

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Синтезированы фторидные стекла системы $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF$ (ZBLAN) с частичной степенью замещения фтора хлором, легированные трифторидом хрома. Полученные спектральные данные подтверждают, что ионы хрома входят в структуру стекол и демонстрируют широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Cr^{3+} . Наблюдаемый длинноволновый сдвиг полосы широкополосной люминесценции и полос поглощения Cr^{3+} во фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом соответствует ожидаемому поведению спектров люминесценции и поглощения Cr^{3+} при замещении ионов фтора ионами хлора, которое должно приводить к ослаблению силы кристаллического поля, воздействующего на ионы Cr^{3+} . При комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} при 888 и 908 нм сильно потушена вследствие термостимулированного безызлучательного перехода из возбужденного состояния 4T_2 в основное состояние 4A_2 .

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

DOI: 10.31857/S0044457X23600603, EDN: MYQKRN

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

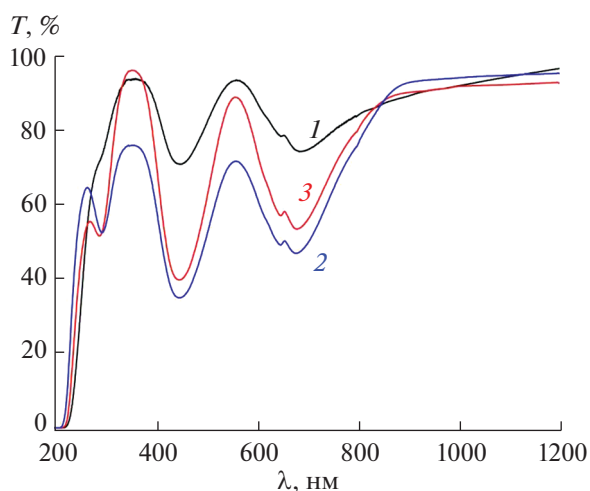


Рис. 1. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

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

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

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

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

Спектры люминесценции стекол исследовали на установке, в которой в качестве источника возбуждающего излучения использовали синий (455 нм) светодиод фирмы Mightex, управляемый контроллером SLA-1000-2 [19]. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”). Детектирование люминесценции осуществляли с помощью ФЭУ-62, обладающего высокой чувствительностью в дальней красной области спектра (максимальная спектральная чувствительность при 800 нм). Спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции составляло 10 нм. Температура образца могла изменяться в диапазоне от комнатной (295 К) до температуры жидкого азота (~ 80 К). Для низкотемпературных измерений использовали малогабаритный азотный криостат проливного типа специальной конструкции. Температуру контролировали с помощью калиброванного платинового термосопротивления $\text{PT}100\Omega$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

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

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

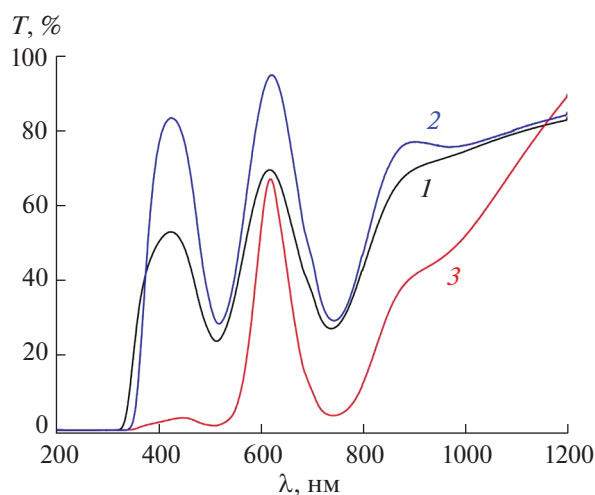


Рис. 2. Спектры пропускания стекол (при 295 К) состава $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$, легированного CrF_3 в концентрации 1 – 0.3; 2 – 0.5; 3 – 1 мол. %.

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

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

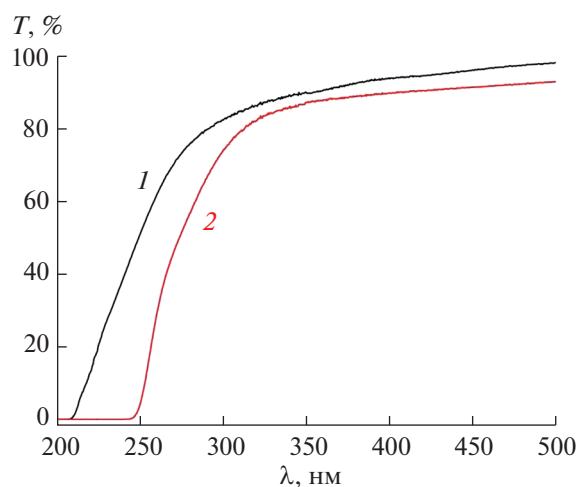


Рис. 3. Спектры пропускания около УФ-края поглощения нелегированных фторидного (1) и фторид-хлоридного (2) стекол.

