

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГРАНАТОВ $Y_3MgGa_3SiO_{12}$,
 $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ И $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cr^{3+}

© 2023 г. Н. М. Хайдуков^а, К. С. Никонов^а, М. Н. Бреховских^{а, *},
Н. Ю. Кирикова^б, В. А. Кондратюк^б, В. Н. Махов^б

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

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

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

Поступила в редакцию 25.03.2023 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 12.04.2023 г.

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены керамические образцы многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных 0.2 ат. % Cr^{3+} . В спектрах люминесценции синтезированных образцов гранатов зарегистрированы перекрывающиеся между собой широкополосная люминесценция в дальней красной области спектра, обусловленная переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} , и узкая полоса в интервале 690–700 нм, соответствующая бесфононной линии перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} . Узкополосная и широкополосная части спектров отнесены к излучениям от двух разных типов хромовых центров, находящихся в октаэдрической координации с различной степенью искажения и силы кристаллического поля, обусловленных наличием на октаэдрической позиции данных гранатов двух ионов, существенно различающихся по кристаллохимическим свойствам, а именно Mg^{2+} и Ga^{3+} (Al^{3+}). Исследованные люминофоры, обладающие широкополосной люминесценцией в фитоактивной дальней красной области спектра, имеют потенциал для использования в тепличных светодиодных светильниках.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, гранат, ионы хрома, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0044457X23600470, **EDN:** OAAOCL

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры, содержащие оптически активные ионы переходных металлов, привлекают внимание исследователей, разрабатывающих новые эффективные источники света. Наибольшее число люминофоров было создано на основе разнообразных соединений, легированных ионами Cr^{3+} , что позволило систематизировать оптические свойства ионов Cr^{3+} в зависимости от кристаллохимических особенностей кристаллических основ люминофоров [1, 2]. Трехвалентный ион хрома Cr^{3+} является эффективным излучающим центром в люминофорах красного, дальнего красного и ближнего инфракрасного спектральных диапазонов, которые широко применяются в таких областях, как ночное видение, оптическая визуализация *in vivo* и анализ свежести пищевых продуктов. В качестве источника света нового поколения светодиод, излучающий в красной и дальней красной спектральной области, получают нанесением соответствующего люминофора на синий светодиод. Такие компактные и эффективные ис-

точники света представляют большой интерес для практического применения [3]. В частности, актуальным направлением является разработка люминофоров, излучающих в красной и дальней красной спектральной области, на основе соединений, содержащих ионы Cr^{3+} , для агротехнического применения, а именно: для стимулирования роста растений в теплицах, поскольку в этих спектральных областях находятся полосы поглощения хлорофиллов А и В, а также фитохрома в основном (P_R) и возбужденном (P_{FR}) состояниях, отвечающих за рост растений [4, 5]. Для эффективного роста растений необходим синий свет с длиной волны в диапазоне 410–500 нм. Таким образом, эффективные лампы, состоящие из синего светодиода и возбуждаемого синим светом люминофора, легированного ионами Cr^{3+} и излучающего в красной или дальней красной области спектра, представляют значительный практический интерес для агротехники [6].

Структура энергетических уровней иона Cr^{3+} описывается хорошо известной диаграммой Танабе–Сугано [7] для ионов с электронной кон-

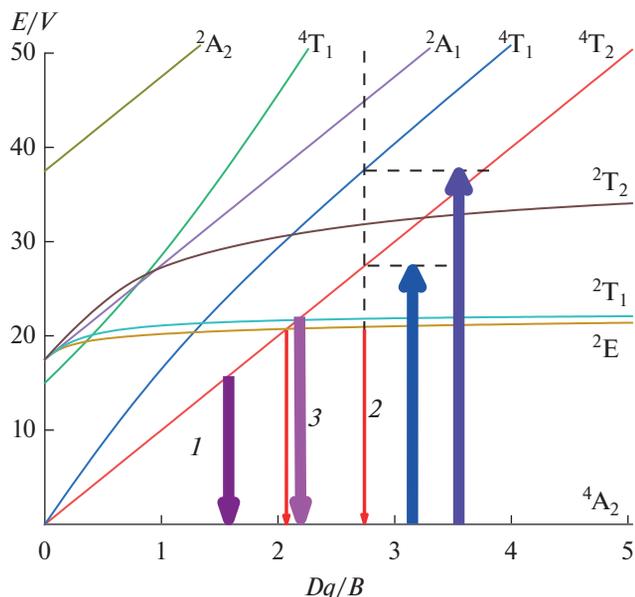


Рис. 1. Диаграмма Танабе–Сугано уровней энергии в зависимости от силы кристаллического поля для ионов с электронной конфигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле. Показаны излучательные переходы для случаев: слабого кристаллического поля (1); сильного кристаллического поля (2); при силе кристаллического поля вблизи точки пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E (3). Основные полосы возбуждения люминесценции показаны для случая сильного кристаллического поля при значении параметра $Dq/B \sim 2.7$.

фигурацией d^3 , находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле (рис. 1). Согласно диаграмме Танабе–Сугано, если параметр Dq/B (Dq – сила кристаллического поля; B – параметр Рака) не превышает величину ~ 2.08 , то можно ожидать широкополосной люминесценции, обусловленной разрешенным по спину переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Если же параметр Dq/B больше указанной выше величины, то будет наблюдаться узкополосный спектр люминесценции, соответствующий запрещенному по спину электронному переходу ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Если параметр Dq/B близок к точке пересечения уровней энергии 4T_2 и 2E , то могут наблюдаться оба типа переходов, и спектр будет представлять собой наложение узких линий, обусловленных переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, и несколько сдвинутой в длинноволновую область широкой полосы, соответствующей переходу ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} [8]. В этом случае будет наблюдаться также характерная температурная зависимость формы спектра люминесценции: интенсивность широкой полосы будет уменьшаться при понижении температуры, а узкой линии – увеличиваться, поскольку в этих условиях излучающий уровень 4T_2 заселяется термически [9]. С другой сто-

роны, если в структуре матрицы существуют два (или более) типа позиций ионов Cr^{3+} , то в спектре люминесценции могут присутствовать узкополосный и широкополосный спектры, соответствующие двум разным типам хромовых центров.

