

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.65+541.45+621.793+541.16

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА,
ФОСФАТА И ТИТАНАТА ЕВРОПИЯ(III) И ЕВРОПИЯ(II)

© 2022 г. Н. И. Стеблевская^а, *, М. В. Белобелецкая^а, Т. П. Яровая^а, П. М. Недозоров^а

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

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

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 23.07.2021 г.

Комбинированием двух методов — экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического оксидирования получены люминесцирующие композитные материалы на основе фосфатов, вольфраматов и титанатов европия(III) и европия(II) на титановой подложке. Приведены данные по морфологии и составу многокомпонентного композита. Установлена зависимость фазового состава и люминесцентных характеристик комбинированного покрытия от количества циклов нанесения экстракта и температуры отжига. Показано, что в зависимости от температуры пиролиза прекурсора в составе покрытия образуются соединения европия(II) или европия(III). Люминесцентные характеристики образцов полученных сложнооксидных композитов определены по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К. Получены композиты, проявляющие люминесценцию как в широкой области ($\lambda = 450\text{--}720$ нм), так и только в красной области ($\lambda_{\text{max}} \sim 620$ нм) спектра.

Ключевые слова: покрытия, люминесценция, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, пиролиз экстрактов

DOI: 10.31857/S0044457X22020167

ВВЕДЕНИЕ

На основе неорганических соединений редкоземельных элементов получают функциональные материалы, используемые в магнитных, оптических и электрических устройствах для авиационной техники, машиностроения, медицины, энергетики, цифровой микроэлектроники [1–3]. Модификация и улучшение функциональных свойств подобных материалов осуществляются путем создания многокомпонентных композитов, которые могут быть получены в результате нанесения тонкопленочных покрытий различными методами [4–18]. У каждого из физико-химических методов нанесения покрытий есть свои преимущества и недостатки при получении конкретных композитов того или иного функционального назначения.

При осаждении из газовой фазы в вакууме применяют термическое испарение или ионное распыление заранее синтезированного соединения-мишени [6, 9, 10, 16–18]. В первом случае используют резистивный, электронно-лучевой, индукционный, электродуговой, лазерный нагрев, а во-втором — ионную пушку или плазму. Покрытия из металлов и оксидов получают электрохимическими методами, одним из которых является плазменно-электролитическое оксидирование

(ПЭО) [11–15]. Для модификации и создания композитов используют химическое осаждение из паровой фазы, из жидких растворов и суспензий (водных или органических), как, например, в экстракционно-пиролитическом (ЭП) методе [4, 5, 7, 8]. Для создания многослойных композитов нами предложено использовать комбинированные методы, например, ПЭО и ЭП-метод [19, 20]. Сочетание указанных методов показало свою перспективность при получении композитов с биомедицинскими, магнитными и другими свойствами [19, 20].

Проводить исследования по использованию комбинированного ПЭО + ЭП-метода для получения композитов лучше всего на достаточно хорошо изученных в процессах получения ПЭО-слоев анодно- или (переменно) анодно-катодно-поляризованных вентильных металлах, преимущественно алюминии и титане или их сплавах [12, 13]. В методе ПЭО наиболее хорошо адаптирован технический титан ВТ1-0. Нанесение модифицирующих слоев определенного состава на титан приводит к улучшению или расширению его полезных свойств при получении каталитических и биомедицинских материалов. В частности, композиты с люминесцирующими соединениями европия в составе покрытий могут быть полез-

ны в фотокатализе и биомедицине, например, для зондирования процессов имплантации. Дальнейшие исследования по получению комбинированным ПЭО + ЭП-методом покрытий сложного химического состава важны как для получения знаний о методе и лежащих в его основе процессах и закономерностях, так и для получения новых композитов с определенными свойствами или комплексом свойств.

В настоящей работе приведены данные о получении и свойствах тонкопленочных люминесцирующих покрытий на основе неорганических соединений европия(III) и европия(II) комбинированием экстракционно-пиролитического метода с плазменно-электролитическим оксидированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов использовали плоские образцы технического титана ВТ1-0 (99.2–99.7% Ti) размерами $3.5 \times 0.5 \times 0.1$ см³. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ (по объему) при 70°C, промывание дистиллированной водой и сушку при 70°C на воздухе.

