

02

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$

© С.Х. Батыгов¹, М.А. Борик¹, А.В. Кулебякин¹, Н.А. Ларина², Е.Е. Ломонова¹, В.А. Мызина¹,
П.А. Рябочкина^{2¶}, Н.В. Сидорова², А.Д. Таратынова², Н.Ю. Табачкова^{1,3}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

² Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
430005 Саранск, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

¶ e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2021 г.

В окончательной редакции 28.06.2021 г.

Принята к публикации 08.09.2021 г.

Методом направленной кристаллизации расплава из холодного контейнера выращены кристаллы концентрированного ряда $ZrO_2-(8-10) \text{ mol}\%Sc_2O_3-(1-2) \text{ mol}\%Tb_2O_3$. Из анализа спектрально-люминесцентных характеристик данных кристаллов после роста и после последующей обработки в восстановительной среде (вакууме) выявлено наличие в них как ионов Tb^{3+} , так и ионов Tb^{4+} . В кристаллах $ZrO_2-(8-10) \text{ mol}\%Sc_2O_3-(1-2) \text{ mol}\%Tb_2O_3$ выявлено наличие процесса безызлучательного переноса энергии от ионов Tb^{4+} к ионам Tb^{3+} .

Ключевые слова: твердые растворы диоксида циркония, люминесценция, ионы тербия.

DOI: 10.21883/OS.2022.01.51894.20-21

Введение

Материалы, легированные ионами тербия, привлекают значительный интерес исследователей. Это обусловлено широким спектром их применений при производстве светодиодов, рентгеновских и катодолюминесцентных экранов, сцинтилляторов, а также потенциально возможным использованием этих материалов для разработки объемной оптической памяти, в дозиметрии высокоэнергетического излучения, медицинской диагностике и биовизуализации [1–7].

Многие практические применения обусловлены наличием у ионов трехвалентного тербия люминесценции в видимом диапазоне спектра, обусловленной оптическими переходами $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2, 3, 4, 5, 6$). Однако в зависимости от химической природы матрицы, условий ее синтеза и обработки тербий может присутствовать в ней со степенями окисления как $3+$, так и $4+$. Присутствие в составе соединения ионов как Tb^{3+} , так и Tb^{4+} оказывает значительное влияние на эффективность люминесценции ионов Tb^{3+} . Ионы Tb^{4+} не вносят какого-либо вклада в излучение в видимой области, а в некоторых случаях, из-за наличия у ионов Tb^{4+} полосы поглощения в видимой области спектра, могут способствовать тушению люминесценции ионов Tb^{3+} [8,9]. Следовательно, окисление ионов Tb^{3+} представляет одну из проблем для материалов, применение которых основано на их люминесцентных свойствах.

Перспективным материалом, выступающим в качестве матрицы для редкоземельных (РЗ) элементов, обладающих люминесцентными свойствами, являются кристаллы на основе диоксида циркония. Благодаря термической и химической стабильности, высокому значению показателя преломления монокристаллы и поликристаллы на основе ZrO_2 , легированные РЗ ионами, представляют интерес для различных практических применений (оптические изделия, материал для электролитических мембран твердооксидных топливных элементов, биомедицинские материалы, люминофоры и т.д.) [10–14]. На сегодняшний день существуют многочисленные исследования соединений на основе соединений диоксида циркония, активированных различными РЗ элементами: Eu^{3+} [15–18], Er^{3+} [19–22], Dy^{3+} [23–25], Ce^{3+} [26,27] и т.д.

Исследованию спектроскопических характеристик пленок, наноразмерных частиц и волокон на основе ZrO_2 , легированных ионами тербия, посвящены работы [28–31]. В то же время исследования по изучению спектрально-люминесцентных характеристик ионов тербия в монокристаллах на основе диоксида циркония к настоящему времени не проводились. В соответствии с этим целью настоящей работы являлось исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$ непосредственно после роста, а также после отжига данных кристаллов в восстановительной атмосфере (вакууме).

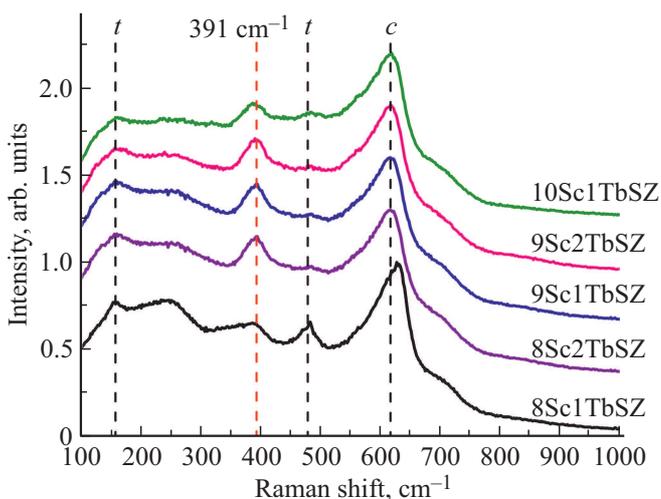


Рис. 1. Спектр КРС кристаллов 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ, 9Sc2TbSZ, 10Sc1TbSZ после роста ($\lambda_{ex} = 532$ nm, $T = 300$ K).