Разнообразные гранаты $\{A\}_3\{B\}_2\{C\}_3O_{12}$ широко используются в качестве кристаллических матриц для создания люминофоров на основе люминесценции легирующих ионов редкоземельных и переходных металлов, поскольку в такие гранаты на кристаллографические позиции с кубической $\{ \}$, октаэдрической $[]$ и тетраэдрической $()$ симметрией можно вводить катионы разного заряда и ионного радиуса как для изменения химического состава самой матрицы, так и в качестве активирующих ионов [10]. В структурах многокомпонентных гранатов $\{Y\}_3[MgGa](Ga_2Si)_3O_{12}$, $\{Y\}_3[MgGa](AlGaSi)O_{12}$ и $\{Y\}_3[MgGa](Al_2Si)O_{12}$ или $\{Y\}_3[MgAl](AlGaSi)O_{12}$ октаэдрические позиции, на которых может размещаться легирующий ион Cr^{3+} , занимают три разных иона: Mg^{2+} , Ga^{3+} и Al^{3+} , при этом ионы Ga^{3+} и Al^{3+} могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции вследствие их кристаллохимических особенностей [11]. Поэтому потенциально в данных гранатах можно ожидать существование различных типов оптических хромовых центров как следствие катионной разупорядоченности на октаэдрической позиции в структуре граната. В настоящей работе исследованы люминесцентные свойства серии гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}$ ($x = 0, 1, 2$), легированных ионами Cr^{3+} , с целью выяснения природы особенностей в наблюдаемых спектрах, а также оценки возможностей использования данных материалов как эффективных люминофоров, излучающих в дальней красной спектральной области (700–800 нм).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, содержащие 0.2 ат. % Cr^{3+} относительно ионов алюминия и галлия, были получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза с использованием Y_2O_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%), Ga_2O_3 (99.99%), SiO_2 (99.99%) и Cr_2O_3 (99.99%), а также $MgCO_3$ и MgF_2 в соотношении 1 : 1. MgF_2 использовали как источник магния и в качестве плавня для понижения температуры синтеза соответствующих гранатов. Исходные реактивы смешивали в соответствующих стехиометрии соотношениях и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. Порошковые смеси односно прессовали в матрице из нержавеющей стали при давлении ~ 150 МПа в таблетки диаметром 10 и толщиной ~ 2 мм. Спрессованные таблетки подвергали последовательному отжигу при температурах 600, 1000, 1150 и 1300°C в корун-

довых тиглях в течение 4 ч на воздухе. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенодифракционного анализа. В случае появления дополнительной фазы в образец добавляли 1–2 мас. % MgF_2 , чтобы компенсировать потерю MgO во время отжига [12, 13].

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке, в которой в качестве источника возбуждающего излучения применялся синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 [14]. 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 измерениях спектров люминесценции составляло 0.2 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 РТ100Ω.

Спектры возбуждения люминесценции и кинетику люминесценции измеряли при комнатной температуре, используя спектрофлуориметр SM 2203 (Solar, Минск). Источник возбуждающего излучения в приборе – импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько мс. Типичное спектральное разрешение при измерениях спектров возбуждения люминесценции составляло 2 нм. Измерения кинетики люминесценции при низкой температуре выполняли на вышеописанной установке [14] при возбуждении синим светодиодом, работающим в импульсном режиме, приводимом в действие генератором прямоугольных импульсов с шириной импульса 1 мс и периодом 100 мс. Периодический сигнал люминесценции от ФЭУ регистрировали цифровым запоминающим осциллографом АК ИП-4127/2. Из-за большой длительности возбуждающего импульса (~1 мс) кривые затухания люминесценции, зарегистрированные на данной установке, могли количественно анализироваться только для достаточно длительного времени распада – порядка нескольких мс.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамик контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом CuK_α -излучении. Для идентификации синтезиро-

ванных соединений использовали пакет программ DIFFRAC.EVA (Bruker) и базу данных COD. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что все синтезированные керамические образцы принадлежат к кубической сингонии и имеют структурный тип граната (рис. 2). Параметр кубической решетки a , определенный из анализа рентгенограмм, составляет 12.219, 12.125 и 12.032 Å для $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ соответственно, т.е. наблюдается некоторое уменьшение параметра a при замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} вследствие различия ионных радиусов этих ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр люминесценции ионов Cr^{3+} в каждом из синтезированных керамических образцов гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, измеренный при возбуждении синим светодиодом (455 нм) при 295 К (рис. 3), состоит из наложенных друг на друга узкой полосы при 695 нм и широкой полосы с максимумом в области 740–760 нм. Разумно предположить, что узкая полоса соответствует бесфононной линии (БФЛ) перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, а широкая полоса обусловлена переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} . Отметим, что спектральная ширина последней слишком велика для одного хромового центра, т.е. за широкую полосу, по-видимому, отвечает более чем один оптический центр. В пользу этого предположения говорит и асимметричная форма широких полос люминесценции. Как видно из рисунка, пик узкой полосы и максимум широкой полосы претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия, хотя сдвиг узкой полосы в данной серии из трех матриц $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ составляет всего ~4 нм, а широкая полоса сдвигается на ~25 нм. Это различие соответствует характеру изменения уровней энергии состояний ${}^2\text{E}$ и ${}^4\text{T}_2$ в зависимости от силы кристаллического поля Dq/B и подтверждает, что узкая полоса является следствием перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, а не является БФЛ широкополосной люминесценции перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$. При замещении ионов галлия ионами алюминия увеличивается также относительная интенсивность узкой полосы.

Измеренные при 295 К спектры возбуждения люминесценции демонстрируют характерную для спектров возбуждения люминесценции ионов Cr^{3+} форму с двумя основными широкими полосами, соответствующими переходам ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (более длинноволновая) и ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ в ионе Cr^{3+} (рис. 4). Обе полосы в спектрах возбуждения, как и в спектрах люминесценции, претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия иона-

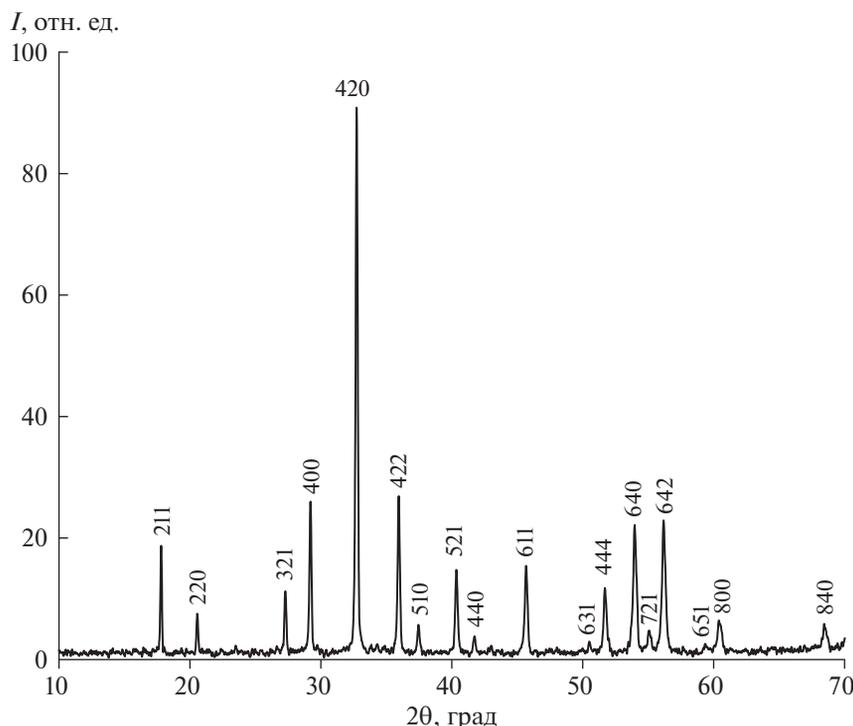


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма керамики граната $Y_3MgGaAl_2SiO_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$.