Электролит 2PBW (50 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 26$ г/л $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 4$ г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) готовили растворением необходимого количества солей в дистиллированной воде при нагревании и перемешивании. Плазменно-электрохимическую обработку образцов выполняли в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Анодные оксидные покрытия на титановой основе формировали в гальваностатическом режиме при плотности постоянного тока 0.05 А/см², время процесса составляло 10 мин. Противоеlectродом служил корпус ванны, источником тока — управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Раствор электролита перемешивали при помощи магнитной мешалки. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала 30°C.

Для получения насыщенных экстрактов европия(III) в качестве водной фазы использовали хлоридные и нитратные растворы, содержащие 6.6×10^{-3} моль/л европия(III). Экстракцию европия из хлоридных водных растворов проводили смешанным раствором хлорида триалкилбензиламмония (ТАБАХ) и ацетилацетона (АА) в бензоле, взятых в соотношении ТАБАХ : АА = 1 : 10, или из нитратных растворов бензольным раствором АА в присутствии 1,10-фенантролина (ФЕН) в соотношении Eu : ФЕН : АА = 1 : 2 : 10. Экстракция европия из хлоридных или нитратных водных растворов указанными экстрагентами характеризуется значительными коэффициентами распре-

деления европия и позволяет эффективно получать насыщенные европием органические фазы, пригодные для последующего использования в экстракционно-пиролитическом методе. Кроме того, выбор указанных экстрагентов обусловлен их доступностью. Во всех случаях для получения необходимого значения рН (7.0–7.5) водной фазы использовали водный раствор аммиака. Водные растворы контактировали в течение получаса с равной по объему органической фазой. Концентрацию европия в водных растворах до и после экстракции контролировали атомно-абсорбционным и рентгенорадиометрическими методами.

Следует отметить, что в данной работе предполагалось с помощью ЭП-метода получить композиты, содержащие поли tantalаты европия, поэтому готовили насыщенные экстракты как европия, так и тантала. Для получения насыщенных экстрактов тантала использовали 0.0027 М водный раствор тантала, приготовленный сплавлением танталовой кислоты и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ с последующим выщелачиванием оксалатом аммония. В качестве экстрагента использовали бензольный раствор 0.04 моль/л триалкилбензиламмоний-сульфата, полученного обработкой ТАБАХ 0.1 М серной кислотой. Концентрацию тантала в водных растворах до и после экстракции контролировали рентгенофлюоресцентным методом на спектрометре с полным внешним отражением TXRF-8030C (FEI Company, Германия).

Для получения покрытий насыщенные экстракты металлов предварительно смешивали в пропорции Eu : Ta = 1 : 7, отгоняли растворитель при 50–60°C, затем наносили маслообразный прекурсор на подготовленную методом плазменно-электролитического оксидирования титановую подложку, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при 50–70°C и прокаливанием образцов при температуре 600°C в течение 1 ч.

Фазовый состав исходных и модифицированных покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Для анализа рентгенограмм использовали поисковую программу EVA с банком данных PDF-2. Толщину и шероховатость покрытий измеряли с помощью конфокального лазерного сканирующего микроскопа LEXT 3100 (разрешение 0.01 мкм, увеличение от $\times 120$ до $\times 14400$, Япония). Элементный состав образцов покрытий определяли на электронном рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия), глубина анализа составляла до ~5 мкм. Усредненный элементный состав соответствовал среднему значению результатов сканирования пяти участков поверхности размерами 300×300 мкм² каждый. Снимки поверхности об-

Таблица 1. Усредненный элементный состав внешнего слоя покрытий по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа

Покрытие	Элементный состав, ат. %						
	O	Na	Ti	P	Eu	Ta	W
Базовое	69.8	2.8	16.5	9.5	—	—	1.2
Базовое + 1 нанесение, 600°C	70.3	1.5	16.6	9.5	0.2	0.3	1.1
Базовое + 3 нанесения, 600°C, образец А	69.8	1.9	14.9	9.8	1.2	0.6	1.2
Базовое + 3 нанесения, 900°C, образец Б	68.2	1.1	14.3	9.8	1.5	0.5	0.6