Характеристика объектов и методов исследования

Для проведения исследований методом прямого высокочастотного нагрева в холодном тигле на установке „Кристалл 407“ с диаметром тигля 130 mm со скоростью опускания тигля 10 mm/h были выращены кристаллы $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$. Составы и соответствующие обозначения кристаллов, используемые далее в работе, приведены в таблице.

После роста кристаллы составов 1–5 подвергались термообработке в восстановительной атмосфере (вакууме) при температуре 1600°C в течение 4 h.

Фазовый состав кристаллов исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью конфокального микроскопа-спектрографа Renishaw InVia ($\lambda_{ex} = 532$ nm, $\lambda_{ex} = 632$ nm).

Спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950.

Регистрация спектров люминесценции осуществлялась с использованием монохроматора Horiba FHR 1000 при возбуждении лазерным излучением $\lambda_{ex} = 351$ nm.

Спектры возбуждения были зарегистрированы на спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu) с использованием ксеноновой лампы в качестве источника возбуждения.

Результаты исследований

На рис. 1 представлены спектры КРС кристаллов составов 1–5 после роста, зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda_{ex} = 532$ nm.

Присутствие в спектрах КРС характерной линии с максимумом ~ 617 cm⁻¹ [32–34] свидетельствует о

том, что все кристаллы после роста преимущественно имеют кубическую структуру. Также в спектрах КРС образцов 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ обнаружены малоинтенсивные линии ~ 150 cm⁻¹ и 478 cm⁻¹, присущие тетрагональной (*t*) фазе [35–37] и полоса с максимумом 391 cm⁻¹, которая ранее не обнаружена в характеристических спектрах КРС соединений на основе диоксида циркония. Для установления природы возникновения данной полосы были зарегистрированы спектры КРС при возбуждении лазерным излучением с длиной волны $\lambda_{ex} = 633$ nm (рис. 2). Как можно видеть, при изменении длины волны возбуждения в спектрах КРС присутствуют полосы, соответствующие кубической (*c*) и тетрагональной (*t*) фазам, а полоса с максимумом 391 cm⁻¹ отсутствует. Следовательно, можно заключить, что появление данной полосы обусловлено выбором длины волны возбуждения и не относится к структурным особенностям исследуемых кристаллов.

Для более детального исследования наличия в кристаллах $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$ ионов Tb^{3+}/Tb^{4+} , а также для установления возможных причин, обуславливающих появление в спектрах КРС линии в области 391 cm⁻¹, были зарегистрированы спектры поглощения ионов тербия в диапазоне 200–3300 nm (рис. 3). Предположение о наличии в кристаллах $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$, выращенных в воздушной атмосфере как ионов Tb^{3+} , так и Tb^{4+} обусловлено тем, что введение в состав твердых растворов на основе диоксида циркония оксидов Sc_2O_3 и Tb_2O_3 сопровождается формированием анионных вакансий (V_O), которые образуются из-за разной валентности Zr^{4+} и R^{3+} ($R = Sc, Tb$).

Спектр поглощения кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$ после роста (рис. 3) представлен широкой полосой в диапазоне 340–580 nm, обусловленной переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Tb^{4+}$, а также рядом линий в ИК области, соответствующих внутриконтинуальным $4f-4f$

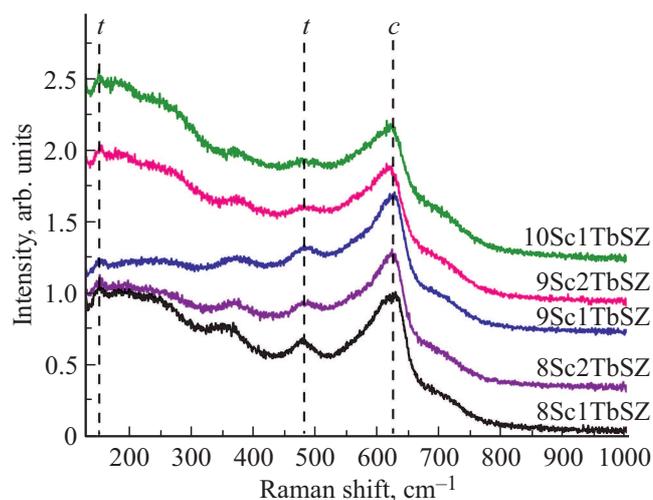


Рис. 2. Спектр КРС кристаллов 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ, 9Sc2TbSZ, 10Sc1TbSZ после роста ($\lambda_{ex} = 633$ nm, $T = 300$ K).

