

11,12

Аномальные структурные трансформации нанопорошков Gd_2O_3 , полученных в режиме горения глицин-нитратным методом

© И.М. Шмытько, В.В. Кедров

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 14 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 14 апреля 2022 г.

Принята к публикации 19 апреля 2022 г.

Исследованы структурные состояния Gd_2O_3 и $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$, синтезированные глицин-нитратным методом. В результате такого синтеза кроме известной кубической модификации оксида гадолиния образуются две новые неизвестные ранее фазы. Первая фаза образуется в процессе длительной выдержки при комнатной температуре исходной нанокристаллической кубической структуры, полученной при температуре синтеза $650^\circ C$. Вторая фаза имеет орторомбическую сингонию и образуется в процессе или длительного синтеза при температуре $650^\circ C$, или кратковременных синтезах при более высокой температуре. Обе фазы при дальнейших высокотемпературных отжигах переходят в традиционную кубическую модификацию.

Кроме того, обнаружен эффект структурного заражения, который состоит в том, что при отжигах легированной ионами Eu^{3+} кубической фазы Gd_2O_3 в интервале $800-1100^\circ C$ происходит ее частичный переход в моноклинную фазу, которая исчезает при дальнейшем повышении температуры отжига.

Ключевые слова: синтез Gd_2O_3 , глицин-нитратный метод, нанокристаллическое состояние, рентгенодифракционные методы исследования, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52709.351

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется изучению структурного состояния и фазовых трансформаций наноскопических систем при изменении размера кристаллитов. Интересными в этом отношении являются простые и сложные оксиды, а также фториды редкоземельных элементов (РЗЭ). Интерес к оксидам и фторидам РЗЭ обусловлен, прежде всего, тем, что многие из них обладают сцинтилляционными и люминофорными характеристиками. В последние годы большое внимание было уделено редкоземельным ортоборатным люминофорам $ReVO_3$ ($Re = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$) из-за их интересных люминисцентных свойств, таких как эффективное излучение видимого света под действием рентгеновского излучения, вакуумного ультрафиолета (ВУФ), обычного ультрафиолета (УФ) или инфракрасного (ИК) возбуждения, [1–11]. Эти соединения нашли широкое применение в цветных плазменных панелях и флуоресцентных лампах, не содержащих ртути, [12,13].

Нами ранее были проведены детальные структурные исследования ряда редкоземельных оксидных соединений, синтезированных из аморфного прекурсорного состояния, [14–28]. Было показано, что их структура сильно зависит от размера кристаллитов. Так для соединений $LuVO_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $ScVO_3$ и $TbVO_3$ [14–16], получаемых из аморфных прекурсоров, осуществляются циклические перестройки структуры с ростом размера кристаллитов.

В этих соединениях при нагреве прекурсора первой кристаллизуется не равновесная для этой температуры, а высокотемпературная фаза. При последующих отжигах, сопровождающихся ростом кристаллитов, эта фаза переходит сначала в равновесную низкотемпературную, известную для микрокристаллического состояния, а при дальнейшем повышении температуры отжига переходит снова в высокотемпературную, но теперь уже равновесную. Основной причиной таких циклических структурных перестроек при синтезе сложных оксидов РЗМ предполагается рост химического потенциала за счет повышенной энергии атомов на поверхности кристаллитов, доля которых растет с уменьшением размера.

Роль поверхностных атомов также наглядно проявляется при компактировании нанопорошков простых оксидов РЗМ появлением при определенных размерах нанокристаллитов дополнительных фаз, исчезающих при последующем росте кристаллитов с повышением температуры отжига, [28].

Был также зарегистрирован эффект структурного заражения, когда малые добавки легирующих атомов приводили к образованию структур, свойственных оксидам легирующего элемента, но не образующихся в матричном составе без легирования, [20,21,25]. Так, например, малые добавки в аморфный прекурсор YVO_3 , имеющем в кристаллическом состоянии фатеритную гексагональную структуру, атомов Sc, образующих ортоборат $ScVO_3$ только с кальцитной структурой, приводило к образованию YVO_3 в кальцитной структуре.

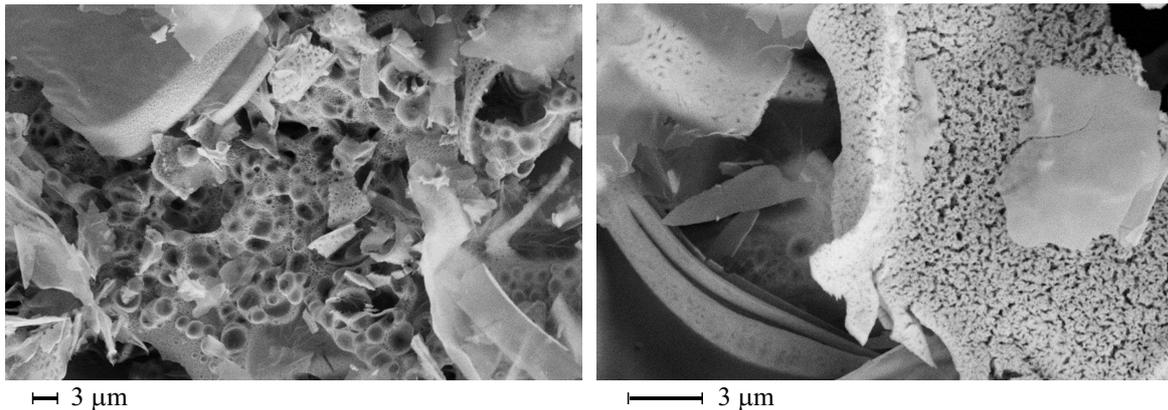


Рис. 1. SEM-изображение порошка $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, синтезированного при $T = 650^\circ C$ с временем синтеза, равным 20 min.