разцов покрытий получали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После нанесения экстракта и отжига при 600°C на поверхности базового ПЭО-покрытия на титане, сформированного в 2PBW-электролите, образуется дополнительный слой (рис. 1). Причем образовавшийся после однократного нанесения экстракта слой не равномерно сплошной, а состоит из отдельных сплошных участков, разделяющих их впадин и округлых пор (рис. 1в). Характерные геометрические размеры сплошных участков и впадин составляют ~10 мкм, пор – от 10 мкм и меньше. Такое строение модифицированной поверхности, по-видимому, определяется тем, что паста экстракта на основе органического растворителя лучше смачивает отдельные участки поверхности базового ПЭО-покрытия. По данным рентгенофазового анализа (рис. 2), в состав образца после плазменно-электролитического оксидирования титановой подложки входит фаза оксида титана TiO₂ в модификации рутила и рентгеноаморфная фаза. По-видимому, именно эта рентгеноаморфная фаза лучше сорбирует в процессе обработки органический экстракт, что и приводит к образованию модифицирующего слоя описанной выше морфологии.

После трехкратного нанесения пасты экстракта на базовую подложку (титановая подложка после ПЭО-процесса) и отжига при 600°C морфология поверхности меняется: площадь участков со сплошным слоем модифицирующего покрытия увеличивается, а количество пор сокращается (рис. 1д). После трехкратного нанесения модифицирующего слоя и отжига при 900°C образуется более ровное сплошное покрытие (рис. 1ж). Следует отметить, что на поверхности образцов покрытий во всех случаях имеются светлые и более темные участки (рис. 1).

Из данных рентгенографического исследования видно, что фазовый состав покрытий, полученных ПЭО-обработкой титановой подложки с однократным (рис. 1в) или трехкратным (рис. 1д) нанесением на нее экстракта и последующим отжигом при 600°C, и образцов с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600 (образец А) и 900°C (образец Б) в течение 1 ч (рис. 1д, 1ж) отличается друг от друга. Как уже отмечалось, после обработки титановой подложки методом плазменно-электролитического оксидирования в составе базового покрытия присутствует фаза рутила TiO₂ и рентгеноаморфная фаза неопределенного состава (рис. 1а, 1б). Толщина формируемого ПЭО-покрытия составляет ~12–13 мкм. Усредненный по поверхности (средние величины для пяти произвольно выбранных на поверхности площадок 300 × 300 мкм и на глубину покрытий до 2–5 мкм) элементный состав внешнего слоя базового ПЭО-покрытия и модифицированных покрытий, определенный методом рентгеноспектрального микрозондового анализа, приведен в табл. 1.

После однократного повторения операций нанесения пасты экстракта и отжига в течение 1 ч при 600°C в покрытии вместо фазы TiO₂ в рутильной модификации появляются фазы оксидов тантала TaO и вольфрама WO₂, а также фазы фосфата титана TiPO₄ и вольфрамата европия Eu₂(WO₄)₃ (рис. 2). Указанные фазы образуются в процессе отжига из элементов, вошедших в состав покрытия титановой подложки во время ПЭО из 2PBW-электролита, и элементов, входящих в состав пасты экстракта. Образование соединений европия(II) в составе модифицирующих слоев обусловлено, по-видимому, восстановлением европия(III) при сгорании во время отжига органической составляющей пасты экстракта, как это имеет место при экстракционно-пиролитическом синтезе фосфатов европия(II, III) [21] или при восстановлении железа при получении композита EuFeO₃/TiO₂/Ti комбинированием методов ЭП и ПЭО [19]. Во всех этих случаях в процессе пиролиза в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов пасты прекурсора самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит восстановление элементов: трехва-