Химический состав и условные обозначения кристаллов

№	Состав	Обозначение
1	91 mol% ZrO ₂ –8 mol%Sc ₂ O ₃ –1 mol% Tb ₂ O ₃	8Sc1TbSZ
2	90 mol% ZrO ₂ –8 mol% Sc ₂ O ₃ –2 mol% Tb ₂ O ₃	8Sc2TbSZ
3	90 mol% ZrO ₂ –9 mol% Sc ₂ O ₃ –1 mol% Tb ₂ O ₃	9Sc1TbSZ
4	89 mol% ZrO ₂ –9 mol% Sc ₂ O ₃ –2 mol% Tb ₂ O ₃	9Sc2TbSZ
5	89 mol% ZrO ₂ –10 mol% Sc ₂ O ₃ –1 mol% Tb ₂ O ₃	10Sc1TbSZ

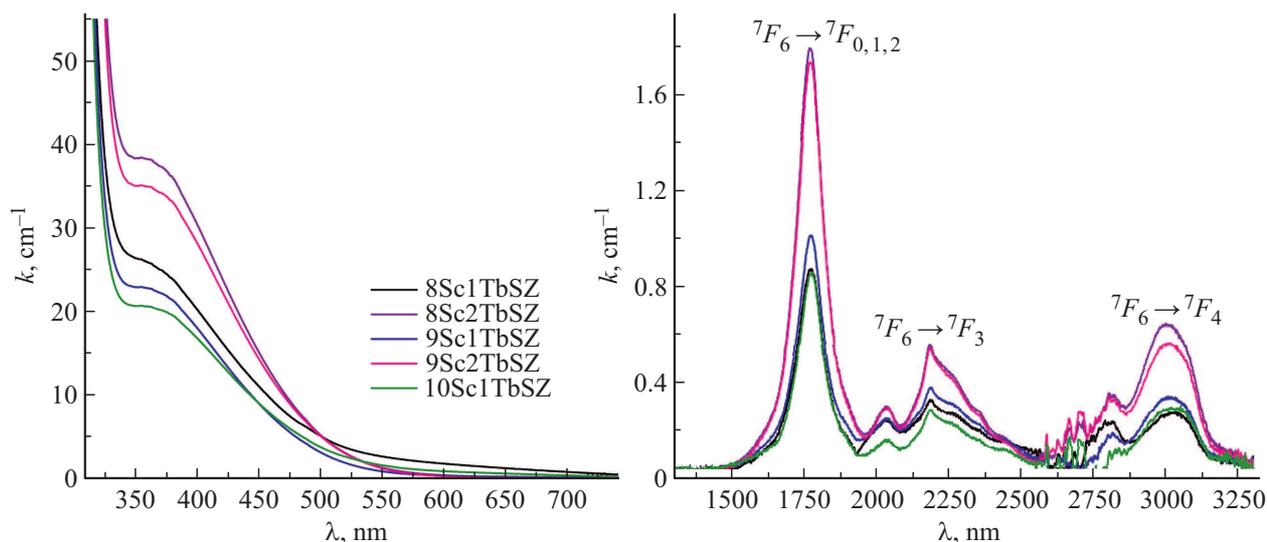


Рис. 3. Спектр поглощения ионов Tb³⁺/Tb⁴⁺ в кристаллах 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ, 9Sc2TbSZ, 10Sc1TbSZ после роста ($T = 300\text{ K}$).

оптическим переходам с основного состояния 7F_6 на возбужденные мультиплеты $^7F_{0,1,2}$, $^7F_6 \rightarrow ^7F_3$, $^7F_6 \rightarrow ^7F_4$ ионов Tb³⁺.

Из спектра поглощения, приведенного на рис. 3, видно, что длина волны излучения, используемого для возбуждения спектров КРС, равная 532 nm, попадает в край полосы поглощения ионов Tb⁴⁺. Так как у ионов Tb⁴⁺ отсутствуют излучательные переходы в видимом спектральном диапазоне, линия 391 cm⁻¹ (543 nm) не может быть следствием люминесценции ионов Tb⁴⁺. Наряду с этим в зеленой области спектра присутствуют наиболее интенсивные полосы люминесценции ионов Tb³⁺. Об этом свидетельствуют спектры люминесценции кристаллов составов 1–5, зарегистрированные при возбуждении излучением с длиной волны 351 nm на уровень 5D_3 ионов Tb³⁺ (рис. 4). Наиболее интенсивные линии в спектре с максимумами ~ 489, ~ 543, ~ 584 и ~ 620 nm относятся к оптическим переходам $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ионов Tb³⁺ соответственно. Изменение концентрации оксидов Sc₂O₃ и Tb₂O₃ в исследуемых кристаллах не влияет на отношение интенсивностей линий в спектрах люминесценции.

