02

Люминесценция кристаллов сульфатов лантанидов(III) при фото-, рентгено- и трибовозбуждении

© А.А. Тухбатуллин, Н.А. Панова, Г.Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, Уфа, Россия

e-mail: adiska0501@gmail.com

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.
В окончательной редакции 01.11.2024 г.
Принята к публикации 21.01.2025 г.

Проведены сравнительные исследования люминесцентных характеристик (спектры фото-, рентгено-, триболюминесценции, время жизни возбужденных состояний и квантовый выход фотолюминесценции) кристаллогидратов сульфатов лантанидов(III) (Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). Положения полос ионов Ln(III) в спектрах триболюминесценции исследованных соединений совпадают с положениями в спектрах фото- и ретгенолюминесценции, что свидетельствует об идентичности центров свечения. Показано, что спектр триболюминесценции неорганических солей лантанидов в атмосфере воздуха обусловлен газовой (свечение N_2) и твердотельной (центр свечения Ln(III)) компонентами. Возбуждение триболюминесценции Ln^{3+} происходит по типу электролюминесценции, а именно за счет разделения и рекомбинации носителей заряда в электрическом поле объема кристаллов.

Ключевые слова: сульфаты лантанидов(III), фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, триболюминесценция, квантовый выход, время жизни.

DOI: 10.61011/OS.2025.02.59964.6726-24

Введение

В настоящее время многие люминесцентные устройства содержат в основе комплексы лантанидов с органическими лигандами или неорганические кристаллофосфоры, легированные ионами трехвалентных лантанидов [1–10]. Использование подобных сложносоставных материалов связано с необходимостью обеспечения высокой интенсивности свечения ионов Ln(III). Одним из преимуществ использования в этих составах не одного, а множества ионов разных лантанидов также является возможность покрытия их характеристическими спектрами большого диапазона длин волн свечения от ультрафиолетовой (УФ, ~ 220 nm) до инфракрасной области (~ 750 nm) [11,12]. Для получения лантанидных кристаллофосфоров и металлорганических комплексов используют в основном простые оксиды и неорганические соли лантанидов [13–16], большинство которых не обладает высокими выходами свечения и не применяется в люминесцентных устройствах и аналитических методиках. Тем не менее было показано, что при механическом воздействии на кристаллы сульфатов лантанидов наблюдается интенсивная триболюминесценция (ТЛ), которая имеет сложный спектральный состав и состоит из газовой (свечение N_2 в УФ области) и твердотельной (центры свечения Ln^{3+}) компонент [17]. Установлено, что интенсивность ТЛ в атмосфере инертных газов увеличивается, а напуск углеводородных газов приводит к тушению линий N_2, при этом в спектрах ТЛ регистрируются линии атомов инертных газов и светоизлучающих продуктов ($^*CH$ и $^*C_2$) механохимических реакций разложения углеводородных газов [18]. В работах [19–21] было также обнаружено свечение, возникающее при ультразвуковом (УЗ) воздействии на суспензии (сонотриболюминесценция, СТЛ). В качестве основы суспензии использовали кристаллы сульфатов тербия(III) и европия(III). Знания о спектрально-люминесцентных характеристиках люминофоров, полученные в области ТЛ и СТЛ сульфатов лантанидов, а также их люминесценции при других способах возбуждения будут представлять несомненный интерес для разработки новых технологических процессов и аналитических приложений в оптической спектроскопии. Между тем сравнительные систематические исследования свечения ряда сульфатов лантанидов при разных способах его возбуждения, несмотря на получение определенных знаний и навыков в этой области люминесценции, ранее не проводились.

В связи с этим в настоящей работе проведены детальные сравнительные исследования люминесценции $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Ln = Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) при фото-, рентгено- и трибовозбуждении. Проведена оценка и получены полные спектрально-люминесцентные характеристики: спектры ТЛ, рентгенолюминесценции (РЛ), фотолюминесценции (ФЛ) и спектры ее возбуждения, время жизни возбужденных состояний ионов Ln^{3+} в кристаллах и квантовые выходы их ФЛ.

Экспериментальная часть

Для исследования люминесценции использовали $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Ln = Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) марки „хч“. Измельченные до порошкообразного состояния

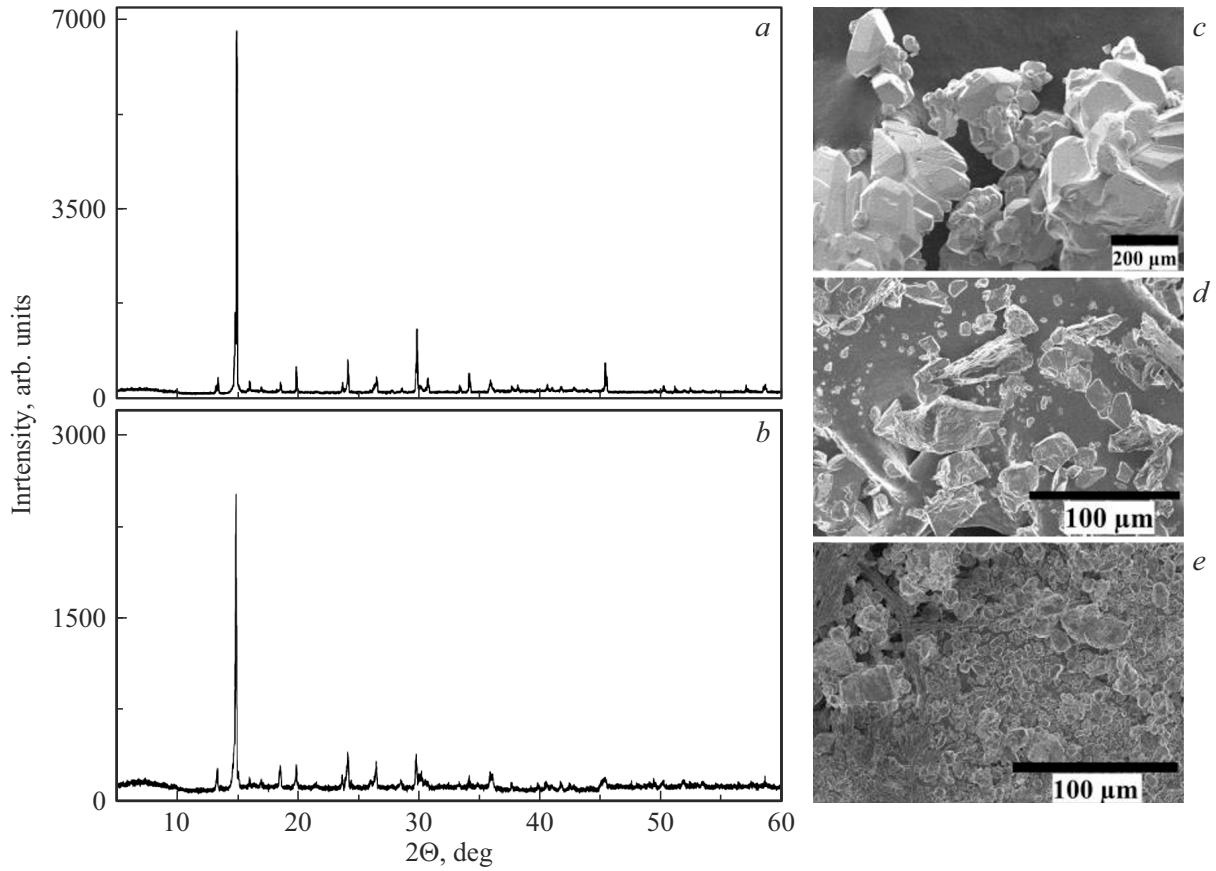


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (*a*) до и (*b*) после механообработки. СЭМ-изображение частиц (*c*) до и (*d*) после механического растирания кристаллов $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, (*e*) после УЗ воздействия на кристаллы $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

кристаллы (250 mg, средний размер частиц $\sim 100\,\mu$m) помещали в плотно закрытую стальную цилиндрическую кювету диаметром 20 mm с кварцевым окошком на дне [22,23].