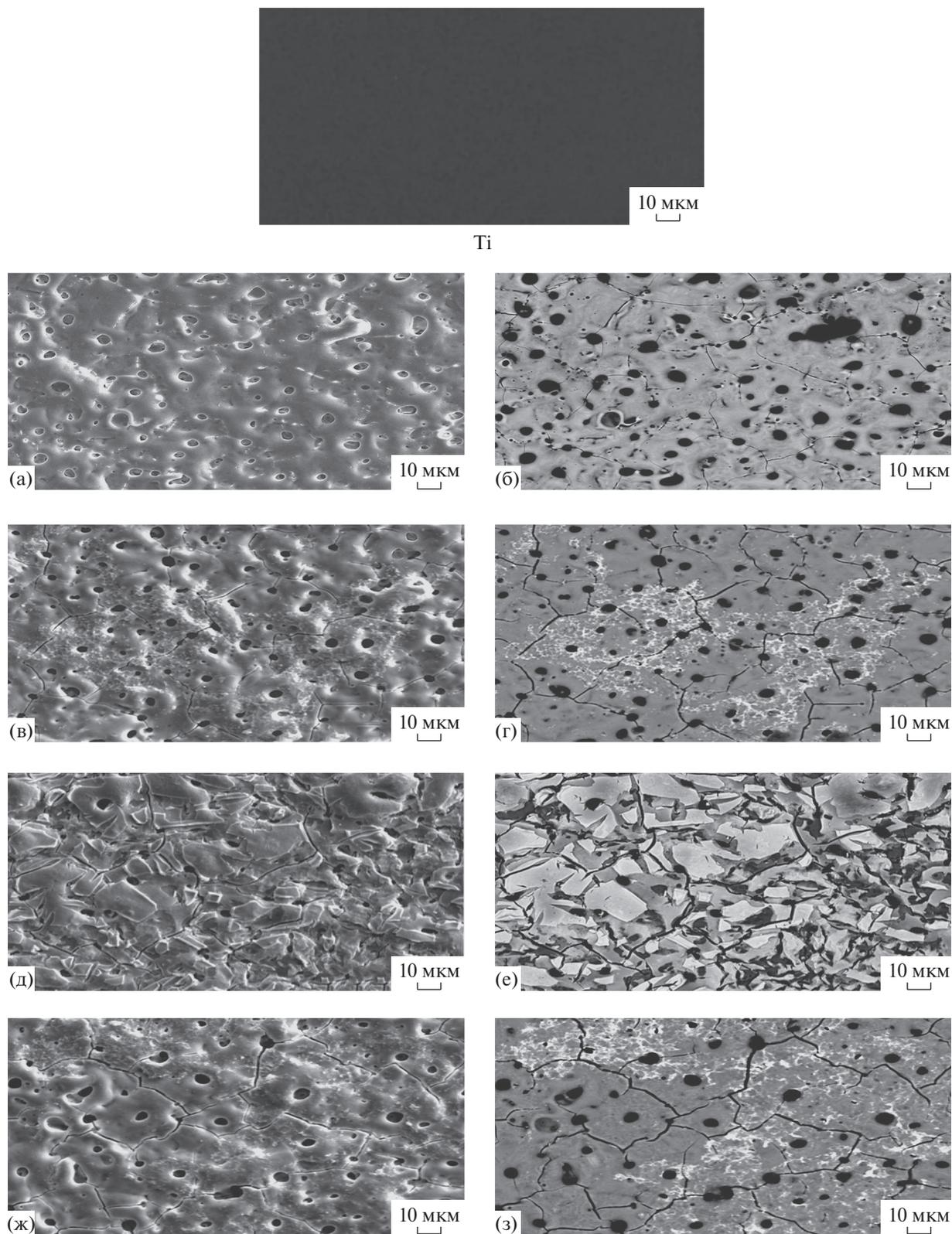


Рис. 1. ЭСМ-фотографии поверхности титановой подложки (Ti), базового ПЭО-покрытия (а, б), после однократного (в, г) и трехкратного (д, е, ж, з) нанесения экстракта и отжига при 600 (в, г, д, е) и 900°C (ж, з) в течение 1 ч; амплитудное (а, в, д, ж) и фазовое (б, г, е, з) представления.