Вышеприведенные структурные эффекты простых и сложных оксидов РЗМ были получены на образцах, синтезированных обменным взаимодействием нитратов $Re(NO_3)_3$ с борной кислотой H_3BO_3 в водной среде. В постановке настоящих исследований уклон сделан на влиянии метода синтеза на исходную структуру и последующие структурные трансформации простых оксидов РЗМ при повышении температуры отжига. В качестве модельного соединения был выбран оксид гадолиния. Выбор оксида гадолиния в качестве модельного был обусловлен тем, что он является хорошим материалом-носителем для люминесцентных применений, благодаря своей термической, химической и фотохимической стабильности [29–31]. Оксид гадолиния, легированный Eu^{3+} ($Gd_2O_3:Eu^{3+}$), обладает привлекательными фотолюминесцентными (ФЛ) свойствами. Он широко используется в флуоресцентных лампах, телевизионных трубках, биологической флуоресцентной маркировке [30,32,33], контрастировании МРТ [34–36], гипертермии [37], иммуноанализах [38,39] и прикладных приложениях [40–43]. Наночастицы Gd_2O_3 , легированные Eu^{3+} , представляют собой люминофоры с красным излучением, яркой люминесценцией и долговременной фототермической стабильностью [44]. $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ также является очень эффективным рентгеновским и термолюминесцентным люминофором [45,46].

Оксид гадолиния может быть получен различными методами, такими как золь-гель [47], полиол [48], пиролиз с распылением в пламени [49,50], лазерная абляция [51], гидротермальный [42,52,53] и прямое осаждение [54]. В настоящем исследовании для синтеза оксида гадолиния был использован глицин-нитратный метод в режиме горения. При этом, поскольку в предыдущих исследованиях не отображены особенности структурных состояний Gd_2O_3 на начальных этапах синтеза, основной задачей настоящей публикации являлось детальное исследование структурного состояния оксида гадолиния в зависимости от времени и температуры синтеза и последующих трансформаций структуры при высокотемпературных отжигах исходно полученных нанокристаллических образцов.

2. Образцы и техника эксперимента

Для исследований были синтезированы образцы оксида гадолиния (Gd_2O_3) без легирования и легированные атомами европия ($Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$). Синтез образцов проводили в режиме горения глицин-нитратным методом, [55,56]. Для синтеза $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$ в водный раствор нитратной соли гадолиния добавляли водный раствор нитратной соли европия в мольном отношении 98/2 и глицин в количестве, необходимом для протекания процесса $0.98Gd(NO_3)_3 + 0.02Eu(NO_3)_3 + 1.55C_2H_5NO_2$ (глицин) $\rightarrow 0.5(Gd_{0.98}Eu_{0.02})_2O_3 + 3.11CO_2 + 3.88H_2O + 2.28N_2$. Количество глицина брали с 20% избытком от стехиометрического количества. После испарения воды реакцию горения инициировали помещением прекурсора в печь с заданной температурой синтеза.

Была получена серия из 10 образцов, отличающихся температурой и временем синтеза. При температуре синтеза, равной $650^\circ C$, и временами синтеза, равными 20 и 100 min, было изготовлено 4 образца оксида гадолиния: два образца Gd_2O_3 без легирования и два легированных образца $Gd_2O_3:Eu^{3+}$. При температуре синтеза $700^\circ C$ был изготовлен один образец с первоначальным временем синтеза, равным 5 min, который был дополнительно отожжен при этой же температуре в течение 35 min. При температуре синтеза равной $800^\circ C$ был изготовлен также один образец с коротким временем синтеза, равным 5 min. С таким же временем синтеза был изготовлен и образец при температуре, равной $850^\circ C$. Самой высокой температурой синтеза была температура, равная $970^\circ C$. В этом случае время синтеза составляло 10 min.

Структурное состояние образцов регистрировалось при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens) с использованием схемы Брэгга–Брентано. Использовалось монохроматизированное выходным графитовым монохроматором CuK_α -излучение. Топология кристаллитов полученных соединений определялась на сканирующем электронном микроскопе (SEM) SUPRA 50VP. Пример SEM-изображения порошка, полученного при температуре синтеза, равной $650^\circ C$, и времени синтеза, равного 20 min, показан на рис. 1.

Температурные отжижки осуществлялись в лабораторной печи SNOL-6.7/1300 на воздухе в течение 1.5–2 h в каждой температурной точке. При этом температурный интервал между последовательными отжигами составлял 25–100°C в зависимости от наблюдавшихся изменений спектра после предыдущего отжига.

Эксперименты проводились в два этапа. Первый этап включал синтез образцов и их структурную идентификацию без дополнительных высокотемпературных отжигов. Второй этап был осуществлен после длительной выдержки (практически через год) образцов при комнатной температуре. На этом этапе была проведена повторная детальная структурная идентификация всех образцов и проведены исследования структурных трансформаций всех образцов при последующих последовательных высокотемпературных отжигках.