Для получения ТЛ использовали растирающие кристаллы по дну кюветы мешалку, изготовленную из фторопластовой трубки, которая приводилась во вращение электродвигателем при 1000 rpm. ТЛ также возбуждали с помощью УЗ установки УЗДН-2Т (22 kHz) с титановым волноводом, торец которого непосредственно воздействовал на слой кристаллов в кювете [19,20].

РЛ кристаллов возбуждали при помощи микрофокусной рентгеновской трубкой БСМ-1 с медным зеркалом анода при напряжении до 45 kV [24]. Свечение регистрировали в атмосфере воздуха, при комнатной температуре (298 K).

Спектры возбуждения ФЛ, рентгено- и триболюминесценции, время жизни возбужденного состояния и квантовый выход ФЛ регистрировали при помощи спектрофлуориметров Fluorolog-3 и Zolix OmniFluo-900. При изучении спектров возбуждения, ФЛ, времени жизни и квантового выхода кристаллы помещались в держатель для твердотельных образцов, которые подвергалась действию возбуждающего излучения (ксеноновая лампа — 450 W Fluorolog-3 и 75 W Zolix) или импульсные светодиоды NanoLED (длительность импульса < 1.2 ns), диодные лазеры CNI Laser (длительность импульса 0.02–1 ns в зависимости от частоты повторения).

Квантовые выходы ФЛ оценивали с помощью интегрирующей сферы, используемой для определения абсолютного квантового выхода на спектрофлуориметре Zolix.

Спектры люминесценции корректировались во всех случаях с помощью стандартной коррекции прибора. Обработка спектральных данных и временных характеристик люминесценции производилась с помощью программного обеспечения спектрофлуориметров.

Морфологию микрокристаллов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8220 (FE-SEM). СЭМ-изображения записывались в режиме регистрации вторичных электронов с ускоряющим напряжением 2 kV.

Рентгеноструктурный анализ порошков сульфатов лантанидов(III) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с использованием CuK_α-излучения. Сканирование осуществлялось в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° с шагом 1 deg/min.

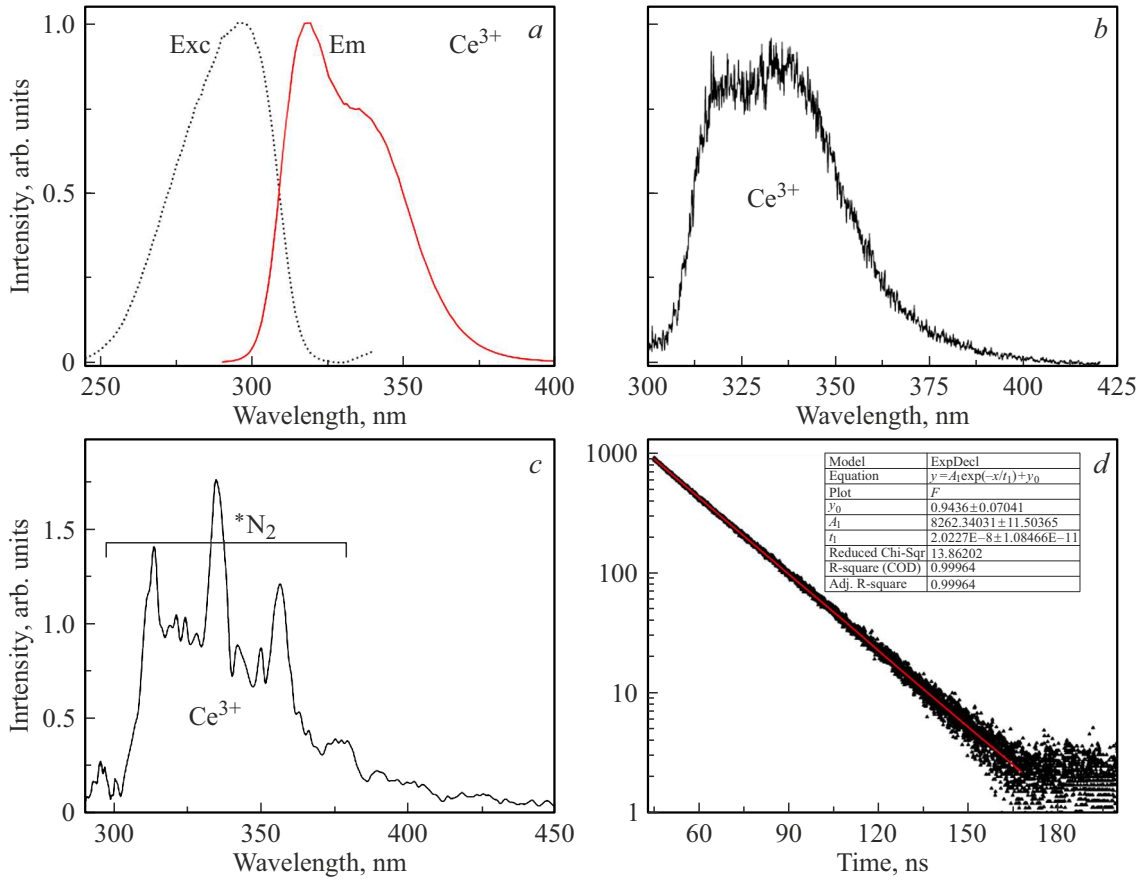


Рис. 2. Спектры $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 330$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 290$ nm), $\Delta\lambda = 0.5$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 1$ nm; (*c*) ТЛ, $\Delta\lambda = 2$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Ce^{3+} при импульсном возбуждении NanoLED-280 ($\lambda_{exc} = 288$ nm, $\lambda_{lum} = 335$ nm).

Результаты и их обсуждение

Ранее эпизодически исследовалась ФЛ, РЛ и ТЛ сульфатов церия, европия и тербия [17]. Люминесценция при разных способах возбуждения сульфатов большинства других лантанидов мало изучена. Так, в литературе отсутствуют сведения о РЛ кристаллов сульфатов гадолиния, празеодима, диспрозия и самария. Лишь недавно обнаружена ТЛ Sm^{3+} при УЗ воздействии на кристаллы сульфата самария [25]. В настоящем сообщении получены сравнительные сведения о спектрально-люминесцентных характеристиках кристаллогидратов сульфатов семи ионов лантанидов(III), излучающих характеристический свет в УФ и видимой областях спектра при ФЛ, РЛ и ТЛ и обладающих достаточно высокими квантовыми выходами ФЛ.

