10. С. 576.
20. *Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ярусова С.Б.* Получение и свойства функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных и редких металлов. Владивосток: ВГУЭС, 2021. 348 с.
21. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 440.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21040218>
22. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1134.
23. *Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S.* // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 6. P. 1297.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.001>
24. *Sohn Y.* // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 1. Part B. P. 2467.
25. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A. Theory and Applications in Inorganic Chemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 2009.
26. *Blasse G, Grabmaier V.C.* Luminescent materials. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag., 1994. 233 p.