ми алюминия (особенно хорошо это видно в случае более коротковолновой полосы). Спектры возбуждения, полученные при детектировании люминесценции в области узкого пика ($\sim 693 \text{ нм}$) и широкой полосы ($\sim 750 \text{ нм}$), немного смещены по отношению друг к другу, хотя из-за спектрального перекрытия узкой и широкой полос люми-

несценции, а также малой интенсивности узкой полосы при 295 К полностью разделить их спектры возбуждения не представляется возможным, и измеренные спектры возбуждения фактически представляют собой спектры возбуждения широкополосной люминесценции, но детектируемой при разных длинах волн. Спектры возбуждения в области $\lambda > 650 \text{ нм}$ измеряли с временной задержкой ($\sim 10 \text{ мкс}$) по отношению к импульсу возбуждения от ксеноновой лампы, чтобы предотвратить регистрацию рассеянного света от лампы. В спектре возбуждения широкополосной люминесценции (750 нм) ионов Cr^{3+} в $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ имеется слабый пик при $\sim 693 \text{ нм}$, соответствующий по длине волны узкому пику в спектре люминесценции. Для остальных образцов, т.е. для $x = 0, 1$, никакая структура в аналогичной области спектров возбуждения люминесценции не просматривается.

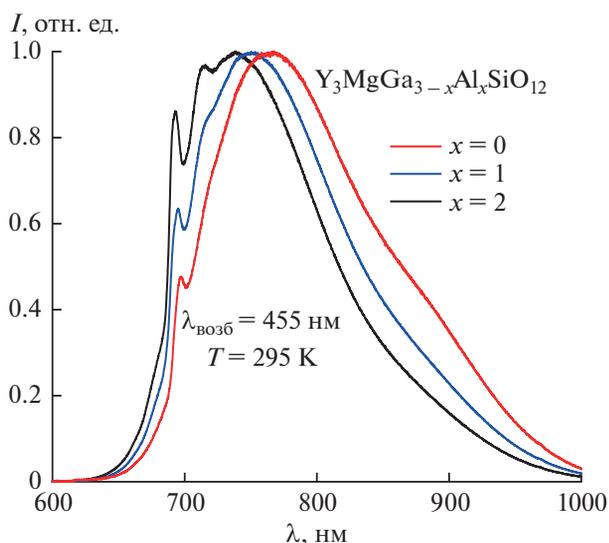


Рис. 3. Нормированные спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$), измеренные при комнатной температуре.

Кривые затухания люминесценции (рис. 5), детектируемой в области узкого пика ($\sim 695 \text{ нм}$) и широкой полосы ($\sim 750 \text{ нм}$) при комнатной температуре, также несколько отличаются и могут быть достаточно хорошо смоделированы двухэкспоненциальным распадом: $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$, хотя основной вклад в кинетику люминесценции дает более быстрая компонента с временем затухания, хорошо соответствующим времени распада для разрешенного по спину перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , а именно: ~ 0.10 и $\sim 0.16 \text{ мс}$ в $Y_3MgGa_3SiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ соответ-

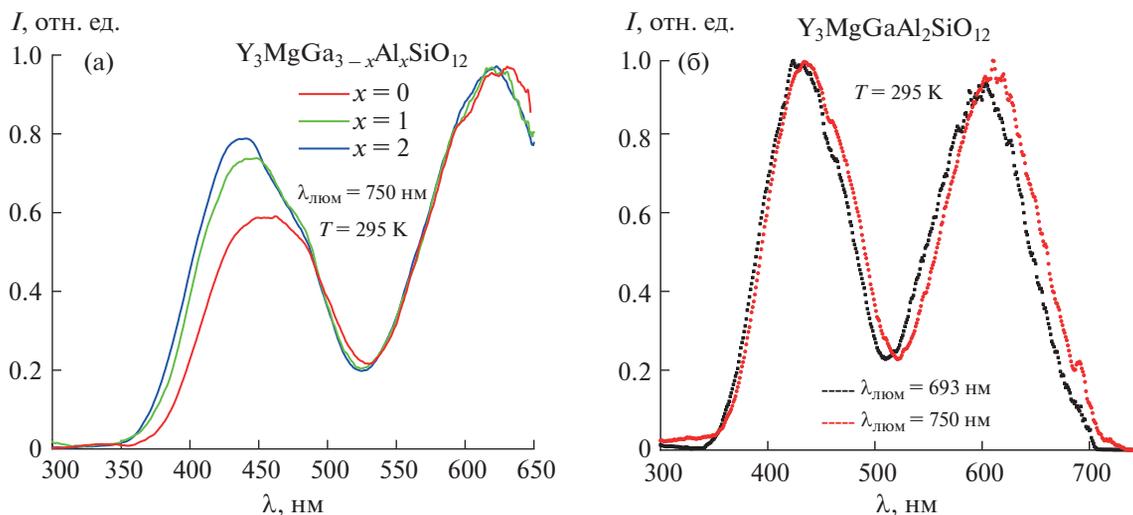


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 750 нм, полученные для серии гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{12} : 0.2$ ат. % Cr^{3+} ($x = 0, 1, 2$) (а), и спектры возбуждения люминесценции, регистрируемой при 750 и 693 нм, измеренные для граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2$ ат. % Cr^{3+} с временной задержкой ~ 10 мкс по отношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы (б).

ственно. Более длительная компонента (с $\tau \sim 1$ мс) ожидаемо составляет существенно меньшую долю в общей кинетике люминесценции, особенно при регистрации люминесценции в области широкой полосы (~ 750 нм), в соответствии с малой интенсивностью узкополосной люминесценции, обусловленной запрещенным по спину переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Спектры люминесценции, измеренные с различной временной задержкой по от-

ношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы, также ясно демонстрируют, что время затухания люминесценции в узких полосах больше, чем в широкой полосе (рис. 6), т.е. узкополосная и широкополосная люминесценция соответствует излучательным переходам с разных возбужденных состояний, имеющих разное время жизни.