Следует отметить, что кристаллогидраты сульфатов лантаноидов кристаллизуются изоструктурно в моноклинной пространственной группе $C2/c$ [26–32]. Атомы лантанидов координируются с восемью атомами O (четыре атома кислорода сульфатной группы и четыре молекулы воды). Все молекулы воды находятся во внутренней координационной сфере и связаны с атомами лантанидов.

По результатам рентгеноструктурного анализа исследованных порошков и литературных данных выявлено, что механическое воздействие (в том числе УЗ обработка порошков) не приводит к существенному изменению кристаллической структуры. Например, на рис. 1, *a, b* приведены рентгенограммы порошков сульфата тербия(III) до и после растирания кристаллов мешалкой. После механообработки слоя порошков наблюдается небольшое уширение пиков и снижение их интенсивности [25], что в основном свидетельствует об уменьшении размера частиц в кристаллической фазе. Действительно, при среднем размере кристаллов солей лантанидов $100-500\,\mu$m до механообработки после механического растирания эти микрокристаллы имеют средние размеры около $10-30\,\mu$m, а после УЗ воздействия — $5-10\,\mu$m (рис. 1, *c, d, e*).

Фотолюминесценция

Люминесценция изученных кристаллов $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ в совокупности покрывает

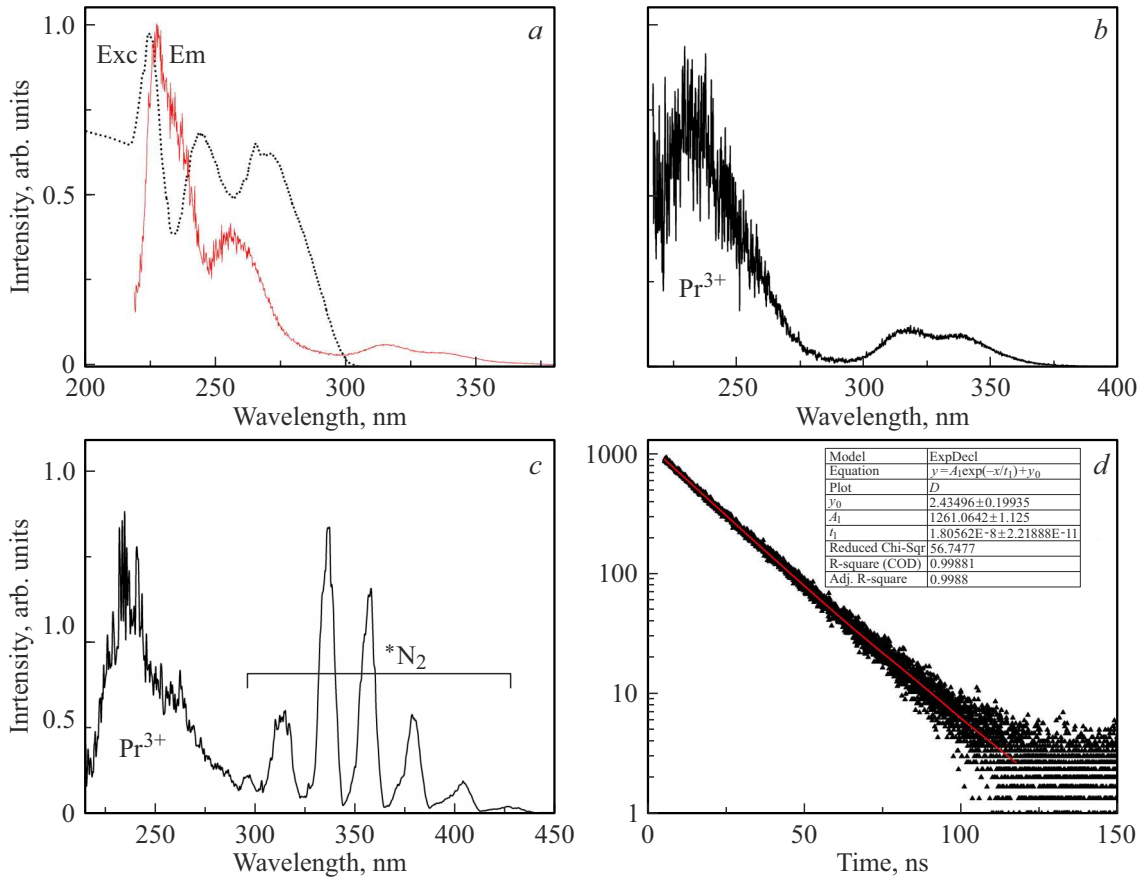


Рис. 3. Спектры $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 325$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 215$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 2$ nm; (*c*) ТЛ, $\Delta\lambda = 3$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Pr^{3+} при импульсном возбуждении NanoLED-265 ($\lambda_{exc} = 268$ nm, $\lambda_{lum} = 315$ nm).

спектральный диапазон от ~ 220 до ~ 750 nm (рис. 2–8, *a*). В спектрах ФЛ свечение ионов Ce^{3+} (рис. 2, *a*) и Pr^{3+} (рис. 3, *a*) обусловлено переходами с $5d$- на $4f$-оболочку, для них характерны интенсивные широкие полосы в УФ области спектра.

При фотовозбуждении кристаллов сульфата церия(III) регистрируется широкий максимум при 320 nm и плечом при 336 nm, обусловленных переходами с $5d^1$-уровня на $^2F_{7/2}$- и $^2F_{5/2}$-уровни расщепленного спин-орбитальным взаимодействием основного $4f^1$-состояния [33–36]. УФ люминесценция Pr^{3+} связана с внутриконфигурационными переходами с нижнего возбужденного $4f^15d^1$-уровня на мультиплеты $^3H_{4,5,6}$, $^3F_{2,3,4}$ и $^1G_4$ основного $4f^2$-состояния [33,37–39]. В спектре ФЛ кристаллов $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ регистрируются основные максимумы иона Sm^{3+} (рис. 4, *a*), соответствующие переходам с $^4G_{5/2}$-уровня на $^6H_{5/2,7/2,9/2,11/2}$, и менее интенсивные максимумы 781 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), 860–940 nm ($^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{j/2}$) [25,40,41].

При фотовозбуждении сульфата европия(III) наблюдаются несколько максимумов (рис. 5, *a*), соответствующих переходам с $^5D_0$- и $^5D_1$-уровней на уровни $^7F_{0-6}$ [42–44]. Отметим, что интенсивность свечения с $^5D_1$-уровня достаточно слабая, так как происходит быстрая безызлучательная дезактивация с $^5D_1$- на $^5D_0$-уровень.

ФЛ сульфата гадолиния(III) регистрируется в УФ области спектра (рис. 6, *a*), основной максимум наблюдается при 311 nm ($^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$), менее интенсивный максимум есть при 305 nm ($^6P_{5/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$) [45,46].