3. Результаты эксперимента и обсуждения

На рис. 2 показаны рентгеновские дифракционные спектры исходного состояния синтезированных образцов $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$. Спектр *a* на рис. 2 относится к образцу, полученному при минимальной температуре синтеза 650°C в течение 20 min. Согласно базе данных PDF-2 такой спектр характерен для кубической структуры Gd_2O_3 с пространственной группой симметрии *S.G.Ia-3*. Широкий характер дифракционных линий характеризует состояние образца как нанокристаллическое. Размер кристаллитов D , вычисленный с использованием формулы Шеррера $\beta = \lambda/D \cos \theta$, где β — ширина рефлекса на половине высоты рефлекса, λ — длина волны используемого излучения, θ — угол дифракции для данного рефлекса, дает следующую оценку: $\langle D \rangle \approx 120 \text{ \AA}$. Увеличение времени синтеза при 650°C до 100 min и более кратковременные синтезы образцов ($t \leq 10 \text{ min}$) при более высоких температурах привели к образованию двухфазного состояния из новой неизвестной фазы (назовем ее фаза-1) и остатков кубической фазы Gd_2O_3 . Из спектров *b, c, d, e* на рис. 2 видно, что кубическая фаза находится в наносостоянии, а новая фаза-1 характеризуется более узкими рефлексами, что указывает на больший размер нанокристаллитов. Оценки показывают, что с ростом температуры синтеза растут как размеры известной кубической фазы, так и размеры кристаллитов фазы-1. Так, отношение размеров кристаллитов обеих фаз для образца, полученного при 650°C и 100 min синтеза равны $D_{\text{cub}}/D_{\text{new}} = 214/280 \text{ \AA}$, а для образца синтезированного при 970°C и 10 min. это отношение равно $D_{\text{cub}}/D_{\text{new}} = 412/616 \text{ \AA}$ соответственно.

Ситуация кардинально изменилась после выдержки всех исходных образцов при комнатной температуре в течение ~ года. На рис. 3 показаны спектры тех же образцов, что и на рис. 2, после годовой выдержки. Сравнение спектров на рис. 2 и 3 указывает на три их различия. Первое, более заметное, различие состоит в том, что кубическая фаза практически исчезла.

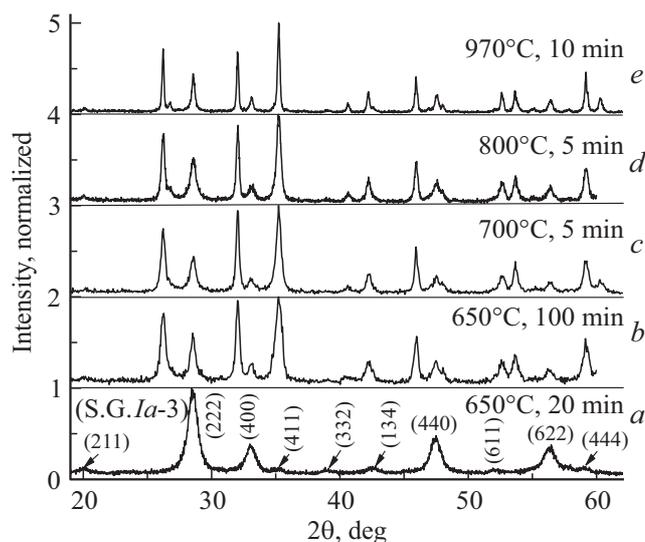


Рис. 2. Дифракционные спектры исходного состояния синтезированных образцов $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$. *a* — температура синтеза 650°C, время синтеза 20 min. *b* — температура синтеза 650°C, время синтеза 100 min. *c* — температура синтеза 700°C, время синтеза 5 min. *d* — температура синтеза 800°C, время синтеза 5 min. *e* — температура синтеза 970°C, время синтеза 10 min.

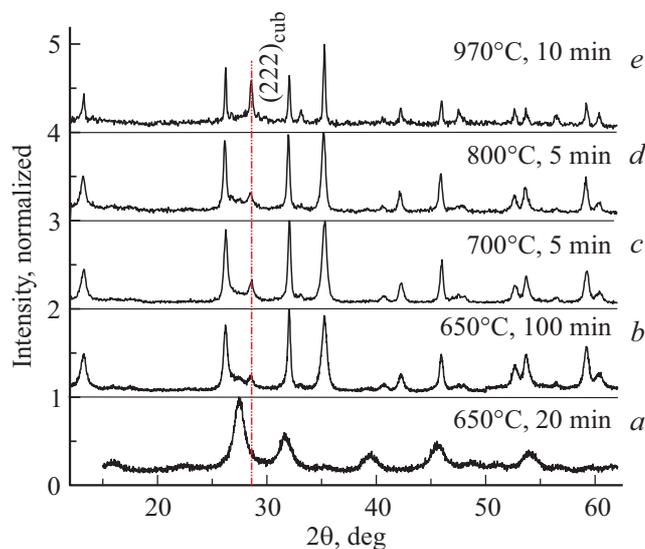


Рис. 3. Дифракционные спектры структурного состояния синтезированных образцов $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$ после выдержки при комнатной температуре в течение года. *a* — температура синтеза 650°C, время синтеза 20 min. *b* — температура синтеза 650°C, время синтеза 100 min. *c* — температура синтеза 700°C, время синтеза 5 min. *d* — температура синтеза 800°C, время синтеза 5 min. *e* — температура синтеза 970°C, время синтеза 10 min.

Ее остатки более или менее заметны для образца, полученного при температуре синтеза, равной 970°C. В то же время положения рефлексов новой фазы-1 полностью сохранились и усилились по интенсивности.