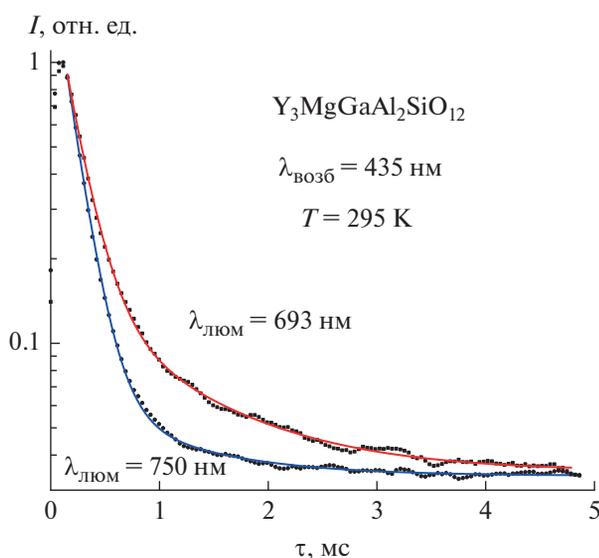


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции, измеренные при 750 и 693 нм для $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2$ ат. % Cr^{3+} . Результаты моделирования суммой двух экспонент для 750 нм: $\tau_1 = 0.16$ мс, $\tau_2 = 0.89$ мс, $A_2/A_1 = 0.03$; для 693 нм: $\tau_1 = 0.18$ мс, $\tau_2 = 1.01$ мс, $A_2/A_1 = 0.13$.

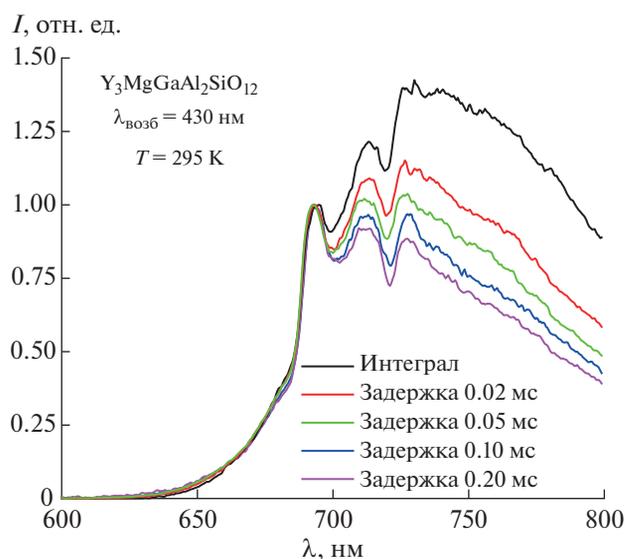


Рис. 6. Нормированные к интенсивности в пике ~ 693 нм спектры люминесценции граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : 0.2$ ат. % Cr^{3+} , измеренные с различной временной задержкой по отношению к возбуждающему импульсу ксеноновой лампы (возбуждение на длине волны 430 нм).

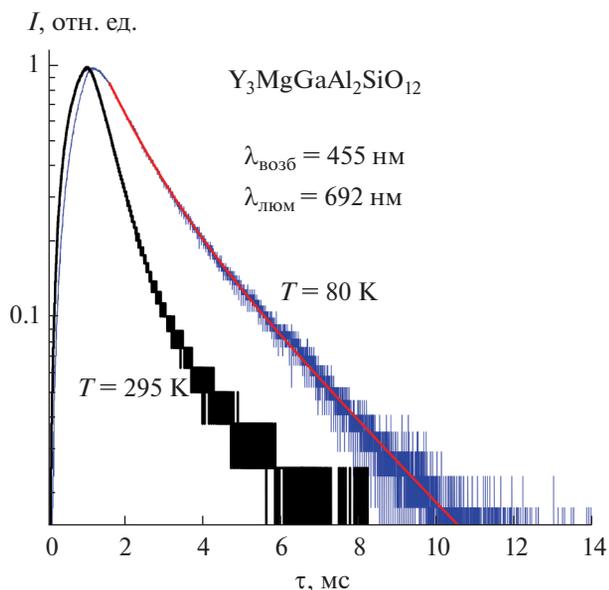


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции, регистрируемой на длине волны 692 нм при комнатной температуре и температуре жидкого азота, для $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$: 0.2 ат. % Cr^{3+} . Результат моделирования суммой двух экспонент для кривой, измеренной при температуре жидкого азота (красная кривая): $\tau_1 = 0.96$ мс, $\tau_2 = 2.70$ мс, $A_2/A_1 = 0.93$.

Измерения кривых затухания люминесценции ионов Cr^{3+} при температуре жидкого азота показали, что кинетика люминесценции в узком пике существенно медленней при низкой температуре, чем кинетика, измеренная на этой же длине волны при комнатной температуре. В качестве примера на рис. 7 показаны кривые затухания люминесценции ионов Cr^{3+} при 692 нм, измеренные при разных температурах для граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$. Для температуры 80 К моделирование кривой затухания люминесценции двухэкспоненциальным распадом дает оценки времени распада $\tau_1 = 0.96$ мс и $\tau_2 = 2.70$ мс с примерно равным соотношением амплитуд $A_2/A_1 = 0.93$, т.е. время затухания люминесценции в узком пике по порядку величины соответствует ожидаемому для запрещенного по спине перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$. Отметим, что в соответствии с данными работы [15] кинетика затухания люминесценции ионов Cr^{3+} в гранате $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ является чисто экспоненциальной, а время жизни возбужденного состояния ${}^2\text{E}$ равно 1.9 и 7.8 мс при комнатной температуре и 77 К соответственно. Несколько более короткое время и неэкспоненциальность кинетики затухания люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах $\text{Y}_3\text{MgGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{12}$ означают тушение люминесценции, которая может быть связана с возможной передачей энергии от хромовых центров на другие центры. Однако точность измерений кинетики люминесценции, выполняемых при низ-

кой температуре, не позволяет проводить реальный количественный анализ данных по кинетике люминесценции. По этой же причине можно получить только приблизительную оценку времени затухания широкополосной люминесценции ионов Cr^{3+} с уровня ${}^4\text{T}_2$ при температуре жидкого азота, которая для граната $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ дает величину порядка 0.5 мс при регистрации на длине волны 740 нм.