Из сопоставления спектров КРС и спектров люминесценции кристаллов ZrO₂–Sc₂O₃–Tb₂O₃ выявлено, что

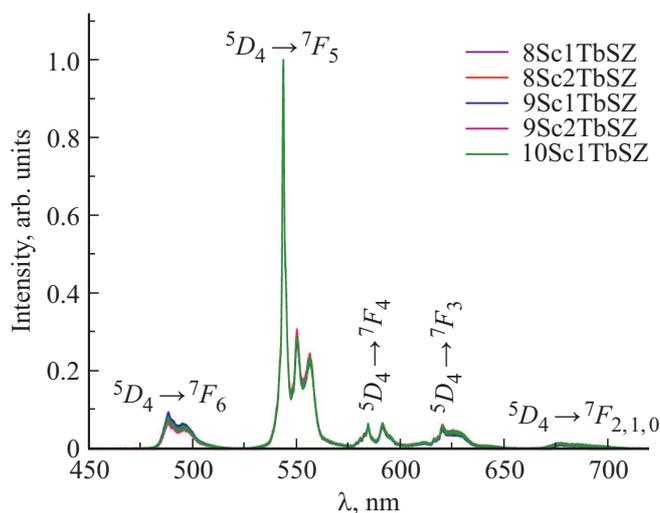


Рис. 4. Спектр люминесценции ионов Tb³⁺ кристаллов 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ, 9Sc2TbSZ, 10Sc1TbSZ после роста ($\lambda_{\text{ex}} = 351\text{ nm}$).

положение наблюдаемой в спектрах КРС линии с максимумом 391 cm⁻¹ совпадает с максимумом в спектре люминесценции, соответствующему наиболее интенсивному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ ионов Tb³⁺ (рис. 5, a).

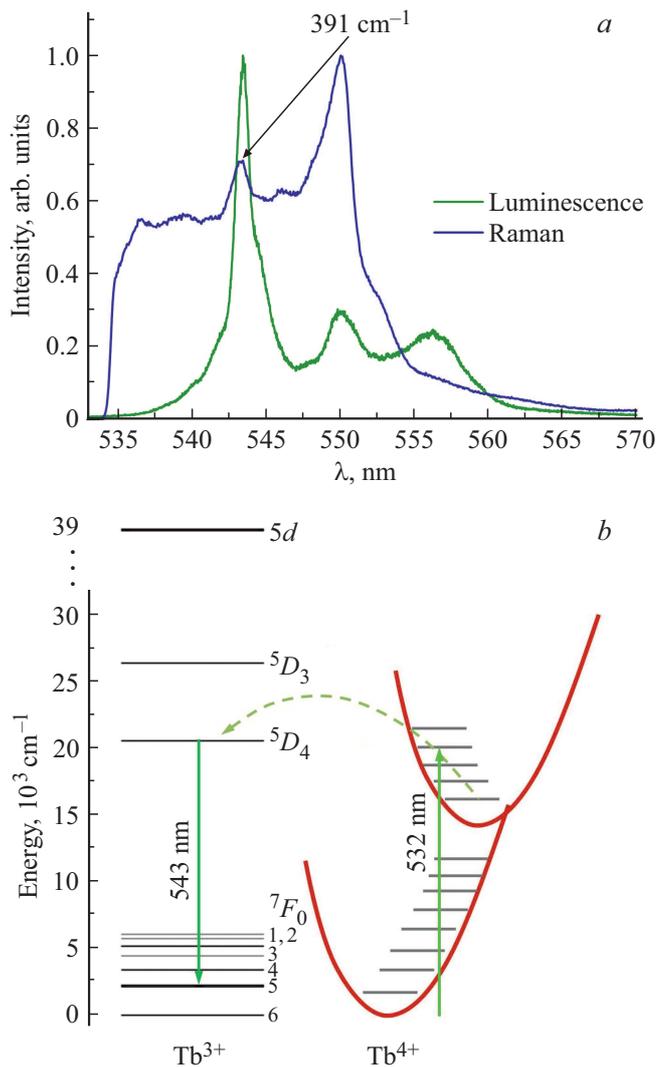


Рис. 5. *a* — спектры КРС и люминесценции для перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ионов Tb^{3+} в кристалле $9Sc_2TbSZ$, *b* — схема передачи энергии между ионами Tb^{4+} и Tb^{3+} .

Механизм передачи энергии от ионов Tb^{4+} к ионам Tb^{3+} , обуславливающий люминесценцию ионов трехвалентного тербия при возбуждении $\lambda_{ex} = 532$ nm, изображен на рис. 5, *b*) и заключается в следующем. Ионы Tb^{4+} , вследствие поглощения лазерного излучения $\lambda_{ex} = 532$ nm, переходят из основного состояния в возбужденное. В результате безызлучательного переноса энергии от ионов Tb^{4+} к ионам Tb^{3+} первые оказываются в основном состоянии, а ионы Tb^{3+} из основного состояния 3F_4 переходят на уровень 5D_4 . С уровня 5D_4 ионов Tb^{3+} наблюдается люминесценция, обусловленная переходом ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ионов Tb^{3+} с максимумом 543 nm, что в спектрах КРС соответствует линии 391 cm^{-1} .

Для дальнейшего исследования степени окисления ионов тербия в кристаллах $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$ проводился их отжиг при температуре 1600°C в восстановительной атмосфере (вакууме) в течение 4 h.

Как следует из рис. 6, после отжига в кристаллах образовались две области — прозрачная (1) и темная непрозрачная в видимом диапазоне спектра (2).