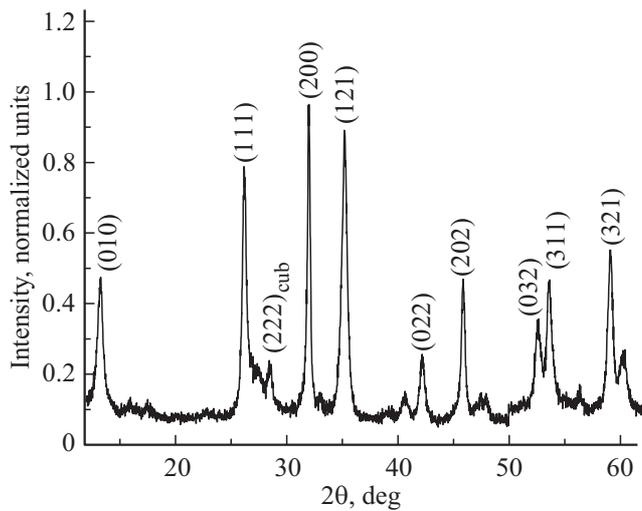


Рис. 4. Дифракционный спектр образца $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$, полученного при температуре синтеза, равной $650^\circ C$, и времени синтеза, равном 100 мин, после длительной выдержки при комнатной температуре.

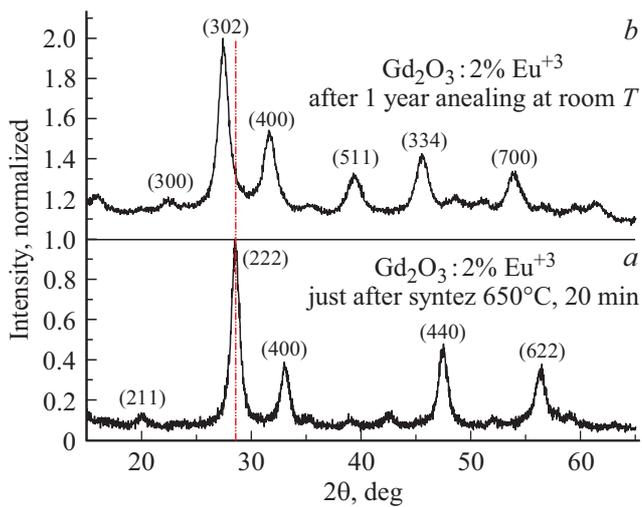


Рис. 5. Дифракционные спектры структурного состояния синтезированного образца $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$, полученного при температура синтеза $650^\circ C$ и времени синтеза 20 min. *a* — сразу после синтеза; *b* — через год.

Это означает, что энергия образования фазы-1 ниже энергии образования равновесной кубической модификации Gd_2O_3 . Для определения кристаллической сингонии фазы-1 мы воспользовались программой POWD и получили максимальное совпадение положения всех сильных рефлексов с орторомбической решеткой с параметрами ячейки, равными $a = 5.5892$, $b = 6.6664$, $c = 5.5833$ Å, $V = 208.03$ Å³. На рис. 4 показан спектр этой орторомбической фазы с индексами наиболее сильных рефлексов при комнатной температуре.

Второе заметное изменение состоит в том, что рефлексы кубической фазы для образца, синтезированного при $650^\circ C$ и времени синтеза равного 20 мин полно-

стью исчезли, а появились рефлексы новой неизвестной нанокристаллической фазы (назовем ее фазой-2). Наглядно это отображено на рис. 5. Хорошо видно, что самые сильные рефлексы новой фазы-2 как бы повторяют сильные рефлексы исходной кубической фазы и незначительно сдвинуты в область меньших углов дифракции. Это означает, что кристаллическая ячейка фазы-2 не сильно отличается по объему от кубической, а наличие дополнительных рефлексов означает понижение симметрии новой фазы-2 до псевдокубической. Использование программы POWD позволило установить сингонию и параметры ячейки фазы-2: сингония тетрагональная, параметры решетки $a = 11.900$ Å, $b = 11.307$ Å, $V = 1601$ Å³.

Фаза-2 является термодинамически равновесной. Последующий последовательный ступенчатый отжиг образца до $400^\circ C$ привел к полному переходу тетрагональной фазы-2 в исходную нанокристаллическую кубическую фазу Gd_2O_3 , см. спектр *d* на рис. 6. При этом хорошо видно плавное преобразование спектров тетрагональной фазы-2 в исходную кубическую фазу, образованную в процессе синтеза. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры отжига не привело к переходу восстановленной кубической фазы в новую фазу-1, отображенную на спектрах *b, c, d, e* на рис. 3. С повышением температуры отжига выше $400^\circ C$ уменьшалась только полуширина рефлексов кубической фазы, см. спектр *e* на рис. 6, что отображает естественный рост нанокристаллитов с повышением температуры отжига. Это означает, что орторомбическая фаза-1 является неравновесной и кинетика ее фазообразования в предложенном методе синтеза оксида гадолиния зависит от температуры и времени синтеза.