При фотовозбуждении сульфата тербия(III) в видимой области спектра регистрируются интенсивные максимумы свечения (рис. 7, *a*), обусловленные переходами $^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0-6}$ [21,47,48].

ФЛ сульфата диспрозия(III) также регистрируется в видимой области спектра (рис. 8, *a*) (переходы $^4F_{9/} \rightarrow {}^6H_{15/2,13/2,11/2,9/2}$ [49–51]).

Спектры возбуждения ФЛ для всех исследованных сульфатов лантанидов приведены на рис. 2–8, *a*. Кинетика затухания люминесценции для всех исследованных соединений описывается одной экспонентой (рис. 2–8, *d*), что свидетельствует об однородности структуры кристаллов, отсутствии примесей и дефектов в кристаллах. Большие времена жизни возбужденного состояния характерны для ионов гадолиния (рис. 6, *d*), европия (рис. 5, *d*) и тербия (рис. 7, *d*) с запрещенными

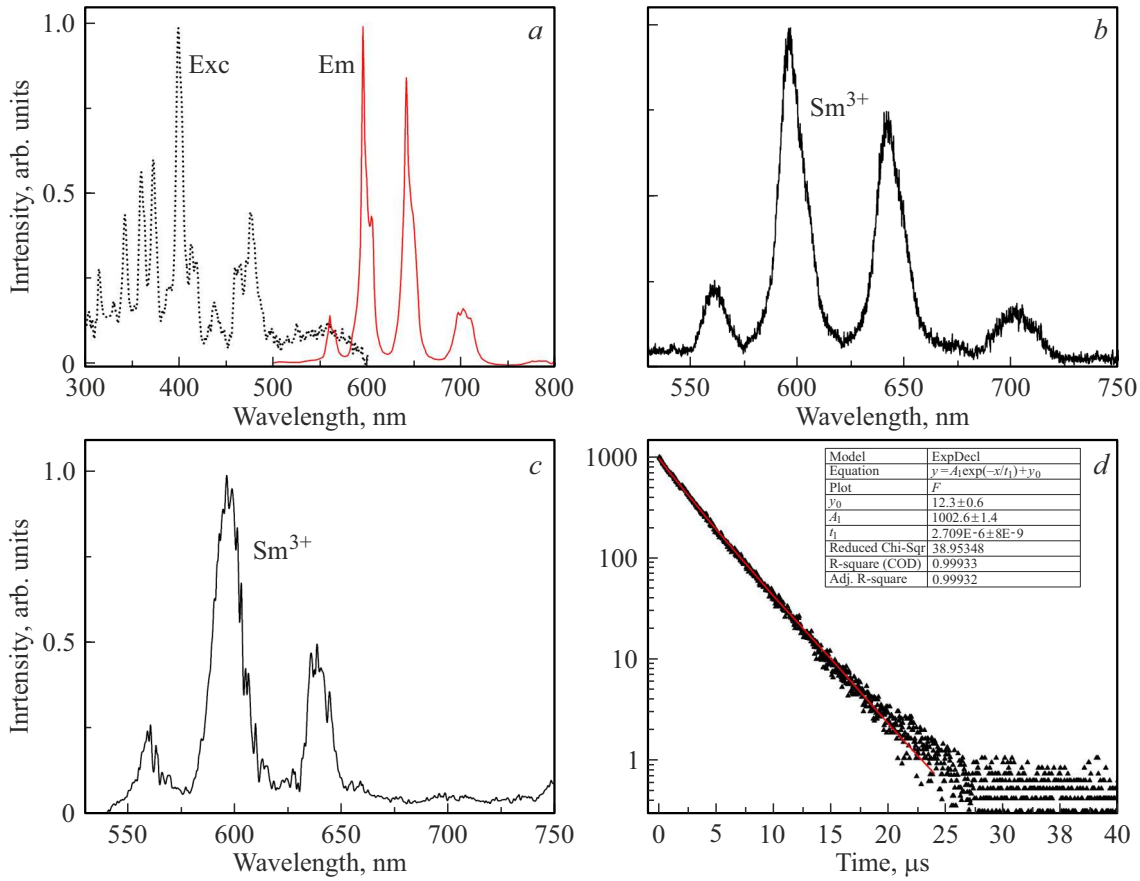


Рис. 4. Спектры $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 640$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 405$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 2$ nm; (*c*) ТЛ при УЗ воздействии (22 kHz, 15 W), $\Delta\lambda = 4$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Sm^{3+} при импульсном возбуждении CNI Laser ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{lum} = 600$ nm).

f-f-переходами, напротив, для ионов церия и празеодима (d-f-переходы) характерны короткие времена жизни (рис. 2, *d* и 3, *d*) и высокие квантовые выходы ФЛ. Для сравнения с помощью данной установки был оценен квантовый выход ФЛ антрацена (часто используемый в качестве эталона [52,53]). Квантовые выходы ФЛ совпадают с литературными данными и составили 24 % для 10^{-4} mol/L раствора и 28 % для порошка антрацена.

Рентгенолюминесценция и триболюминесценция

Положения полос ионов лантанидов в спектрах РЛ (рис. 2–8, *b*) и ТЛ (рис. 2–8, *c*) сульфатов лантанидов(III) совпадают с положениями в спектрах ФЛ. В случае ТЛ наличие линий молекулярного азота в УФ области затрудняет точную идентификацию положения максимумов иона Gd^{3+}, для иона Ce^{3+} линии N_2 регистрируются на фоне полосы церия(III) (рис. 2, *c*). В работе [25] было показано, что при механическом растирании кристаллов отсутствие ТЛ $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (наряду с низким квантовым выходом Sm^{3+}) связано также со слабым давлением на кристаллы и небольшой скоростью механического воздействия (1–2 m/s).

Использование УЗ воздействия на кристаллы сульфата самария позволило возбудить ее ТЛ с идентификацией основных спектральных компонент свечения N_2 и Sm^{3+}. Эксперименты показали, что УЗ воздействие многократно увеличивает интенсивность ТЛ, в случае сульфата тербия интенсивность возросла в ~ 40 раз по сравнению с механическим растиранием с помощью мешалки [25]. Яркое свечение позволяет регистрировать спектры ТЛ с высоким разрешением, что дает возможность, например, четко разделить узкие линии N_2 и квазилинии Gd^{3+} (рис. 6, *c*). Высокая интенсивность ТЛ обеспечивается увеличением количества циклов механического воздействия торца УЗ волновода на слой кристаллов за секунду более чем в 1000 раз по сравнению с циклами воздействия при растирании фторопластовой мешалкой. УЗ воздействие приводит к высокоскоростным столкновениям кристаллов в реакторе с интенсивным разрушением кристаллов, образованием мелкодисперсных частиц и увеличением площади активной поверхности. Это ведет к увеличению интенсивности ТЛ. Например, было показано [54], что интенсивность ТЛ прямо пропорциональна