Образование темной области, по-видимому, связано с образованием центров окраски, присутствие прозрачной области обусловлено изменением валентности $Tb^{4+} \rightarrow Tb^{3+}$. Об этом свидетельствуют спектры поглощения кристаллов $8Sc_1TbSZ$, $8Sc_2TbSZ$, $9Sc_1TbSZ$, $9Sc_2TbSZ$, $10Sc_1TbSZ$, зарегистрированные после отжига в вакууме (рис. 7). Появление в спектре поглощения широкой полосы в области 340–800 nm, отсутствующей в спектре кристаллов после роста, связано с наличием центров окраски (рис. 7).

На рис. 8 представлены спектры возбуждения кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Tb_2O_3$ до и после отжига в вакууме ($\lambda_{em} = 543$ nm). В спектрах возбуждения кристаллов, представленных на рис. 8, *a–d*, наблюдается широкая асимметричная полоса в диапазоне от 220 до 350 nm с максимумом ~ 290 nm, а также линии с максимумом

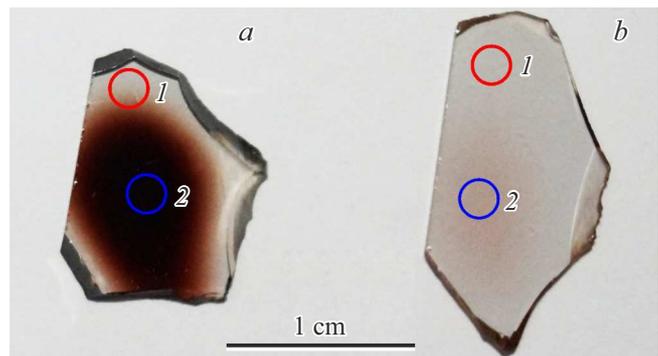


Рис. 6. Фото пластин, вырезанных из кристаллов $9Sc_2TbSZ$ (*a*), $10Sc_1TbSZ$ (*b*) после отжига в вакууме при температуре 1600°C , $t = 4$ h.

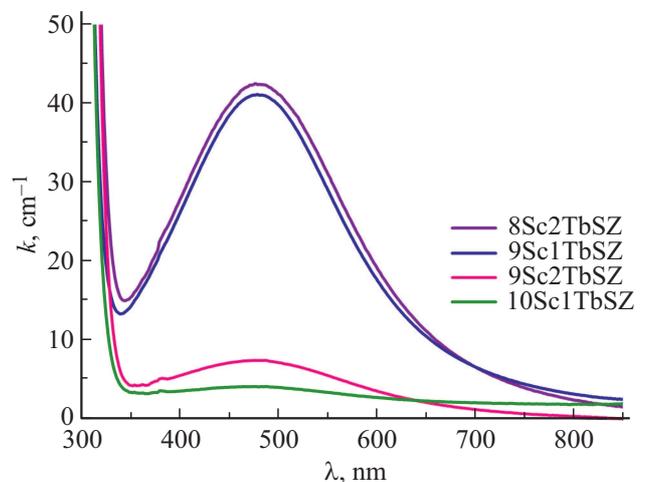


Рис. 7. Спектр поглощения кристаллов $8Sc_2TbSZ$, $9Sc_1TbSZ$, $9Sc_2TbSZ$, $10Sc_1TbSZ$ после отжига в вакууме при 1600°C , $t = 4$ h ($T = 300$ K).