Ясно, что на этом этапе неизвестны пространственные группы симметрии как тетрагональной фазы для синтеза

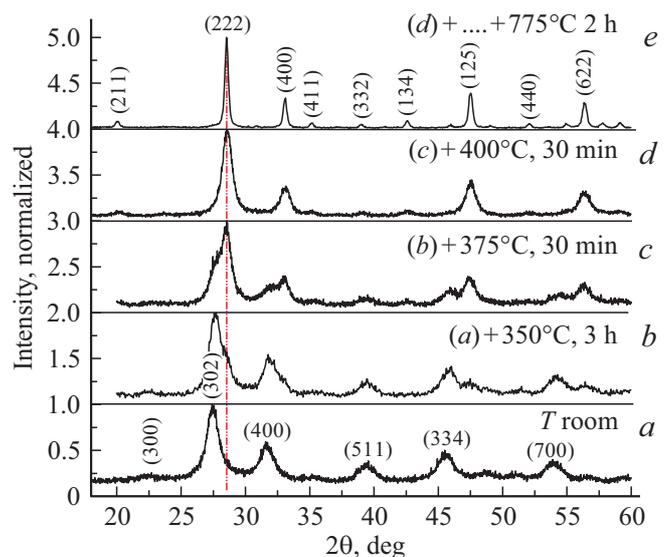


Рис. 6. Температурное изменение дифракционных спектров синтезированного при температуре $650^\circ C$ и времени синтеза 20 min образца $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$ через год после синтеза. Характеристики отжига приведены на рисунке.

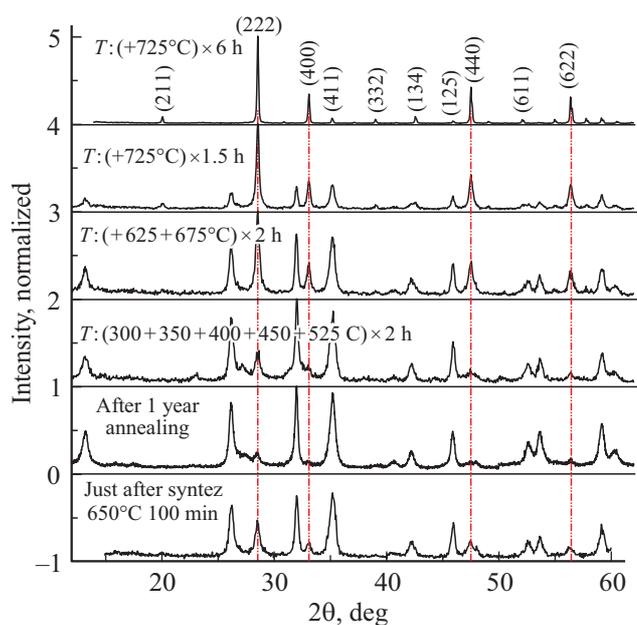


Рис. 7. Трансформация дифракционного спектра орторомбической фазы в кубическую при последовательных отжигах.

при 650°C в течение 20 min, так и пространственная группа симметрии для орторомбической фазы. Этому вопросу будут посвящены дополнительные исследования.

Была изучена эволюция орторомбической фазы при последующих высокотемпературных отжигах. Трансформация спектров этой фазы на примере образца синтезированного при 650°C в течение 100 min. показана на рис. 7. Хорошо видно, что орторомбическая фаза-1 при высокотемпературных отжигах трансформируется в известную кубическую фазу Gd_2O_3 , в которую она окончательно переходит при температуре отжига, равной 725°C .

Интересное явление было обнаружено на примере образца синтезированного при $T=850^\circ\text{C}$ в течение 5 min. Суть этого явления отображена на рис. 8. При отжиге образца при 800°C в течение 6 h на дифракционном спектре появились сначала слабые рефлексы высокотемпературной моноклинной модификации Gd_2O_3 , которые с последующим повышением температуры отжига росли по интенсивности (см. спектр *b*), а затем стали исчезать и при отжиге при 1100°C в течение 8.5 h полностью исчезли.

Полученный результат можно интерпретировать следующим образом. Известно, что температура перехода из кубической структуры Gd_2O_3 в моноклинную фазу для микропорошков равна $\approx 1600^\circ\text{C}$. В то же время переход из кубической фазы в моноклинную для Eu_2O_3 для микрокристаллического состояния порошка находится в интервале $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ [57]. Казалось бы, что зарегистрированные рефлексы могут быть отображением моноклинной модификации Eu_2O_3 , однако это не так по двум причинам. Первая причина это то, что положение отражений не соответствует положению

рефлексов моноклинной модификации оксида европия, но соответствует положению рефлексов моноклинной фазы Gd_2O_3 . Вторая причина это то, что легирование образца европием не превышало 2%, а максимальная пиковая интенсивность рефлекса (-402) выделений моноклинной фазы при температуре отжига, равной 970°C , составляет $\approx 10\%$ от максимальной пиковой интенсивности рефлекса (222) кубической фазы. Полученный результат может быть интерпретирован как структурное заражение ионами Eu^{3+} локальных областей окружающей матрицы Gd_2O_3 , приводящее к образованию в них моноклинной модификации оксида гадолиния. Возникает вопрос: „Почему при дальнейшем повышении температуры отжига образованные включения моноклинной фазы рассасываются“. Возможной причиной „рассасывания“ может быть неоднородность распределения легирующих атомов Eu по матрице в процессе синтеза. В этом случае в определенных областях может образоваться некоторый избыток легирующих атомов, концентрация которых достаточна для „структурного заражения“ моноклинной фазой этих участков матрицы. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к большей амплитуде колебаний атомов, соответствующему увеличению коэффициента диффузии и, как следствие, к более равномерному распределению легирующих атомов по матрице, приводящему к исчезновению моноклинных включений.

Окончательный переход кубической фазы в моноклинную модификацию был зарегистрирован при повышении температуры отжига до 1250°C и времени отжига, равном 10 h, что отображено на спектре *e* на рис. 8. SEM-изображение кристаллитов полученной моноклинной модификации показаны на рис. 9.