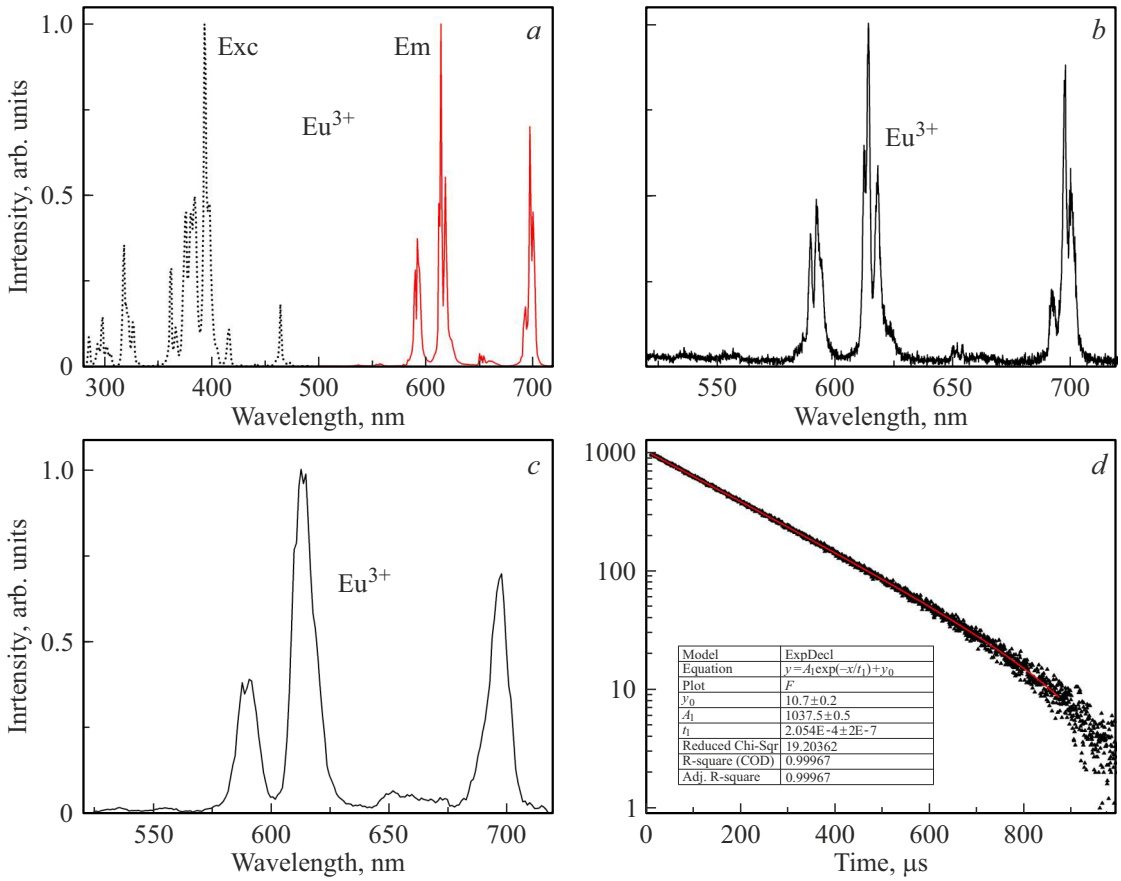


Рис. 5. Спектры $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 614$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 395$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\lambda = 2$ nm; (*c*) ТЛ, $\lambda = 4$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Eu^{3+} при импульсном возбуждении CNI Laser ($\lambda_{exc} = 375$ nm, $\lambda_{lum} = 614$ nm).

площади свежеобразованных поверхностей, возникающих во время деструкции кристаллов. Ранее УЗ метод не применяли для возбуждения ТЛ, однако данный способ, как можно заметить, позволяет более детально изучить спектральные характеристики ТЛ.

Несмотря на то, что сульфаты лантанидов имеют сложный спектральный состав ТЛ, механизмы возбуждения свечения N_2 и ионов Ln^{3+} отличаются. Люминесценция N_2 (совпадающая со спектром разрядов в атмосфере молекулярного азота) возникает в результате разрядов, образующихся между разноименно заряженными стенками микротрещин или поверхностями кристаллов [17,55]. Ионы Ln^{3+} находятся в объеме кристалла, поэтому возбуждение их свечения при УЗ воздействии имеет место преимущественно за счет разделения и рекомбинации носителей заряда в электрическом поле кристаллического слоя [17,23,55,56].

Сравнительный анализ

Для удобства сравнения спектрально-люминесцентные характеристики сульфатов лантанидов при ФЛ, РЛ и ТЛ сведены в таблице. Отметим, что в кристаллогидратах сульфатов лантанидов в координационной сфере иона Ln(III) содержится восемь молекул воды. Поэтому в большинстве случаев для ионов с люминесцентными f-f-переходами (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) низкий квантовый выход и относительно короткое для запрещенных переходов время жизни связаны с безызлучательной дезактивацией в результате передачи энергии возбуждения на высокочастотные колебания OH-групп молекул воды [40,57]. Влияние молекул H_2O на люминесцентные характеристики детально были исследованы в ряде работ [47,58,59].

Заключение

Показано, что положения максимумов полос ионов лантанидов в спектрах ФЛ, РЛ и ТЛ исследованных кристаллов сульфатов лантанидов(III) совпадают, что свидетельствует об идентичности состава центров свечения.

Для возбуждения интенсивной ТЛ использовали УЗ воздействие на слой кристаллов. Применение ультразвука многократно увеличивает скорость и интенсивность механического воздействия на кристаллы, обеспечивая