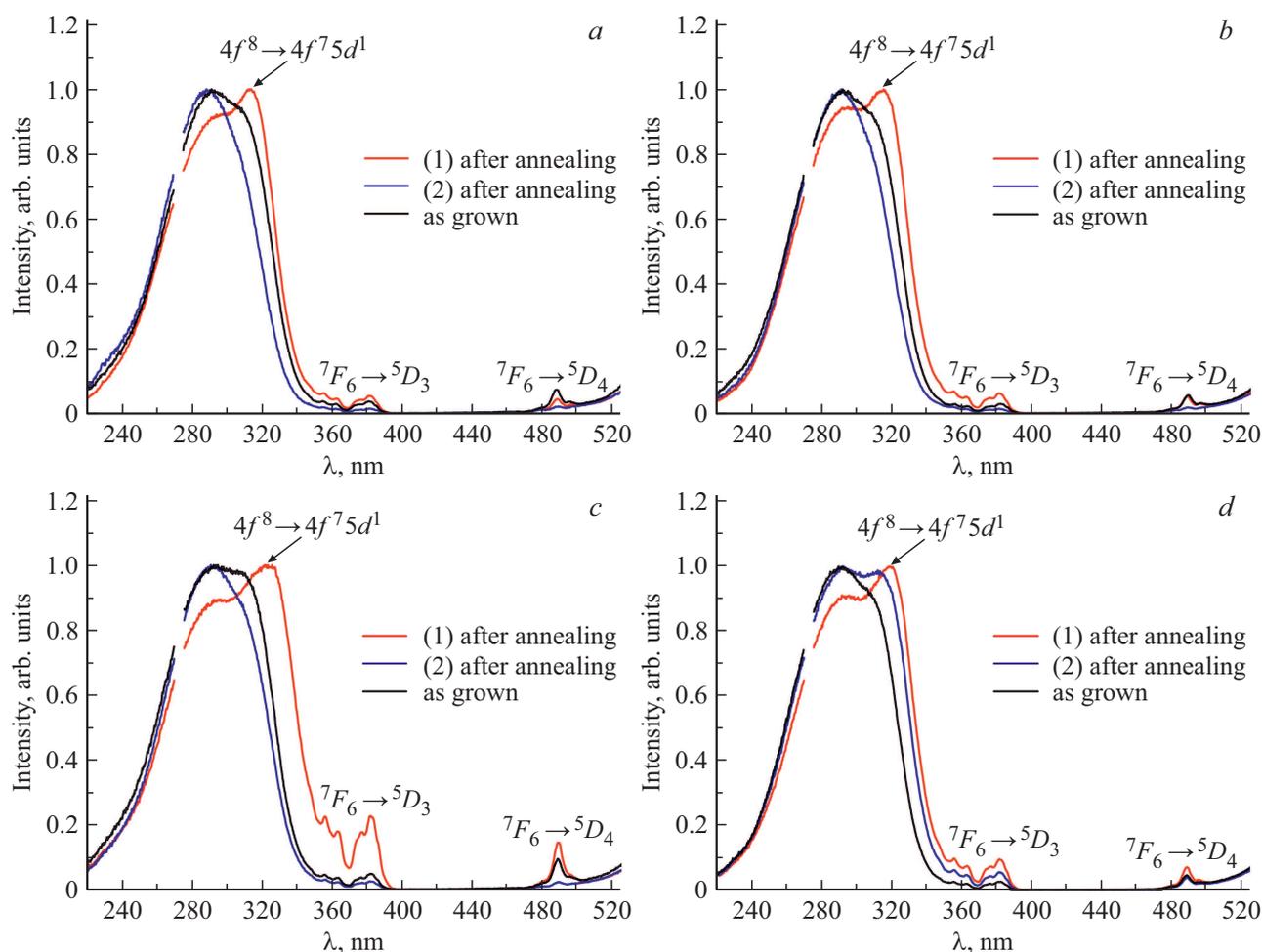


Рис. 8. Спектры возбуждения кристаллов 8Sc2TbSZ (a), 9Sc1TbSZ (b), 9Sc2TbSZ (c), 10Sc1TbSZ (d) после отжига в вакууме при 1600°C, $t = 4$ h ($\lambda_{em} = 543$ nm, $T = 300$ K).

мами ~ 380 и ~ 488 nm, обусловленные ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ -переходами ионов Tb^{3+} соответственно.

Для выявления причины образования сложного контура полосы 220–350 nm был проведен сравнительный анализ спектров возбуждения кристаллов 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ, 9Sc2TbSZ, 10Sc1TbSZ после роста и после отжига в вакууме (рис. 8), который позволил выявить следующие закономерности. В спектрах возбуждения, зарегистрированных для области кристалла 1, данная полоса становится более асимметричной, а её максимум смещается в более длинноволновую область ~ 319 nm по сравнению с положением аналогичной линии в спектре кристаллов после роста (~ 289 nm). Трансформацию спектров возбуждения кристаллов после термообработки в вакууме можно объяснить следующим образом. Линия с максимумом ~ 319 nm обусловлена $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ -переходами Tb^{3+} , о чем свидетельствует относительное увеличение интенсивности данной линии для соответствующих областей кристаллов после отжига в вакууме, вследствие смены валентности $Tb^{4+} \rightarrow Tb^{3+}$. Данный факт подтверждает относительное

увеличение линий для переходов ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ ионов Tb^{3+} в спектрах возбуждения кристаллов после отжига в вакууме по сравнению с аналогичными линиями в спектрах возбуждения послеростовых кристаллов.

Еще одним доказательством относительного увеличения линии ~ 319 nm в спектрах возбуждения для области 1 исследуемых кристаллов в результате смены валентности $Tb^{4+} \rightarrow Tb^{3+}$ является увеличение коэффициента поглощения ионов Tb^{3+} для переходов ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^7F_4$ в спектрах поглощения (рис. 9) и отсутствие линии в диапазоне 340–580 nm, связанной с полосой переноса заряда ионов Tb^{4+} .

В спектрах возбуждения для области 2 кристаллов после восстановительного отжига можно отметить следующее. Полоса в области 220–350 nm в спектрах возбуждения кристаллов после отжига становится более симметричной, положение ее максимума сохраняется по отношению к спектрам кристаллов после роста (за исключением образца 10Sc1TbSZ, где площадь данной области минимальна). По-видимому, полоса с максимумом

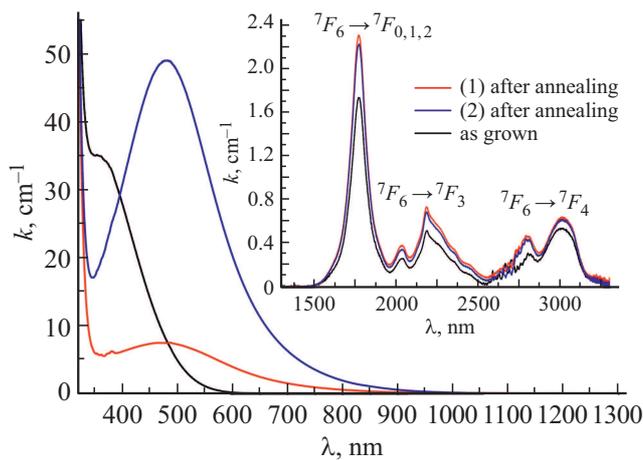


Рис. 9. Спектр поглощения, зарегистрированный для областей 1 и 2 кристаллов 9Sc2TbSZ после отжига в вакууме при 1600°C , ($T = 300\text{ K}$).