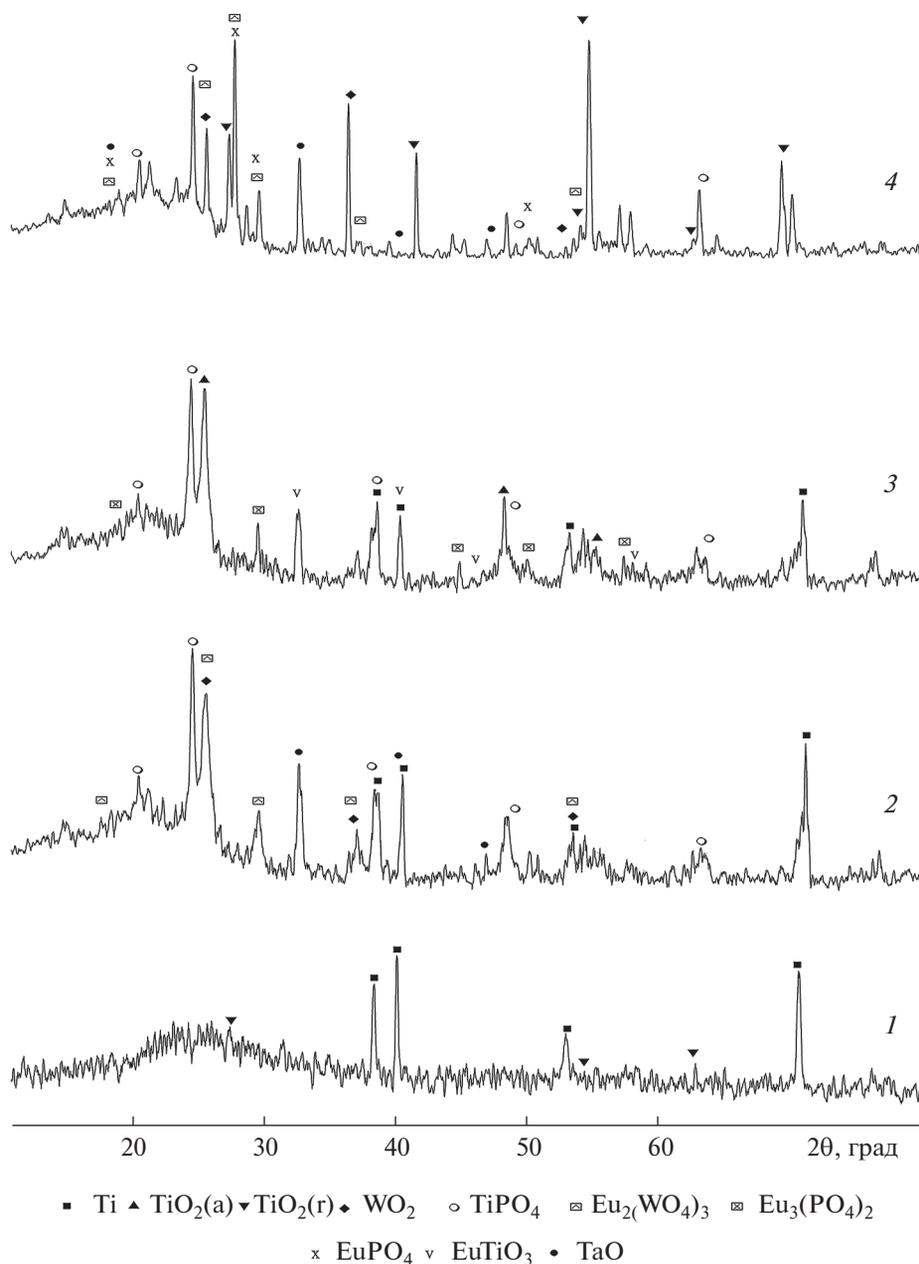


Рис. 2. Дифрактограммы базового ПЭО-покрытия (1) и базового ПЭО-покрытия, модифицированного ЭП-методом (2, 3, 4): однократное (2) и трехкратное (3) нанесение экстракта и отжиг при 600°C; трехкратное нанесение экстракта и отжиг при 900°C (4).

лентного европия в двухвалентный [21] или трехвалентного железа в атомарное [19].