При понижении температуры образцов в их спектрах люминесценции (рис. 8) сильно возрастает интенсивность узкого пика, т.е. БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$; наблюдается небольшое (~2 нм) коротковолновое смещение спектрального положения этих пиков, характерное для БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} [16]; более четко проявляются дополнительные особенности с длинноволновой стороны от БФЛ, т.е. стоксовы вибронные линии; небольшое “плечо”, наблюдаемое в спектре люминесценции при комнатной температуре с коротковолновой стороны от БФЛ (антистоксовы вибронные линии), исчезает при низкой температуре. С другой стороны, спектральное положение и интенсивность широкой полосы демонстрируют разные тенденции для разных образцов гранатов. Для ионов Cr^{3+} в гранате $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$ при понижении температуры до ~80 К широкая полоса люминесценции демонстрирует значительный рост интенсивности и достаточно большой длинноволновый сдвиг (~40 нм). Для $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$: Cr^{3+} широкая полоса показывает незначительное увеличение интенсивности и небольшой длинноволновый сдвиг с уменьшением температуры. В $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ интенсивность и спектральное положение широкой полосы ионов Cr^{3+} практически не претерпевают заметных изменений с температурой. Следует отметить также довольно большое неоднородное уширение БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (полная ширина на полувысоте ~150 cm^{-1}), что обусловлено наличием структурной разупорядоченности в решетке данных многокомпонентных гранатов из-за статистического распределения разных катионов на октаэдрических и тетраэдрических позициях [17]. При низкой температуре также хорошо видна асимметричность формы БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, особенно четко проявляющаяся для ионов Cr^{3+} в матрице $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ (рис. 9), что отражает характерное расщепление излучательного уровня ${}^2\text{E}$ (в данном случае ~50 cm^{-1}) иона Cr^{3+} , наблюдаемое во многих матрицах либо из-за локального искажения симметрии кристаллического поля [18], либо из-за наличия двух типов Cr^{3+} -центров с близкими параметрами [19].

Таким образом, результаты измерений, проведенных для серии гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_{3-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{12}$ ($x = 0, 1, 2$), легированных ионами Cr^{3+} , показали,

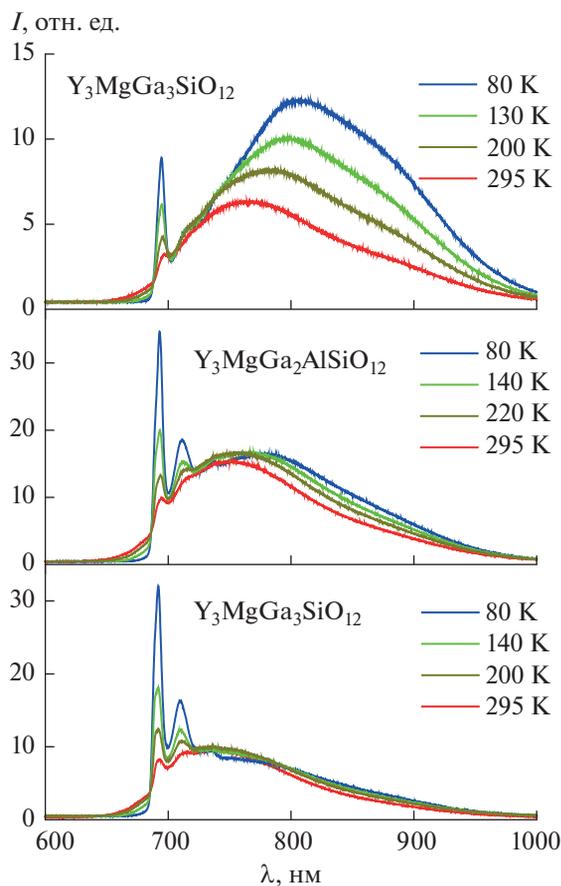


Рис. 8. Спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}:0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$), измеренные при разных температурах. Возбуждение при 455 нм.

что спектр люминесценции каждого из этих люминофоров состоит из наложенных друг на друга узких линий, приписанных БФЛ и вибронным линиям перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$, и широкой полосы, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} . Отметим, что измерения кривых затухания люминесценции подтвердили, что узкие линии нельзя связать с БФЛ и вибронными линиями люминесценции, обусловленной переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} , поскольку узкополосная и широкополосная люминесценция имеют разную кинетику затухания. Также отметим, что температурное поведение спектрального положения и соотношения интенсивностей узкополосной ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и широкополосной ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ люминесценции не соответствует случаю одного типа Cr^{3+} -центров, для которого параметр Dq/B близок к точке пересечения уровней энергии для состояний 4T_2 и 2E , что можно было ожидать по причине существования единственной октаэдрической позиции в структуре граната. Изменения с температурой узкой и широкой полос люминесценции выглядят как

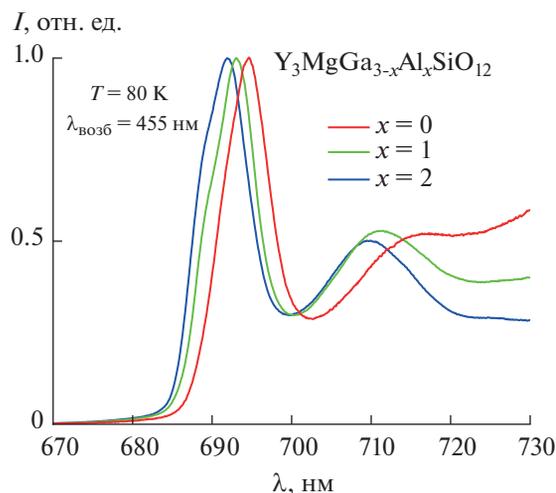


Рис. 9. Спектры люминесценции гранатов $Y_3MgGa_{3-x}Al_xSiO_{12}:0.2 \text{ ат. \% } Cr^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$) при температуре 80 К, показанные в узком спектральном диапазоне и нормированные к интенсивности узких пиков люминесценции.

независимые друг от друга. Таким образом, полученные данные самосогласованно интерпретируются, если предположить, что узкополосный и широкополосный спектры соответствуют двум разным типам хромовых центров. Тем не менее, вполне вероятно, что в широкую полосу вносят некоторый вклад и вибронные полосы люминесценции хромового центра, испускающего узкополосную ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ люминесценцию.