мом $\sim 289\text{ nm}$ обусловлена ионизационным переходом электрона от иона Tb^{3+} в основном состоянии в зону проводимости. Данный механизм предложен авторами [38] при выявлении природы линии с максимумом $\sim 282\text{ nm}$, наблюдаемой ими в спектрах возбуждения кристаллов $Y_2O_3: Tb$. Также из-за наличия в твердых растворах на основе диоксида циркония кислородных вакансий данная полоса может быть обусловлена переходом $Tb^{3+} - V_o^{2+}$, т.е. переходом электрона от ионов Tb^{3+} к вакансии кислорода.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе синтезированы кристаллы концентрационного ряда, которые в последующем были подвергнуты термообработке в вакууме при 1600°C в течение 4 h.

Исследования кристаллов $ZrO_2-(8-10)\text{ мол.}\%Sc_2O_3-(1-2)\text{ мол.}\%Tb_2O_3$ методом спектроскопии КРС выявили в них наличие кубической фазы. Также в спектрах КРС кристаллов 8Sc1TbSZ, 8Sc2TbSZ, 9Sc1TbSZ обнаружены малоинтенсивные линии ~ 150 и 470 cm^{-1} , присущие тетрагональной t фазе.

Результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $ZrO_2-(8-10)\text{ мол.}\%Sc_2O_3-(1-2)\text{ мол.}\%Tb_2O_3$ свидетельствуют о наличии в них как ионов Tb^{3+} , так и ионов Tb^{4+} . При возбуждении в полосу переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Tb^{4+}$ выявлен процесс безызлучательного переноса энергии от ионов Tb^{4+} к ионам Tb^{3+} .

Отжиг кристаллов $ZrO_2-(8-10)\text{ мол.}\%Sc_2O_3-(1-2)\text{ мол.}\%Tb_2O_3$ в вакууме при 1600°C в течение $t = 4\text{ h}$ приводит к возникновению в них центров окраски и переходу ионов тербия из четырехвалентного состояния в трехвалентное.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 19-72-10113. Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B. Dhabekar, S.N. Menon, E. Alagu Raja, A.K. Bakshi, A.K. Singh, M.P. Chougankar, Y.S. Mayya. *Beam Interactions with Materials and Atoms*, **269** (16), 1844 (2011). DOI: 10.1016/j.nimb.2011.05.001
- [2] Guifang Li, Quanxi Cao, Zhimin Li, Yunxia Huang, Yunge Wei, Junyan Shi. *J. All. Comp.*, **485** (1–2), 561 (2009). DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.06.026
- [3] C.C. Kang, R.S. Liu. *J. Lumin.*, **122**, 574 (2007). DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.228
- [4] P.W. Metz, D.T. Marzahl, A. Majid, C. Kränkel, G. Huber. *Laser Photon. Rev.*, **10**, 35 (2016). DOI: 10.1002/lpor.201500274
- [5] Bin Lu, Ji-Guang Li, Xudong Sun, Yoshio Sakka. *J. Am. Ceram. Soc.*, **98** (12), 3877 (2015). DOI: 10.1111/jace.13834
- [6] E. Cavalli, E.A. Volkova. *J. Solid State Chemistry*, **301**, 122306 (2021). DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122306
- [7] K. Okamoto, T. Ebina, N. Fujii, K. Konishi, Yu Sato, T. Kashima, R. Nakano, H. Hioki, H. Takeuchi, J. Yumoto, M. Matsuzaki, Y. Ikegaya. *Sci. Adv.*, **7** (7), eabd2529 (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abd2529
- [8] R.K. Verma, K. Kumar, S.B. Rai. *Solid State Sci.*, **12** (7), 1146 (2010). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.04.004
- [9] H.-Y. He. *Micro and Nanosystems*, **8** (2), 114 (2016). DOI: 10.2174/1876402909666170126122221
- [10] B. Sathiyaseelan, E. Manikandan, I. Baskaran, K. Senthilnathan, K. Sivakumar, M.K. Moodley, R. Lachchumananandasivam, M. Maaza. *J. All. Comp.*, **694**, 556 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.10.002
- [11] P. Vařák, J. Mrázek, W. Blanc, J. Aubrecht, M. Kamrádek, O. Podrazký, P. Honzátko. In: *Micro-structured and Specialty Optical Fibres VII*, ed. by K. Kalli, A. Mendez, P. Peterka. (Proceedings of SPIE, Bellingham, Washington USA, 2021), vol. 11773, p. 1177317. DOI: 10.1117/12.2589127.
- [12] P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin, A.A. Lyapin, E.E. Lomonova, N.G. Zakharov, K.V. Vorontsov. *Laser Phys. Lett.*, **14** (5), 055807 (2017). DOI: 10.1088/1612-202X/aa69a5.
- [13] C. Petit, L. Montanaro, P. Palmero. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **15** (4), 820 (2018). DOI: 10.1111/ijac.12878
- [14] Tae-Yun Kang, Ji-Young Seo, Jeong-Hyun Ryu, Kwang-Mahn Kim, Jae-Sung Kwon. *Journal of Biomedical Materials Research*, **109** (7), 1196 (2021). DOI: 10.1002/jbm.a.37113
- [15] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski. *Optical Materials*, **32** (8), 827 (2010). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.03.002