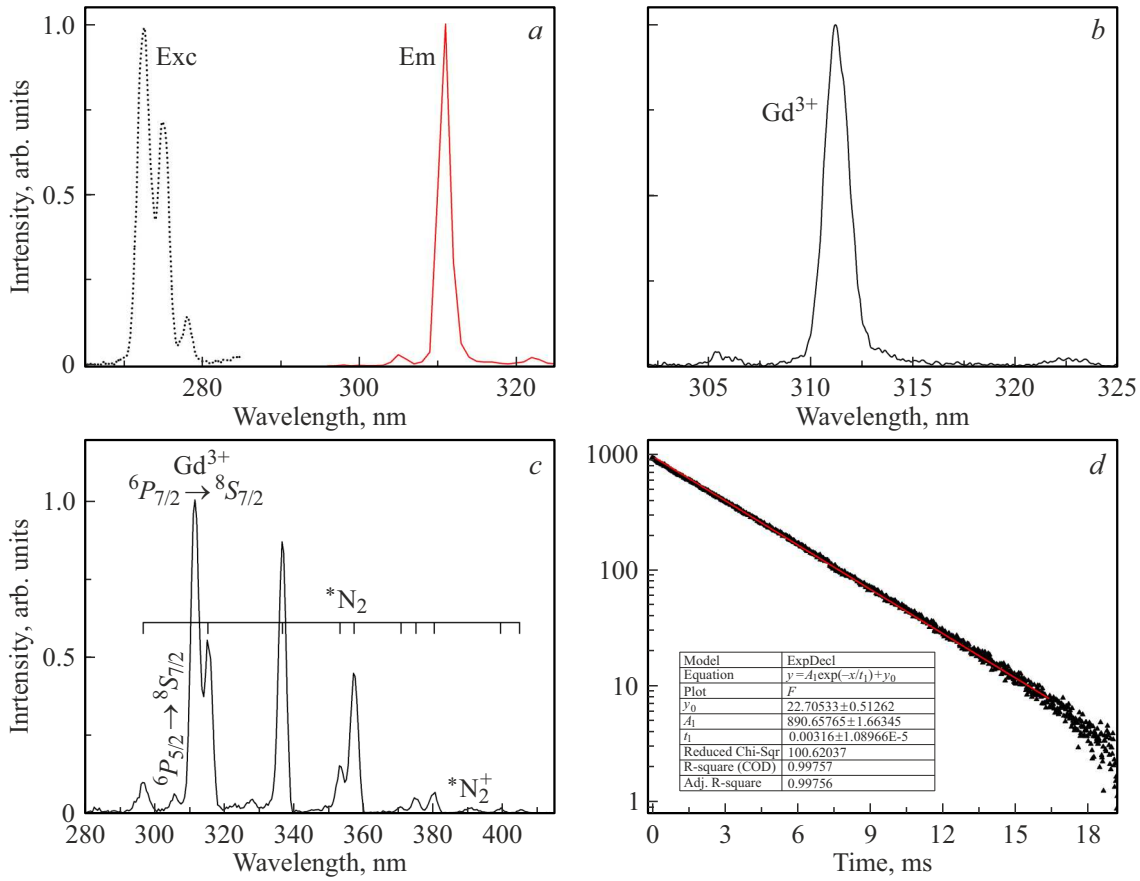


Рис. 6. Спектры $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 311$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 272$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 2$; (*c*) ТЛ при УЗ воздействии (22 kHz, 15 W), $\Delta\lambda = 1$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Gd^{3+} при импульсном возбуждении ксеноновой лампой ($\lambda_{exc} = 272$ nm, $\lambda_{lum} = 311$ nm).

Спектрально-люминесцентные характеристики сульфатов лантанидов(III)

Соли	ФЛ, РЛ, ТЛ, λ_{max}, nm	Время жизни, τ, μm	Квантовый выход ФЛ φ, %	Триболюминесценция	
				Растирание мешалкой	УЗ воздействие
$Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	320, 336	0.020 ± 0.001	72.4	+	+
$Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	227, 234, 255, 315, 334	0.018 ± 0.001	71.2	+	+
$Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	560, 595, 640, 700	2.7 ± 0.07	0.5	−	+
$Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	592, 614, 651, 698	205 ± 6	6.3	+	+
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	305, 311	3160 ± 85	10.5	+	+
$Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	490, 543, 589, 620	707 ± 25	17.1	+	+
$Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	480, 571, 660, 750	2.4 ± 0.07	2.1	+	+

стабильное и яркое свечение, достаточное для регистрации спектра ТЛ с высоким спектральным разрешением. Возбуждение свечения при триболизе кристаллов солей лантанидов происходит по типу электролюминесценции люминофоров, а именно за счет разделения и рекомбинации носителей заряда в возникающем при механовоздействии электрическом поле кристаллического слоя. Благодаря высокой интенсивности ТЛ сульфатов лантанидов привлекательной областью ее применения является разработка сенсоров деструкции конструкционных материалов.

Благодарности

Анализ микрокристаллов проводили с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Агидель“ при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

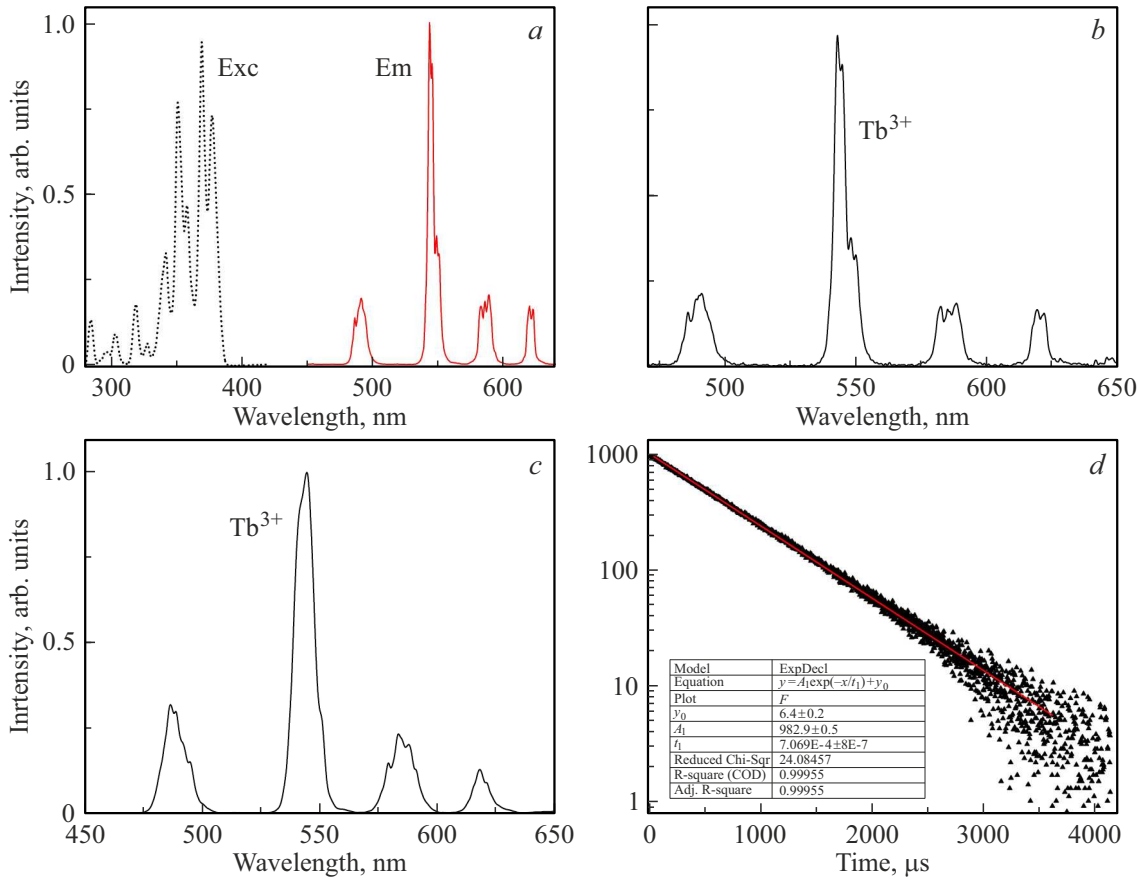


Рис. 7. Спектры $Tb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 544$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 350$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 1$ nm; (*c*) ТЛ, $\Delta\lambda = 1$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Tb^{3+} при импульсном возбуждении CNI Laser ($\lambda_{exc} = 375$ nm, $\lambda_{lum} = 544$ nm).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект /No 23-12-20002, https://rscf.ru/project/23-12-20002/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Y. Yu, G. Chen, Y. Zhou, Z. Han. J. Rare Earth., **33**, 453 (2015). DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60440-3

[2] J.-C.G. Bünzli. Coord. Chem. Rev., **293–294**, 19 (2015). DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.013