После трехкратного чередования процедур нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия, по данным рентгенофазового анализа, появляется фаза анатаза TiO₂, а также фазы фосфатов титана TiPO₄ и европия Eu₃(PO₄)₂ и фаза EuTiO₃ (рис. 2). В аналогичных образцах с трехкратным нанесением экстракта и отжигом при 900°C в модифицированном покрытии при-

сутствуют, по данным рентгенофазового анализа, аналогичные фазы, а также фаза рутила TiO₂ и фосфата европия(III) EuPO₄.

Наличие фазы с танталом после трехкратного нанесения пасты экстракта на базовое ПЭО-покрытие и отжига при 600°C не установлено, но, по данным элементного анализа (табл. 1), он присутствует в составе покрытия. Во всех других модифицированных образцах присутствует фаза оксида тантала TaO. Согласно данным рентгеноспектрального микронзондового анализа, комбинированные

покрытия в поверхностной части глубиной до 5 мкм содержат небольшое количество тантала. После трехкратного нанесения экстракта и отжига в составе комбинированного покрытия, как видно из таблицы, содержание элементов базового слоя, в частности титана, уменьшается, что указывает (с учетом глубины микронзондового анализа) на рост толщины модифицирующего слоя. Комбинированное покрытие после одно- и трехкратного нанесения пасты экстракта и отжига при 600°C содержит фазу базового ПЭО-покрытия – оксид титана TiO_2 в рутильной или анатазной модификации, однако при трехкратном нанесении пасты экстракта и отжиге при 900°C указанные фазы в составе покрытия отсутствуют. Следовательно, базовая оксидная поверхность в этом случае экранируется участками новых фаз. Поскольку на участках модифицированной поверхности после одно- или трехкратного нанесения пасты экстракта и отжига при 600°C определяются компоненты базового покрытия, а глубина микронзондового анализа в зависимости от природы анализируемого материала составляет от 2 до 5 мкм, средняя толщина нанесенного модифицирующего слоя составляет менее 2–5 мкм (общая толщина покрытий ~15 мкм). Следует отметить, что повторение операций нанесения приводит как к образованию новых, так и к росту площади ранее образовавшихся сплошных участков модифицирующего покрытия.

В составе модифицированного покрытия не было обнаружено, как предполагалось, политанталатов европия. После обработки титановой подложки методом ПЭО в 2РВW-электролите в состав обнаруженной рентгенофазовым анализом рентгеноаморфной фазы полученного покрытия вошли фосфор и вольфрам. При взаимодействии этих элементов с элементом базовой подложки – титаном – после нанесения пасты экстракта, содержащей европий и тантал, в составе покрытия образовались соответствующие соединения европия и появился оксид тантала TaO . Причем в образцах модифицированного покрытия в зависимости от температуры отжига (600 или 900°C) присутствуют соединения как европия(II), так и европия(III) или только европия(III).

Образцы с модифицированным покрытием, содержащим соединения европия, проявляют люминесценцию, характерную для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} , в синей и красной области соответственно [21–25]. При этом оптимальными условиями получения интенсивно люминесцирующих в красной области покрытий являются: трехкратное нанесение пасты экстракта, температура пиролиза 900°C и время пиролиза 1 ч.

Люминесцентные характеристики полученных образцов модифицированного покрытия

оценивали по спектрам возбуждения (рис. 3а) и люминесценции (рис. 3б) при соответствующих длинах волн: для образца А $\lambda_{em} = 480$ нм и $\lambda_{ex} = 335$ нм, для образца Б $\lambda_{em} = 615$ нм и $\lambda_{ex} = 395$ нм. Выбор указанных длин волн проведен в соответствии с полученными ранее данными исследования люминесцентных свойств фосфатов европия $Eu(PO_3)_3 : Eu^{2+}$ [21]. Следует отметить, что базовая оксидная подложка, полученная после обработки методом ПЭО, не показывает люминесценции (рис. 3б, кривая 1). В спектре возбуждения люминесценции образца А ($\lambda_{em} = 480$ нм) (рис. 3а, вставка) присутствует широкая полоса из двух выраженных компонент 335 и 355 нм, соответствующая переходу $^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d$ в ионе Eu^{2+} . В коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции ($\lambda_{em} = 615$ нм) образца Б (рис. 3а) наблюдаются полосы с $\lambda_{max} \approx 250$ нм и в интервале длин 350–450 нм, указывающие на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, внутриконтинуальные $f-f$ -переходы иона Eu^{3+} , переходы с основного состояния иона $Eu^{3+} \ ^7F_0$ на возбужденные уровни $^5L_6, \ ^5G_{4,5}$.