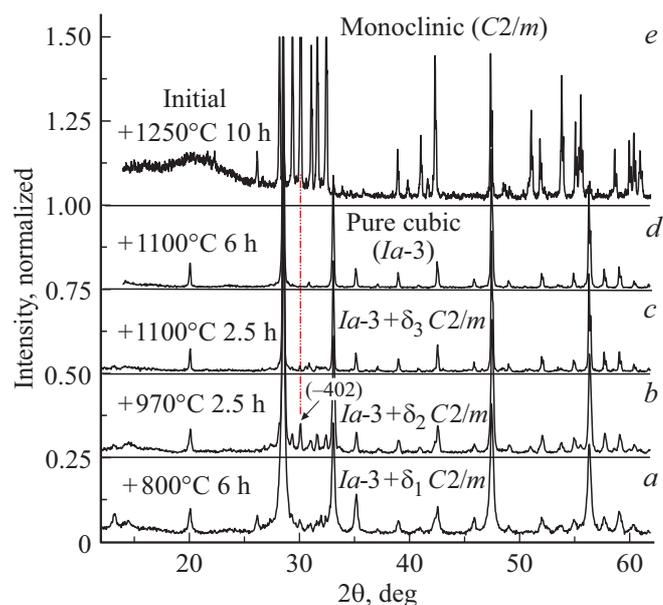


Рис. 8. Температурное изменение дифракционных спектров образца кубической фазы $Gd_2O_3:2\%Eu^{3+}$ при отжиге образца в интервале $800\text{--}1250^\circ\text{C}$.

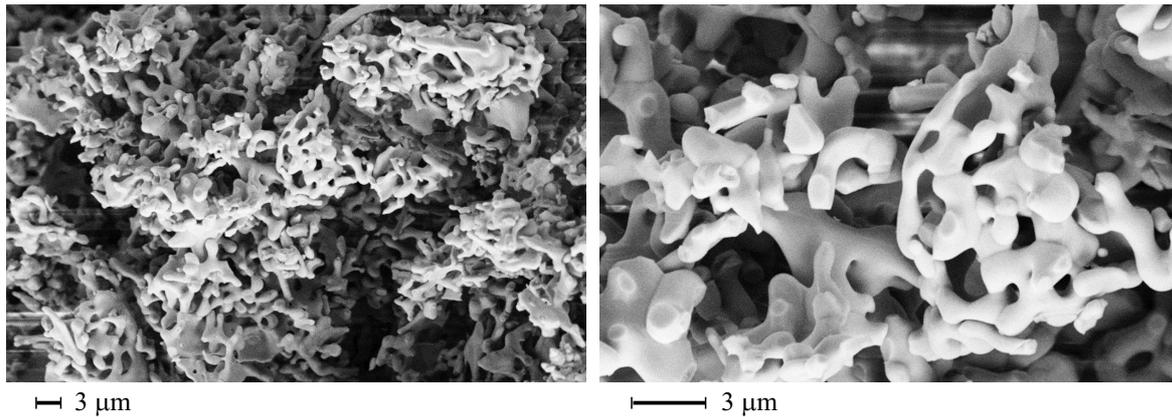


Рис. 9. SEM-изображение порошка $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, отожженного при $T = 1250^\circ C$ в течение 10 h.

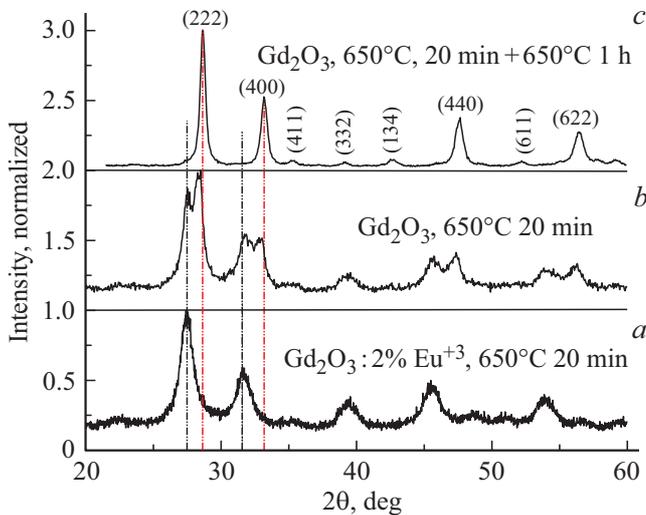


Рис. 10. Дифракционные спектры образца $Gd_2O_3:2\% Eu^{3+}$, полученного при температуре синтеза, равной $650^\circ C$ и времени синтеза, равном 20 мин, после длительной выдержки при комнатной температуре (a), и образца Gd_2O_3 , полученного при тех же условиях сразу после синтеза (b). c — спектр образца, представленного спектром (b), после отжига при температуре $650^\circ C$ в течение 1-го часа.

Представленные выше результаты относились к оксиду гадолиния Gd_2O_3 , легированному 2% европия. Для проверки влияния легирования на фазовые состояния Gd_2O_3 были синтезированы два типа „чистых“ образцов. Параметры синтеза первого типа образцов: $T = 650^\circ C$, время синтеза 20 min. Параметры синтеза второго типа образцов: $T = 650^\circ C$, время синтеза 100 min. Дифракционный спектр второго типа образцов полностью соответствовал спектру образцов $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, синтезированных при $T = 650^\circ C$ и времени синтеза, равном 100 min. Он также отображал двухфазное состояние из традиционной кубической фазы и новой орторомбической фазы.