- [16] M.R.N. Soares, C. Nico, D. Oliveira, M. Peres, L. Rino, A.J.S. Fernandes, T. Monteiro, F.M. Costa. *Materials Science and Engineering: B*, **177** (10), 712 (2012). DOI: 10.1016/j.mseb.2011.10.010
- [17] S.D. Meetei, S.D. Singh. *J. Lumin.*, **147**, 328 (2014). DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.11.064
- [18] M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova. *J. All. Comp.*, **770**, 320 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.117
- [19] E. De La Rosa-Cruz, L.A. Díaz-Torres, R.A. Rodríguez-Rojas, M.A. Meneses-Nava, O. Barbosa-García, P. Salas. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4903 (2003). DOI: 10.1063/1.1632020
- [20] П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, С.Н. Ушаков, Е.Е. Ломонова. *Квантовая электроника*, **44** (2), 135 (2014). [P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, S.N. Ushakov, E.E. Lomonova. *Quant. Electron.*, **44** (2), 135 (2014). DOI: 10.1070/QE2014v044n02ABEH015276].
- [21] M.R.N. Soares, T. Holz, F. Oliveira, F.M. Costa, T. Monteiro. *RSC Adv.*, **5** (26), 20138 (2015). DOI: 10.1039/C5RA00189G
- [22] S. Stojadinovic, N. Tadic, R. Vasilic. *Mater. Lett.*, **219**, 251 (2018). DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.126
- [23] K. Srigurunathan, R. Meenambal, A. Guleria, D. Kumar, J.M. da F. Ferreira, S. Kannan. *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **5**, 1725 (2019). DOI: 10.1021/acsbiomaterials.8b01570
- [24] A. Ćirić, S. Stojadinović. *J. All. Comp.*, **832**, 154907 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154907
- [25] D. Prakashbabu, H.B. Ramalingam, R. Hari Krishna, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, K. Munirathnam, S. Ponkumar. *J. Lumin.*, **192**, 496 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.07.015
- [26] C. Tiseanu, V. Parvulescu, D. Avram, B. Cojocaru, M. Boutonnet, M. Sanchez-dominguez. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 703 (2014). DOI: 10.1039/c3cp52893f
- [27] I. Ahemen, F.B. Dejene. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **29**, 2140 (2018). DOI: 10.1007/s10854-017-8126-5
- [28] X. Qu, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 01AK06 (2011). DOI: 10.1143/JJAP.50.01AK06
- [29] V.R. Panse, N.S. Kokode, S.J. Dhoble. *Optik*, **126**, 4782 (2015). DOI: 10.1016/j.ijleo.2015.07.062
- [30] Fu Ning, Wang Xixin, Guo Limin, Zhao Jianling, Zhang Xinghua, Lin Jing, Gong Liyuan, Wang Mingli, Yang Yang. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **28**, 7253 (2017). DOI: 10.1007/s10854-017-6407-7
- [31] Yizhu Xie, Ziwei Ma, Lixin Liu, Yurou Su, Haiting Zhao, Yanxia Liu, Zhenxing Zhang, Huigao Duan, Jian Li, Erqing Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 141916 (2010). DOI: 10.1063/1.3496471
- [32] A. Feinberg, C.H. Perr. *J. Phys. Chem. Solids*, **42** (2), 513 (1981). DOI: 10.1016/0022-3697(81)90032-9
- [33] M. Ishigame, E. Yoshid. *Solid State Ionics*, **23** (2), 211 (1987). DOI: 10.1016/0167-2738(87)90053-1
- [34] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura. *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (1), 17 (1996). DOI: 10.1016/0022-3697(95)00085-2
- [35] В.И. Александров, Ю.К. Воронько, Б.И. Игнат'ев, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико, А.А. Соболев. *Физика Твёрдого Тела*, **20** (2), 528 (1978). [V.I. Alexandrov, Yu.K. Voron'ko, B.V. Ignat'ev, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, A.A. Sobol. *Sov. Phys. Sol. State*, **20** (2), 305 (1978)].
- [36] C.H. Perry, D.-W. Liu, L.R.P. Ingel. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (8), 184 (1985). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb10176.x
- [37] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **13** (1), 116 (2016). DOI: 10.1111/ijac.12434
- [38] M. Behrendt, S. Mahlik, K. Szczodrowski, B. Kuklińska, M. Grinberg. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 22266 (2016). DOI: 10.1039/C6CP03075K