В спектре люминесценции образца А при возбуждении светом с $\lambda_{ex} = 335$ нм (рис. 3, кривая 2) присутствует широкая интенсивная полоса излучения иона Eu^{2+} в синей области спектра с $\lambda_{max} \sim 466$ нм, а также сравнимая с ней по интенсивности узкая полоса с $\lambda = 620$ нм электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -перехода и слабая полоса $^5D_0-^7F_4$ -перехода иона Eu^{3+} . В спектре люминесценции образца Б регистрируется только характерная для иона Eu^{3+} полоса большой интенсивности при 620 нм, соответствующая электродипольному переходу $^5D_0-^7F_2$ [24, 25]. Спектры люминесценции образцов модифицированных покрытий характерны для ионов Eu^{2+} и Eu^{3+} в неорганических соединениях: фосфатах, вольфрамах и титанатах [23–25].

Таким образом, совмещая методы экстракционно-пиролитического синтеза и плазменно-электролитического оксидирования при трехкратном нанесении пасты экстракта и различных температурах отжига получили интенсивно люминесцирующие покрытия с нанесенными на поверхность базовой подложки люминесцирующими неорганическими соединениями европия(II) и европия(III) – фосфатами, вольфраматами и титанатами. Указанные соединения образовались в результате взаимодействия элементов подложки после обработки методом ПЭО и европия после нанесения пасты экстракта европия и отжига. При этом пиролиз органической пасты экстракта при температуре 600°C в течение 1 ч приводит к образованию соединений европия(II), а при температуре 900°C – соединений европия(III). Полученные данные подтверждают, что сочетание методов ПЭО и ЭП эффективно для получения