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

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

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

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

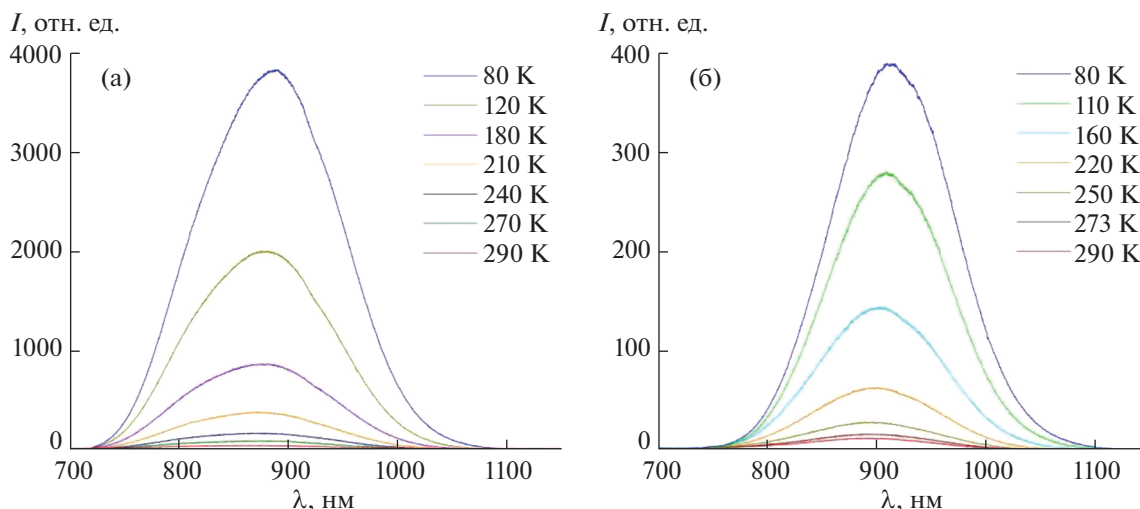


Рис. 4. Температурные зависимости спектров люминесценции стекол при возбуждении светодиодом 455 нм: а – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} - 0.5\text{CrF}_3$, б – $55.8\text{ZrF}_4 \cdot 14.4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3.8\text{AlF}_3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

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

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

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

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

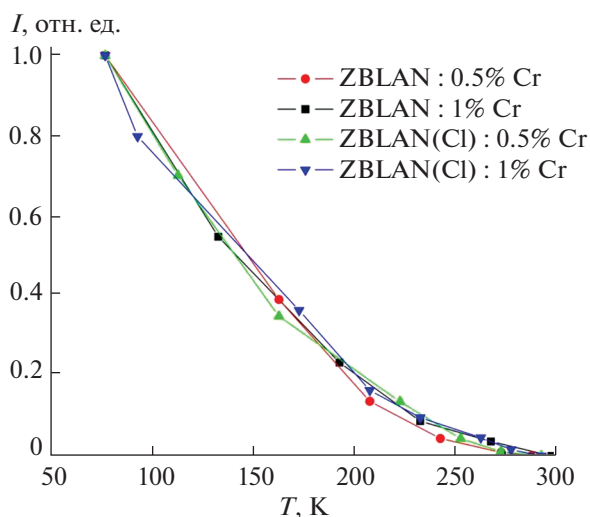


Рис. 5. Нормированные зависимости интегральной интенсивности люминесценции для фторидного и фторид-хлоридного стекол, легированных 0.5 и 1% CrF_3 .

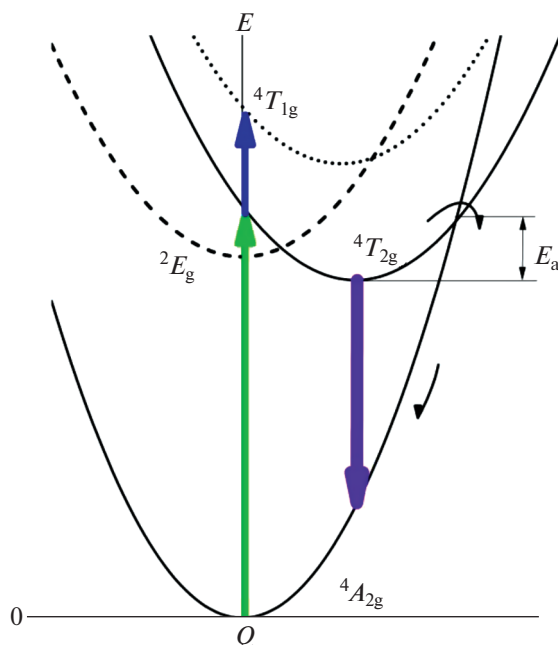


Рис. 6. Схема энергетических уровней, а также радиационных и безызлучательных переходов в пространстве конфигурационной координаты для ионов Cr^{3+} , описывающая механизм температурного тушения люминесценции ионов Cr^{3+} . Стрелки вверх – основные полосы поглощения, широкая стрелка вниз – излучательный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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

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