[3] Q. Li, B. Yan. J. Rare Earth., **37**, 113 (2019). DOI: 10.1016/j.jre.2018.10.001

[4] V. Balaram. Geoscience Frontiers, **10**, 1285 (2019). DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005

[5] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh. Ceram. Int., **47**, 19282 (2021). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.308

[6] A.A. Ansari, M.R. Muthumareeswaran, R. Lv. Coord. Chem. Rev., **466**, 214584 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214584

[7] H. Li, Y. Chen, T. Wang, L. Liu, B. Zhang, Y. Wang, D. Yang. J. Colloid. Interface Sci., **670**, 530 (2024). DOI: 10.1016/j.jcis.2024.05.110

[8] R.-K. Du, X.-L. He, T.-Z. Xiao, Y.-F. Xiang, L. Zhong, L. Zhou, J.-C. Zhang, D.-Q. Yao, T.-Y. Sun, M.-M. Wu. Laser Photonics Rev., 2401211 (2024). DOI: 10.1002/lpor.202401211

[9] D. Yang, H. Li, H. Li. Coord. Chem. Rev., **514**, 215875 (2024). DOI: 10.1016/j.ccr.2024.215875

[10] H. Yang, Y. Wei, H. Ju, X. Huang, J. Li, W. Wang, D. Peng, D. Tu, G. Li. Adv. Mater., **36**, 2401296 (2024). DOI: 10.1002/adma.202401296

[11] W. Li, Y. Cai, J. Chang, J. Liu, S. Wang, J.-C. Zhang. Adv. Funct. Mater., 2412494 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202412494

[12] S. Chang, K. Zhang, D. Peng, Y. Deng, C.-X. Shan, L. Dong. Nano Energy, **122**, 109325 (2024). DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.109325

[13] Б.В. Буквецкий, А.С. Шишов, А.Г. Мирочник. Изв. АН, сер. хим., **72** (6), 1307 (2023). [B.V. Bukvetskii, A.S. Shishov, A.G. Mirochnik. Russ. Chem. Bull., **72**, 1307 (2023). DOI: 10.1007/s11172-023-3906-y].

[14] B.V. Bukvetskii, I.V. Kalinovskaya. Lumin., **39**, e4617 (2024). DOI: 10.1002/bio.4617

[15] Y. Hirai, S. Van Baaren, T. Ohmura, T. Nakanishi, T. Takeda, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, R. Métivier, C. Allain. Adv. Opt. Mater., **11**, 2203139 (2023). DOI: 10.1002/adom.202203139

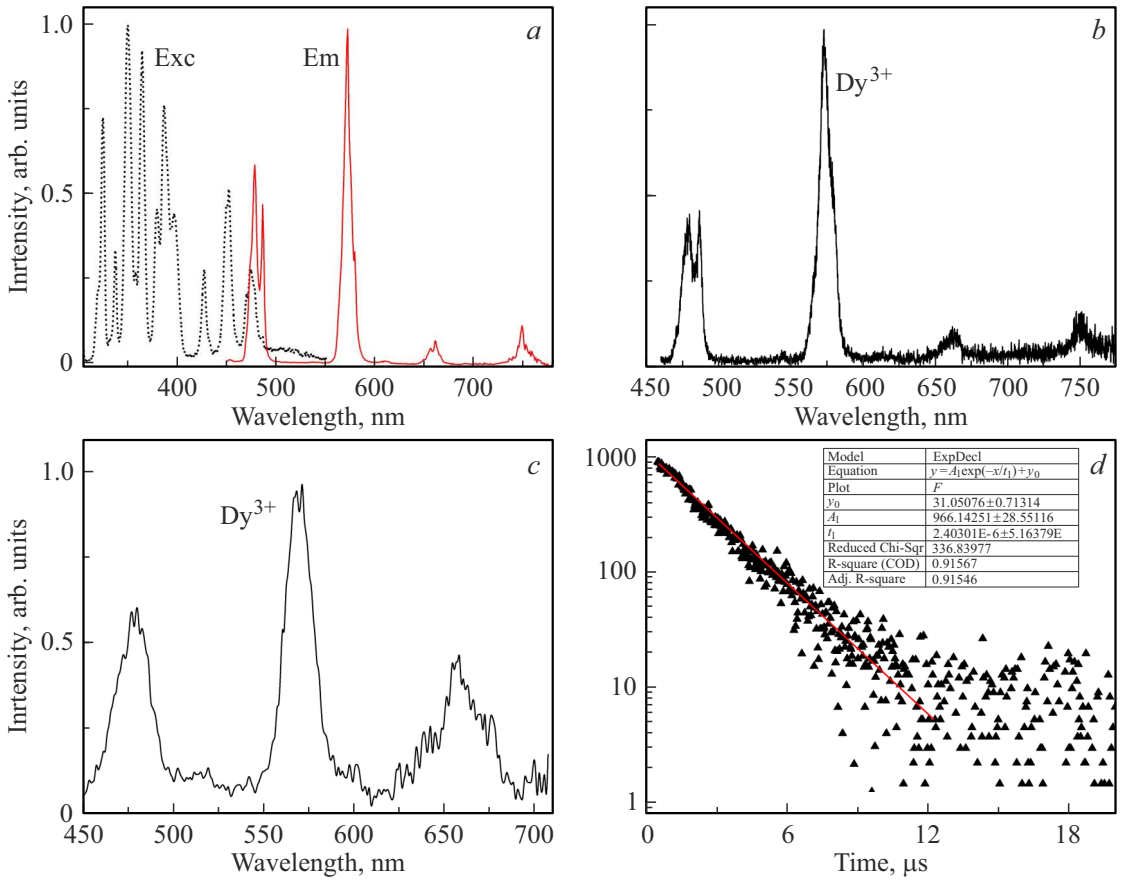


Рис. 8. Спектры $Dy_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$: (*a*) возбуждения ФЛ (пунктирная линия, $\lambda_{lum} = 570$ nm) и ФЛ (сплошная линия, $\lambda_{exc} = 350$ nm), $\Delta\lambda = 1$ nm; (*b*) РЛ, Xray, 45 keV, $\Delta\lambda = 1$ nm; (*c*) ТЛ, $\Delta\lambda = 5$ nm. (*d*) Кинетика затухания люминесценции Dy^{3+} при импульсном возбуждении CNI Laser ($\lambda_{exc} = 375$ nm, $\lambda_{lum} = 570$ nm).

[16] B. Vasanthi, N.P. Gopakumar, P.S. Anjana, G. Nair. Lumin., **39**, e4602 (2024). DOI: 10.1002/bio.4602

[17] *Triboluminescence: Theory, Synthesis, and Application*, ed. by D.O. Olawale, O.O.I. Okoli, R.S. Fontenot, W.A. Hollerman (Springer International Publishing, Cham, 2016). DOI: 10.1007/978-3-319-38842-7

[18] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, D.N. Gerasimov. J. Lumin., **197**, 335 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.01.038

[19] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, N.F. Burangulova, A.G. Mustafin. Ultrason. Sonochem., **50**, 251 (2019). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.09.026

[20] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, N.F. Burangulova. J. Mol. Liq., **289**, 110973 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110973

[21] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov. Appl. Spectrosc., **76**, 1216 (2022). DOI: 10.1177/00037028221098442

[22] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov, A.A. Galina. Lumin., **33**, 1180 (2018). DOI: 10.1002/bio.3533

[23] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov. Opt. Mater., **109**, 110402 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110402

[24] В.П. Казаков, Г.Л. Шарипов. *Радиолюминесценция водных растворов* (Наука, М., 1986).