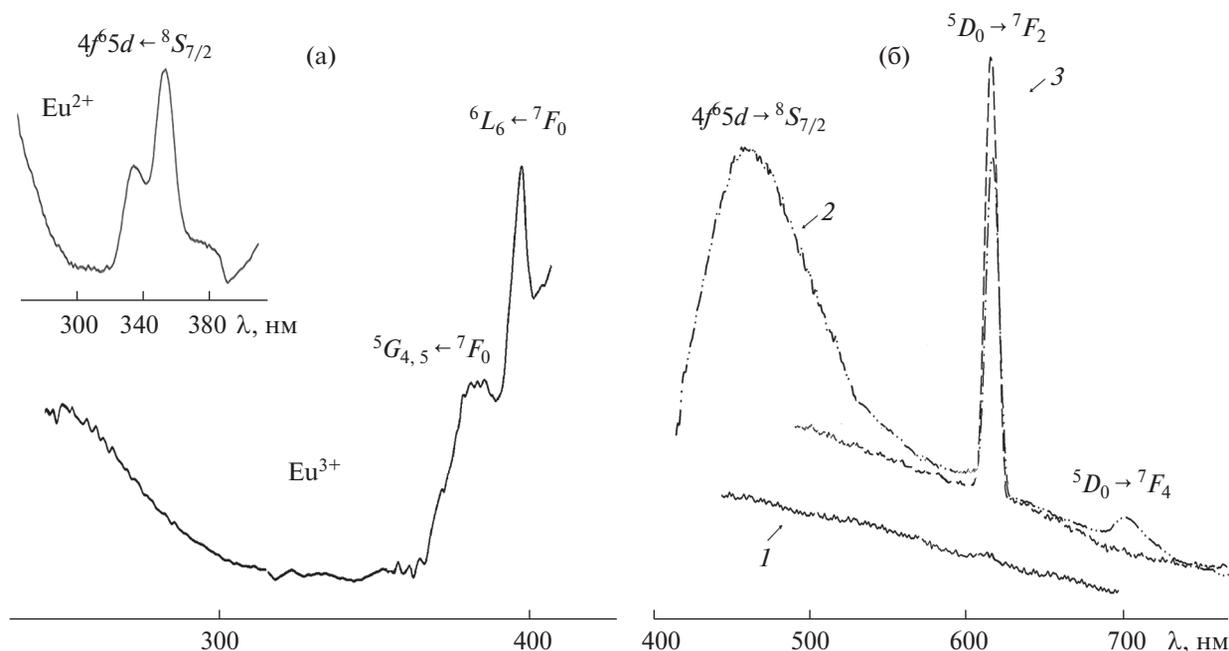


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции с трехкратным нанесением экстракта и обжигом при 600°C (образец А, $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$) (а) и 900°C (образец Б, $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) и люминесценции образцов А ($\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$) и Б ($\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$) (б); 300 К (кривая 1 – базовая подложка после ПЭО).

комбинированных слоев разнообразного функционального назначения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность д. х. н. Рудневу Владимиру Сергеевичу за помощь в организации исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фёдоров П.П. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 5. С. 713. [*Fedorov P.P.* // *J. Struct. Chem.* 2019. V. 60. № 5. P. 679. <https://doi.org/10.1134/S0022476619050019> https://doi.org/10.26902/JSC_id40256]
2. Halefoglu Y.Z. // *Appl. Radiat. Isot.* 2019. V. 148. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.03.011>
3. Chen X., Wang F., Zhang W. // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 3098. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00589-y>
4. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. // *Хим. технология.* 2015. Т. 16. № 10. С. 576. [*Khol'kin A.I., Patrusheva T.N.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. V. 50. № 5. P. 785.]
5. Delgado D.E., King D.R., Cui K. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 38. P. 43191. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09618>
6. Chang H.K., Ko D.S., Cho D.H. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 5. P. 5985. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.172>
7. Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A. et al. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. № 4. P. 699.
8. Patrusheva T.N., Kirik S.D., Korets A.Y. et al. // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 5. P. 837.
9. Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K. // *Am. Cancer Soc.* 2019. P. 1.
10. Mosab K., Siti F., Nisa N. et al. // *Prog. Mater Sci.* 2021. V. 117. P. 100735. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100735>
11. Liang Y., Liu F., Wang Q. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 11. P. 16009. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.175>
12. Costa R.C., Souza J.G.S., Cordeiro J.M. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* 2020. V. 579. P. 680. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.102>
13. Ahounbar E., Khoei S.M.M., Urgen M. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 6. P. 8279. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.189>
14. Heimann R.B. // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 405. P. 126521. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126521>
15. Husak Y., Michalska J., Oleshko O. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 7. P. 2094. <https://doi.org/10.3390/molecules26072094>
16. Ak A., Cicek B. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2021. V. 98. № 1. P. 252. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05482-5>

17. *Shen B., Wang Y., Lu L. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 18518.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.157>
18. *Crintea L., Musat V., Polosan S. et al.* // *Ovidius University Annals of Chem.* 2020. V. 31. № 2. P. 122.
<https://doi.org/10.2478/auoc-2020-0021>
19. *Rudnev V.S., Steblevskaya N.I., Kilin K.N. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 647. P. 699.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.189>
20. *Стеблевская Н.И., Руднев В.С., Белобелецкая М.В. и др.* // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 11. С. 1206. [*Steblevskaya N.I., Rudnev V.S., Belobeletskaya M.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 11. P. 1185. <https://doi.org/10.1134/S0020168517110127>]
21. *Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Устинов А.Ю. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 2. С. 146. [*Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M. V., Ustinov A. Yu. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619020219>]
22. *Васин А.А., Зуев М.Г., Попов И.Д. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 12. С. 1821. [*Vasin A.A., Zuev M.G., Popov I.D. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. V. 94. № 12. P. 2467.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420120316>]
23. *Nair G.V., Bhojar P.D., Dhoble S.J.* // *Luminescence.* 2017. V. 32. № 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1002/bio.314335318955>
24. *Золин В.Ф., Коренева Л.Г.* *Редкоземельный зонд в химии и биологии.* М.: Наука, 1980. 350 с.
25. *Blasse G., Grabmaier V.C.* *Luminescent materials.* Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1994. 233 p.