Спектр образца Gd_2O_3 с временем синтеза, равным 20 min, отличался от спектра кубической фазы образца $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, синтезированного при $T = 650^\circ C$ и вре-

мени синтеза равного 20 min, см. рис. 10 спектр b (сравни со спектром a на рис. 2). Рефлексы на спектре b расщеплены на две компоненты. Для выяснения природы такого двухкомпонентного спектра на рис. 10 приведен спектр a образца $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ после длительной выдержки при комнатной температуре и спектр c образца Gd_2O_3 после часового отжига при температуре $650^\circ C$. Сравнение всех трех спектров наглядно показывает, что двухкомпонентный спектр является суммой спектров тетрагональной и кубической фаз. Таким образом, можно утверждать, что и для простого и для легированного оксида гадолиния Gd_2O_3 существуют новые неизвестные ранее тетрагональная и орторомбическая фазы. Тетрагональная фаза предшествует образованию известной кубической модификации и является наиболее низкотемпературной.

Возникает естественный вопрос: „Почему эти фазы не регистрировались раньше при других методах синтеза“. Здесь следует обратить внимание на размер кристаллитов при синтезе глицин-нитратным методом. Как приведено выше, размер кристаллитов кубической модификации составлял всего ≈ 12 nm. При таком размере кристаллитов доля поверхностных атомов является очень большой, что будет существенно влиять на химический потенциал всей системы. Последнее, как нам кажется, и определяет термодинамические условия появления новых неизвестных ранее фазовых состояний Gd_2O_3 .

4. Заключение

Суммируя полученные результаты, отметим главные. Как и предполагалось в постановке настоящих исследований структурные состояния простых оксидов редкоземельных элементов в значительной степени зависят от метода синтеза. На примере синтеза Gd_2O_3 и $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ в режиме горения глицин-нитратным методом были получены новые структурные состояния, зависящие от температуры и времени синтеза. Была открыта новая нанокристаллическая тетрагональная фаза, образующаяся на первых этапах кристаллообразования.

Оказалось, что при низких температурах синтеза в зависимости от длительности синтеза можно получить как традиционную кубическую структуру, так двухфазное состояние из кубической модификации Gd_2O_3 и новой орторомбической структуры. При этом дальнейший отжиг на воздухе такой структуры приводит к ее переходу в кубическую модификацию.