С использованием полученных данных по спектрам возбуждения люминесценции и известных формул [20] были рассчитаны значения параметра Dq/B для иона Cr^{3+} в исследуемых матрицах гранатов. В качестве величин энергии состояний 4T_1 и 4T_2 были взяты энергии фотонов в пиках соответствующих полос возбуждения люминесценции, что дает неточные результаты, поскольку реальным энергиям этих состояний соответствуют энергии чисто электронных переходов (т.е. БФЛ) ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_1$ и ${}^4A_2 \leftrightarrow {}^4T_2$. Однако определить точные значения энергий БФЛ этих переходов из полученных экспериментальных спектров для широких полос люминесценции и возбуждения люминесценции не представляется возможным, и результаты данных расчетов следует рассматривать как приблизительные оценки величины этого параметра. Полученные значения параметра Dq/B оказались равными 2.75, 2.47 и 2.38 для ионов Cr^{3+} в гранатах $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$ соответственно, т.е. заметно превосходят величину 2.08. Таким образом, расчеты показывают, что в указанной системе следует ожидать только узкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе

Cr^{3+} . Но за существование широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , должен отвечать другой хромовый центр, на который индуцируется кристаллическое поле с меньшим значением параметра Dq/B . С другой стороны, необходимо отметить, что диаграммы Танабе–Сугано построены для идеально-го октаэдрического кристаллического поля, и отклонение от октаэдрической симметрии приводит к различию между теоретическим и реальным спектроскопическим положением полос люминесценции.

Структура гранатов состоит из искаженных тетраэдров CO_4^{z-} , каждый из которых связан общими углами с искаженными октаэдрами BO_6^{y-} , создавая трехмерный каркас. Междоузлия заняты ионами металлов А, так что каждый из них оказывается окружен восемью атомами кислорода, которые находятся в углах искаженного куба, а именно додекаэдра. В нашем случае на додекаэдрической позиции находятся только трехвалентные ионы иттрия, а тетраэдрическую позицию статистически занимают ионы Si^{4+} и Ga^{3+} или Si^{4+} , Ga^{3+} и Al^{3+} , а также ион Cr^{3+} , который не проявляет оптической активности в тетраэдрическом окружении [21]. Также нет основания полагать, что может наблюдаться люминесценция ионов Cr^{3+} , расположенных на додекаэдрической позиции, учитывая, что наблюдается только узкополосная люминесценция на переходе ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ от ионов Cr^{3+} , занимающих октаэдрическую позицию в структуре $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [22], где инверсия между ионами Mg^{2+} и Al^{3+} (Cr^{3+}) более вероятна, чем между Y^{3+} и Ga^{3+} (Cr^{3+}), учитывая их ионные радиусы. Таким образом, наблюдаемый спектр люминесценции обусловлен ионами Cr^{3+} , занимающими единственную октаэдрическую позицию в структурах исследуемых гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, на которой статистически размещены ионы двухвалентного магния и трехвалентные ионы галлия или алюминия. В этом контексте необходимо отметить существенные различия в кристаллохимических свойствах ионов Mg^{2+} и Ga^{3+} , а также Al^{3+} , в частности в их ионных радиусах, а именно: 0.72, 0.62 и 0.535 Å соответственно для шестикратной координации. Это различие в свойствах приводит к локальным искажениям структуры гранатов, в частности октаэдрической позиции. Таким образом, спектроскопические свойства ионов Cr^{3+} обусловлены симметрией и силой кристаллического поля вследствие этих искажений. С другой стороны, в структуре граната октаэдры соединяются через общие углы с шестью тетраэдрами ионов Si^{4+} и трехвалентных ионов алюминия и галлия, которые в комбинации с октаэдрами магния и

трехвалентных ионов определяют симметрию и силу кристаллического поля. Учитывая, что для компенсации заряда тетраэдры ионов Si^{4+} предпочтительнее должны находиться в окружении ионов Mg^{2+} , чем октаэдров трехвалентных ионов, имеется некоторое ограниченное число комбинаций октаэдров трехвалентных ионов и магния с окружающими их тетраэдрами трехвалентных ионов и кремния. Доминирующие комбинации в статистическом распределении ионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям в структуре индуцируют симметрию и силу кристаллического поля, которые определяют оптические свойства хромовых центров в исследуемых гранатах. Другими словами, в структурах гранатов $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, $\text{Y}_3\text{MgGa}_2\text{AlSiO}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ проявляются две системы кристаллического поля, индуцируемого относительно небольшими трехвалентными ионами Ga^{3+} и Al^{3+} и более крупными двухвалентными ионами Mg^{2+} , и надо полагать, что сила кристаллического поля, обусловленная трехвалентными ионами, несколько больше, чем этот параметр, определяемый более крупным двухвалентным ионом. Соответственно, узкополосная люминесценция обусловлена ионами Cr^{3+} , находящимися в кристаллическом поле, индуцируемом относительно небольшими трехвалентными ионами, а широкополосная люминесценция – ионами Cr^{3+} , находящимися в более слабом кристаллическом поле, вызванном более крупными двухвалентными ионами магния.

В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано уровней энергии для d^3 -ионов, энергия излучающего уровня ${}^2\text{E}_g$ иона Cr^{3+} практически не зависит от силы кристаллического поля, воздействующего на ион Cr^{3+} (рис. 1). Считается общепризнанным [23], что эта энергия определяется эффектом делокализации внешних d -электронов иона Cr^{3+} из-за образования химических связей с лигандами (нефелоксетический эффект), а именно: эта энергия выше для более ионной связи и ниже для более ковалентной связи. В связи с этим необходимо отметить, что БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ для ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ детектируется при 690 нм [24], т.е. при гетеровалентном замещении $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Ga}^{3+}$ БФЛ данного перехода (в соответствии с нашими данными) сдвигается в длинноволновую область до 694 нм для ионов Cr^{3+} в $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$. Таким образом, ковалентная компонента связи $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ увеличивается при замещении Ga на Mg, имеющий несколько меньшую величину электроотрицательности, а именно 1.81 и 1.31 соответственно. При последующем замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} происходит незначительный сдвиг полосы люминесценции в коротковолновую область, и здесь необходимо отметить, что такой же сдвиг в коротковолновую область наблюдается для полосы

люминесценции ионов Cr^{3+} в гранатах $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [24].

Спектр широкополосной люминесценции, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионах Cr^{3+} , также претерпевает коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия. В соответствии с диаграммой Танабе–Сугано уровней энергий для d^3 -ионов (рис. 1), коротковолновый сдвиг данной полосы наблюдается при увеличении силы кристаллического поля, действующего на ион Cr^{3+} . Действительно, при замещении ионов Ga^{3+} на ионы Al^{3+} , имеющие меньший радиус, наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки и, как следствие, уменьшение расстояния от иона Cr^{3+} до ближайших ионов кислорода в октаэдре, что должно приводить к увеличению силы кристаллического поля. По той же причине обе полосы в спектрах возбуждения люминесценции также претерпевают ожидаемый коротковолновый сдвиг при замещении ионов галлия ионами алюминия из-за увеличения энергии состояний ${}^4\text{T}_2$ и ${}^4\text{T}_1$ при увеличении силы кристаллического поля.