[25] A.A. Tukhbatullin, G.L. Sharipov. Opt. Mater., **143**, 114253 (2023). DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114253

[26] V.M. Malhotra, H.D. Bist, G.C. Upreti. J. Chem. Phys., **69**, 1919 (1978). DOI: 10.1063/1.436828

[27] V.M. Malhotra, H.D. Bist, G.C. Upreti. Chem. Phys. Lett., **48**, 334 (1977). DOI: 10.1016/0009-2614(77)80327-8

[28] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, P. Joerg, G. Pezzei. Z. Anorg. Allg. Chem., **619**, 805 (1993). DOI: 10.1002/zaac.19936190429

[29] Y.-Q. Zheng, Y.-J. Zhu, J.-L. Lin. Z. Kristallogr., **217**, 299 (2002). DOI: 10.1524/ncrs.2002.217.1.299

[30] D.-Y. Wei, Y.-Q. Zheng. Z. Kristallogr., **218**, 299 (2003). DOI: 10.1524/ncrs.2003.218.3.277

[31] D.-Y. Wei, Y.-Q. Zheng. Z. Kristallogr., **218**, 23 (2003). DOI: 10.1524/ncrs.2003.218.jg.23

[32] B.M. Casari, V. Langer. Z. Anorg. Allg. Chem., **633**, 1074 (2007). DOI: 10.1002/zaac.200700003

[33] P. Dorenbos. J. Lumin., **91**, 91 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(00)00197-6

[34] M.P. Tsvirko, A.G. Svetashev. Opt. Mater., **31**, 1842 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.11.025

[35] M.A. Bakane, C.P. Joshi, S.V. Moharil, P.L. Muthal, S.M. Dhopte. Lumin., **26**, 553 (2011). DOI: 10.1002/bio.1269

[36] R.M. Brewer, M. Nicol. J. Lumin., **23**, 269 (1981). DOI: 10.1016/0022-2313(81)90133-2

[37] В.А. Пустоваров, К.В. Ивановских, Ю.Е. Хатченко, В.Ю. Иванов, M. Bettinelli, Q. Shi. ФТТ, **61** (5), 867 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47582.12F [V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, Yu.E. Khatchenko, V.Yu. Ivanov,

M. Bettinelli, Q. Shi. Phys. Solid State, **61**, 758 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050275].
[38] С.А. Киселев, В.А. Пустоваров, Е.С. Трофимова, М.О. Петрова. Опт. и спектр., **131** (5), 605 (2023). DOI: 10.21883/OS.2023.05.55711.62-22 [S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, E.S. Trofimova, M.O. Petrova. Opt. Spectrosc., **131** (5), 568 (2023). DOI: 10.61011/EOS.2023.05.56507.62-22].
[39] A.M. Srivastava, A.A. Setlur, H.A. Comanzo, W.W. Beers, U. Happek, P. Schmidt. Opt. Mater., **33**, 292 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.08.026
[40] G. Stein, E. Würzberg. J. Chem. Phys., **62**, 208 (1975). DOI: 10.1063/1.430264
[41] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh. Solid State Commun., **171**, 22-25 (2013). DOI: 10.1016/j.ssc.2013.07.021
[42] S. Ram. J. Raman Spectrosc., **18**, 537 (1987). DOI: 10.1002/jrs.1250180803
[43] Y.G. Denisenko, A.S. Aleksandrovsky, V.V. Atuchin, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, N.P. Shestakov, O.V. Andreev. J. Ind. Eng. Chem., **68**, 109 (2018). DOI: 10.1016/j.jiec.2018.07.034
[44] A.V. Mamykin, G.A. Masyagutova, S.S. Ostakhov, S.L. Khursan. J. Solid State Chem., **290**, 121554 (2020). DOI: 10.1016/j.jssc.2020.121554
[45] D.D. Ramteke, R.S. Gedam. J. Rare Earth., **32**, 389-393 (2014). DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60082-X
[46] X. Wang, Y. Chen, P.A. Kner, Z. Pan. Dalton Trans., **50**, 3499-3505 (2021). DOI: 10.1039/D1DT00120E
[47] А.А. Мамыкин, А.В. Мамыкин, С.С. Остахов, В.П. Казаков. Химия высок. энергий, **44** (2) 142 (2010). [A.A. Mamykin, A.V. Mamykin, S.S. Ostakhov, V.P. Kazakov. High Energ. Chem., **44**, 109 (2010). DOI: 10.1134/S0018143910020049].
[48] P. Netzsch, H. Bariss, L. Bayarjargal, H.A. Höppe. Dalton Trans., **48**, 16377 (2019). DOI: 10.1039/C9DT03436F
[49] R.V. Rodrigues, L. Marciniak, L.U. Khan, J.R. Matos, H.F. Brito, W. Stręk. J. Rare Earth., **34**, 814 (2016). DOI: 10.1016/S1002-0721(16)60099-6
[50] Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева. Опт. и спектр., **126** (3), 275 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.03.47366.268-18 [B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva. Opt. Spectrosc., **126** (3), 195 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19030044].
[51] Б.В. Буквецкий, А.Г. Мирочник, П.А. Жихарева. Опт. и спектр., **128** (3), 335 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.03.49060.295-19 [B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, P.A. Zhikhareva. Opt. Spectrosc., **128** (3), 323 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20030054].
[52] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita. Phys. Chem. Chem. Phys., **11**, 9850 (2009). DOI: 10.1039/B912178A
[53] R. Katoh, K. Suzuki, A. Furube, M. Kotani, K. Tokumaru. J. Phys. Chem. C., **113**, 2961 (2009). DOI: 10.1021/jp807684m
[54] B.P. Chandra, M.S. Khan, M.H. Ansari. Cryst. Res. Technol., **33**, 291 (1998). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4079(1998)33:2<291::AID-CRAT291>3.0.CO;2-3
[55] J.-C.G. Bünzli, K.-L. Wong. J. Rare Earth., **36**, 1 (2018). DOI: 10.1016/j.jre.2017.09.005
[56] G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin. J. Lumin., **215**, 116691 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116691
[57] В.Л. Ермолаев, Е.Б. Свешникова. Успехи химии, **63**, 962 (1994). [V.L. Ermolaev, E.B. Sveshnikova. Russ. Chem. Rev., **63**, 905 (1994). DOI: 10.1070/RC1994v063n11ABEH000125].
[58] G.L. Sharipov, A.A. Tukhbatullin, E.S. Mescheryakova. Opt. Mater., **52**, 44 (2016). DOI: 10.1016/j.optmat.2015.12.010
[59] И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, К.С. Чирков, А.Н. Латышев. Опт. и спектр., **132**, 675 (2024). DOI: 10.61011/OS.2024.06.58646.6194-24