Отдельно отметим обнаруженный в настоящем исследовании эффект структурного заражения Gd_2O_3 атомами легирующего элемента (Eu), приводящий при средне-температурных отжигах к образованию в кубической матрице моноклинных областей, рассасывающихся при повышении температуры отжига.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.Ю. Постновой за проведение SEM-анализа синтезированных образцов $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ на разных этапах их термической обработки.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Jiang, C. Yan, S. Lü. *J. Phys. Chem. B* **106**, 22, 10610 (2002).
- [2] H. Giesber, J. Ballato, W. Pennington, J. Kolis. *J. Inf. Sci.* **149**, 1–3, 61 (2003).
- [3] H. Giesber, J. Ballato, G. Chumanov, J. Kolis, M. Dejneka. *J. Appl. Phys.* **93**, 11, 8987 (2003).
- [4] T. Kim, S. Kang. *Mater. Res. Bull.* **40**, 11, 1945 (2005).
- [5] J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, X. Ding, S. Qi, C. Tang. *Mater. Lett.* **61**, 7, 1596 (2007).
- [6] L. Chen, Y. Jiang, S. Chen, G. Zhang, C. Wang, G. Li. *J. Lumin.* **128**, 12, 2048 (2008).
- [7] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, B. Caillier, P. Guillot, T. Beaudette, G. Jia, P. Tanner, B. Cheng. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14, 6681 (2010).
- [8] J. Li, Y. Wang, B. Liu. *J. Lumin.* **130**, 7, 981 (2010).
- [9] A. Szczeszak, S. Lis, V. Nagirnyi. *J. Rare Earths* **29**, 12, 1142 (2011).
- [10] Z. Yang, D. Yan, K. Zhu, Z. Song, X. Yu, D. Zhou, Z. Yin. *J. Mater. Lett.* **65**, 8, 1245 (2011).
- [11] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R. Wiglusz. *J. Dalton Trans.* **41**, 19, 5824 (2012).
- [12] S. Choi, B.-Y. Park, H.-K. Jung. *J. Lumin.* **131**, 7, 1460 (2011).
- [13] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol. *J. Alloys Compd.* **275–277**, 669 (1998).
- [14] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. *Crystallogr. Rep.* **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [15] И.М. Шмытько. *ФТТ* **61**, 2, 340 (2019).
- [16] И.М. Шмытько. *ФТТ* **61**, 11, 2210 (2019).
- [17] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 5, 924 (2008).
- [18] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Классен. *ФТТ* **50**, 6, 1108 (2008).
- [19] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. *ФТТ*, **51**, 9, 1834 (2009).
- [20] I. Shmytko, G. Strukova, E. Kudrenko. *Acta Cryst. A* **66**, S230 (2010)
- [21] И.М. Шмытько, И.Н. Кириякин, Г.Н. Струкова. *ФТТ* **53**, 2, 353 (2011).
- [22] I. Shmytko. *Acta Cryst. A* **67**, S533 (2011).
- [23] V.V. Kedrov, I.M. Shmytko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen. *J. Mater. Res.* **27**, 16, 2117 (2012).
- [24] И.М. Шмытько, И.Н. Кириякин, Г.Н. Струкова. *ФТТ* **55**, 7, 1364 (2013); *ФТТ* **55**, 7, 1369 (2013).
- [25] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 5, 924 (2008).
- [26] E.A. Kudrenko, I.M. Shmytko, G.K. Strukova. *Acta Cryst., A* **64**, S427 (2008).
- [27] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen. *Z. Kristallogr. Suppl.* **27**, 211 (2008).
- [28] И.М. Шмытько, Г.Р. Ганеева, А.С. Аронин. *ФТТ* **57**, 1, 129 (2015).
- [29] Y. Zhou, J. Lin, S. Wang. *J. Solid State Chem.* **171**, 1, 391 (2003).
- [30] H. Lu, G. Yi, S. Zhao, D. Chen, L. Guo, H. Cheng. *J. Mater. Chem.* **14**, 1336 (2004).
- [31] T. Hirai, T. Orikoshi. *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 1, 103 (2004).
- [32] J.N. Anker, R. Kopelman. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 7, 1102 (2003).
- [33] S. Lechevallier, P. Lecante, R. Mauricot, H. Dexpert, J. Dexpert-Ghys, H. Kong, H.K. Kong, G.L. Law, K.L. Wong. *Chem. Mater.* **22**, 22, 6153 (2010).
- [34] J.E. Lee, N. Lee, H. Kim, J. Kim, S.H. Choi, J.H. Kim, T. Kim, I.C. Song, S.P. Park, W.K. Moon, T. Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2, 552 (2010).
- [35] X. Wenlong, Y.P. Ja, K. Krishna, A.B. Badrul, C.H. Woo, J. Seonguk, W.P. Jang, Ch. Yongmin, Y.D. Ji, S.Ch. Kwon, J.K. Tae, A.P. Ji, W.K. Young, H.L. Gang. *New J. Chem.* **36**, 11, 2361 (2012).
- [36] G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong. *J. Alloys Comp.* **432**, 1–2, 200 (2007).
- [37] M. Johannsen, U. Gneveckow, L. Eckelt, A. Feussner, N. Waldofner, R. Scholz, S. Deger, P. Wust, S. Loening, A. Jordan. *Int. J. Hyperthermia* **21**, 7, 637 (2005).
- [38] J. Feng, G. Shan, A. Maquieira, M.E. Koivunen, B. Guo, B.D. Hammock, I.M. Kennedy. *An. Chem.* **75**, 19, 5282 (2003).
- [39] M. Nichkova, D. Dosev, S.J. Gee, B.D. Hammock, I.M. Kennedy. *An. Chem.* **77**, 21, 6864 (2005).
- [40] G. Blasse, B.C. Grabmaier. *Luminescent materials / Eds G. Blasse, B.C. Grabmaier. Springer, Berlin (1994). 232 p.*
- [41] W. Rossner. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **40**, 4, 376 (1993).
- [42] E.M. Goldys, K. D-Tomsia, S. Jinjun, D. Dosev, I.M. Kennedy, S. Yatsunenko, M. Godlewski. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 45, 14498 (2006).
- [43] V. Bedekar, D.P. Dulta, M. Mohapatra, S.V. Godbole, R. Ghildiyal, A.K. Tyagi. *Nanotechnology* **20**, 12, 5707 (2009).
- [44] R.N. Bhargava. *J. Lumin.* **70**, 1–6, 85 (1996).
- [45] W. Rossner, B.C. Grabmaier. *J. Lumin.* **48–49**, 1, 29 (1991).

- [46] F. Jintai, Y. Xinqiang, L. Rihong, D. Hongxing, W. Jun, Z. Long. *Opt Lett.* **36**, 11, 4347 (2011).
- [47] A.G. Murillo, A.M. Ramírez, F.C. Romo, M.G. Hernández, M.D. Crespo. *Mater Lett.* **04**, 7, 034 (2009).
- [48] A. Müller, O. Heim, M. Panneerselvam, M. Willert-Porada. *Res. Bull.* **40**, 12, 2153 (2005).
- [49] F. Mangiarini, R. Naccache, A. Speghini, M. Bettinelli, F. Vetrone, J.A. Capobianco. *Mater. Res. Bull.* **45**, 8, 927 (2010).
- [50] Y. Iwako, Y. Akimoto, M. Omiya, T. Ueda, T. Yokomori. *J. Lumin.* **130**, 8, 1470 (2010).
- [51] G. Ledoux, D. Aman, C. Dujardin, K. Masenelli-Varlot. *Nanotechnology* **20**, 44, 445605 (2009).
- [52] G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong. *J. Alloys Compd.* **432**, 1–2, 200 (2007).
- [53] Kyung-Hee Lee, Yun-Jeong Bae, Song-Ho Bayeon. *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 11, 2161 (2008).
- [54] R. Bazzia, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louisa, K. Lebboua, C. Dujardina, A. Breniera, W. Zhanga, O. Tillementa, E. Bernstein, P. Perriat. *J. Lumin.* **102**, 5, 445 (2003).
- [55] K.C. Patil, T. Mimani, S.T. Aruna. *Current Opinion Solid State Mater. Science* **6**, 6, 507 (2002).
- [56] K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications.* World Scientific, New Jersey (2008). 364 p.
- [57] R.G. Haire, L. Eyring. *Handbook Phys. Chem. Rare Earths* **18**, 413 (1994).

Редактор Т.Н. Василевская