Увеличение интенсивности люминесценции при понижении температуры от комнатной до более низкой означает, что при комнатной температуре данный тип люминесценции испытывает температурное тушение. В качестве механизма температурного тушения для ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ люминесценции d^3 -ионов (Cr^{3+} , Mn^{4+}) обычно рассматриваются термостимулированные безызлучательные переходы через активационный барьер по схеме: ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (рис. 10а) [25]. Для люминесценции на переходе ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ очевидным каналом тушения является термостимулированный безызлучательный переход из возбужденного состояния ${}^4\text{T}_2$ в основное состояние ${}^4\text{A}_2$ (рис. 10б). Как хорошо видно на диаграммах (рис. 10), в обоих случаях энергия активации и, следовательно, температура тушения люминесценции увеличиваются при увеличении энергии состояния ${}^4\text{T}_2$ или при уменьшении релаксации решетки около иона хрома при его переходе в возбужденное состояние ${}^4\text{T}_2$. Исследования температурных зависимостей спектров люминесценции для данной серии гранатов показали, что только в случае матрицы $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$ широкополосная люминесценция ионов Cr^{3+} , т.е. люминесценция, обусловленная переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , не претерпевает температурного тушения в диапазоне температур 80–295 К, и это коррелирует с тем фактом, что энергия перехода ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} является наибольшей в данной матрице в рассматриваемой серии гранатов, т.е. энергия активации температурного тушения люминесценции Cr^{3+} в этой матрице должна быть наибольшей.

Длинноволновое смещение положения максимума широкой полосы люминесценции при понижении температуры, наблюдаемое особенно отчетливо для матрицы $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12}$, происходит на самом деле в результате роста интенсивности в длинноволновой части ее спектра. Поскольку в матрицах этих многокомпонентных гранатов имеется сильное неоднородное уширение спектров из-за разупорядоченности структуры, можно предположить, что фактически в этих матрицах имеется множество хромовых центров с различным локальным кристаллическим полем, т.е. с различающимися значениями энергии излучательных состояний ${}^4\text{T}_2$ иона Cr^{3+} . Существование нескольких хромовых центров можно продемонстрировать, разложив спектр люминесценции на несколько полос. На рис. 11 показан пример разложения на несколько полос спектра люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% } \text{Cr}^{3+}$, преобразованного в спектр на единичный интервал энергии и приведенного в энергетическом масштабе по оси x . В данном примере, который следует рассматривать как некоторое приближение к истинной структуре спектра, форма спектра представляет собой наложение узкополосного спектра (уширенные БФЛ и вибранные полосы), обусловленного переходом ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, и двух широких полос, соответствующих двум хромовым центрам с люминесценцией, обусловленной переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} , хотя реально таких центров с несколько различающейся энергией данного перехода может быть множество. При понижении температуры условия для тушения перестают выполняться для хромовых центров с наименьшей энергией состояния ${}^4\text{T}_2$ в Cr^{3+} , т.е. с наименьшей энергией активации температурного тушения, и интенсивность их люминесценции, т.е. люминесценции в длинноволновой части спектра, растет. В матрице $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12}$, в которой энергия состояний ${}^4\text{T}_2$ иона Cr^{3+} наибольшая, условия для температурного тушения в рассматриваемой области температур не выполняются ни для каких хромовых центров, образующихся при замещении ионов Ga^{3+} или Al^{3+} , и тушение ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ люминесценции не наблюдается.

Спектр люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGaAl}_2\text{SiO}_{12} : \text{Cr}^{3+}$ с максимумом полосы при ~ 740 нм хорошо перекрывается со спектром поглощения фитохрома P_{FR} , а коротковолновая полоса возбуждения данной люминесценции хорошо соответствует спектру люминесценции стандартного синего светодиода 455 нм, т.е. данный люминофор может представлять практический интерес для использования в лампах искусственного освещения в теплицах для стимулирования роста растений.

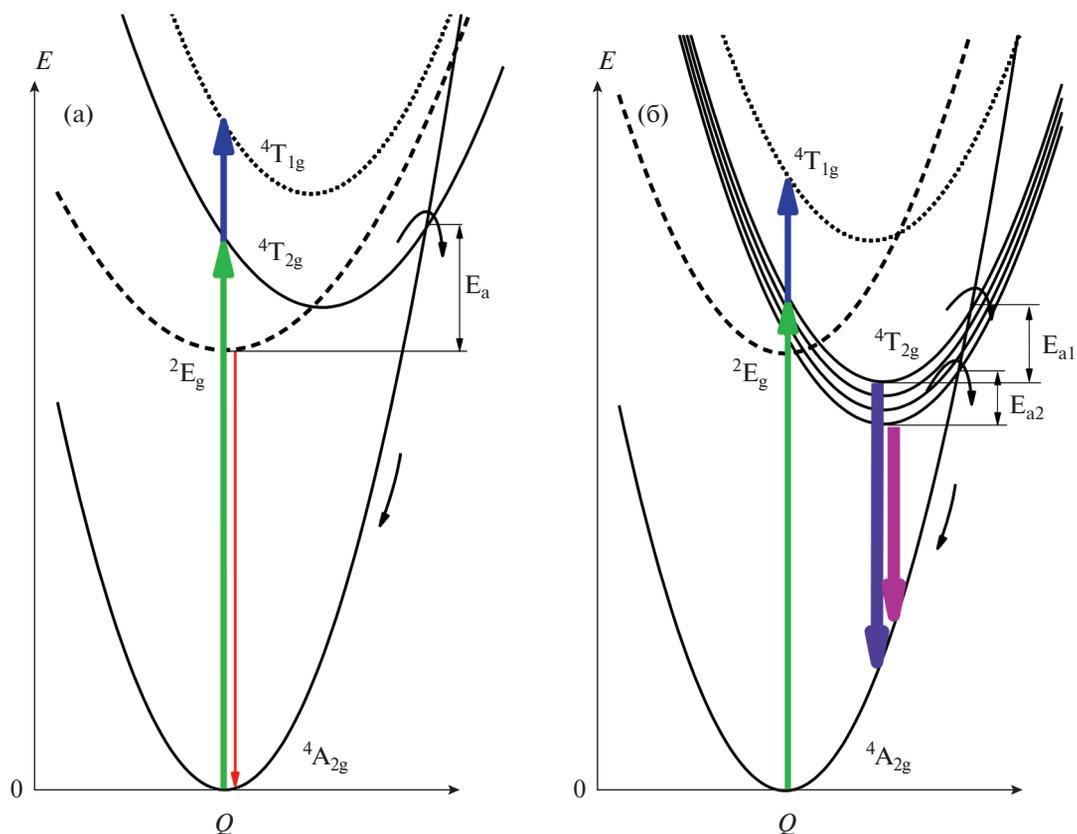


Рис. 10. Схема энергетических уровней, а также радиационных и безызлучательных переходов в пространстве конфигурационной координаты для ионов Cr^{3+} , описывающая механизм температурного тушения люминесценции для Cr^{3+} -центров при люминесценции, обусловленной переходами ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (а) и ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (б). Широкие стрелки вверх – полосы поглощения, тонкая стрелка вниз (а) – излучательный переход ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, широкие стрелки вниз (б) – излучательные переходы ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, тонкие изогнутые стрелки – безызлучательные переходы. E_a – энергия активации температурного тушения.

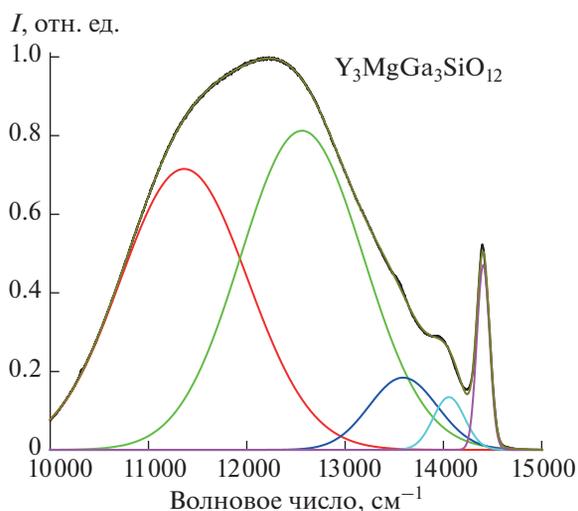


Рис. 11. Разложение на несколько полос (гауссиан) спектра люминесценции $\text{Y}_3\text{MgGa}_3\text{SiO}_{12} : 0.2 \text{ ат. \% Cr}^{3+}$ при 80 К, преобразованного в спектр на единичный интервал энергии и приведенного в энергетическом масштабе по оси x .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах люминесценции образцов многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных трехвалентными ионами хрома, наблюдается как широкополосная люминесценция, перекрывающая дальнюю красную область спектра, вследствие перехода ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионах Cr^{3+} , так и узкая полоса в районе 690–700 нм, соответствующая БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Cr^{3+} . Узкополосная и широкополосная части спектра относятся к двум разным типам хромовых центров, находящихся в октаэдрических координациях с различной степенью искажения и силы кристаллического поля, обусловленных наличием на октаэдрической позиции двух ионов, имеющих существенные различия в кристаллохимических свойствах, а именно Mg^{2+} и Ga^{3+} (Al^{3+}). Необходимо отметить, что широкая полоса люминесценции и две основные полосы в спектре возбуждения этой люминесценции претерпевают коротковолновый сдвиг при замещении ионов Ga^{3+} ионами Al^{3+} . Таким образом, варьируя состав многокомпонентных гранатов, можно получить спектральный сдвиг полосы люминесценции легирующих ионов Cr^{3+} . Из-за наличия двух разных типов хромовых центров в исследованных многокомпонентных гранатах данные люминофоры сочетают в себе два типа оксидных люминофоров, активированных ионами Cr^{3+} : O–Cr–A и O–Cr–B (по классификации, предложенной в работе [1]). Люминофоры на основе многокомпонентных гранатов, легированных ионами Cr^{3+} , имеют потенциал для использования в тепличных светодиодных светильниках, так как они обладают широкополосной люминесценцией в фитодальней красной области спектра, эффективно возбуждаемой излучением синего светодиода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий ИОНХ им. Н.С. Курнакова и Физического института им. П.Н. Лебедева.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 2. P. 026001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdc01>
2. *Adachi S.* // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021. V. 10. № 3. P. 036001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abdfb7>
3. *Nair G.B., Swart H.C., Dhoble S.J.* // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 109. P. 100622. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>
4. *Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P.* // *Luminescence.* 2021. V. 36. P. 560. <https://doi.org/10.1002/bio.3991>
5. *Fang M.H., De Guzman G.N.A., Bao Z. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 11013. <https://doi.org/10.1039/d0tc02705g>
6. *Zhen S., Bugbee B.* // *Plant, Cell Environment.* 2020. V. 43. № 5. P. 1259. <https://doi.org/10.1111/pce.13730>
7. *Tanabe Y., Sugano S.* // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954. V. 9. P. 776. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
8. *Malysa B., Meijerink A., Jüstel T.* // *J. Lumin.* 2018. V. 202. P. 523. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.076>
9. *Huang D., Zhu H., Deng Z. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 164. <https://doi.org/10.1039/d0tc04803h>
10. *Bindhu A., Naseemabeevi J.I., Ganesanpotti S.* // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2022. V. 47. № 5. P. 621. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1935211>
11. *Sun B., Jiang B., Fan J., et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2023. V. 106. № 1. P. 513. <https://doi.org/10.1111/jace.18772>
12. *Khaidukov N.M., Makhov V.N., Zhang Q. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2017. V. 142. P. 524. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.04.013>
13. *Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 8. С. 1027. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080061>
14. *Хайдуков Н.М., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 4. С. 531. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040092>
15. *Mares J.A., Nie W., Boulon G.* // *J. Phys. France.* 1990. V. 51. P. 1655. <https://doi.org/10.1051/jphys:0199000510150165500>
16. *McCumber D.E., Sturge M.D.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. P. 1682. <https://doi.org/10.1063/1.1702657>
17. *Jansen T., Jüstel T., Kirm M. et al.* // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 314. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.054>

18. *Pott G.T., McNicol B.D.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 132.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)
19. *Abritta T., Melamed N.T., Maria Neto J., De Souza Barros F.* // J. Lumin. 1979. V. 18–19. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(79\)90098-X](https://doi.org/10.1016/0022-2313(79)90098-X)
20. *Henderson B., Imbush G.F.* Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Oxford: Clarendon Press, 1989.
21. *Shang L., Liu M., Duan C.K.* // J. Phys. Chem. Lett. 2022. V. 13. № 45. P. 10635.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c02835>
22. *Quérel G., Reynard B.* // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. № 2. P. 195.
<https://doi.org/10.1029/97GL03614>
23. *Brik M.G., Camardello S.J., Srivastava A.M.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2015. V. 4. № 3. P. R39.
<https://doi.org/10.1149/2.0031503jss>
24. *Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Rodnyi P.A. et al.* // J. Lumin. 2018. V. 200. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.04.017>
25. *Senden T., van Dijk-Moes R.J.A., Meijerink A.* // Light Sci. Appl. 2018. V. 7. P. 8.
<https://doi.org/10.1038/s41377-018-0013-1>