

Оптические и люминесцентные свойства керамик MgAl_2O_4 , активированных ионами Eu в высокой концентрации

© Д.Т. Валиев, О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.Д. Пайгин, Ч. Линь, С.А. Степанов[¶]

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия

[¶]e-mail: stepanovsa@tpu.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

В окончательной редакции 09.01.2023 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Керамика из алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4) с высоким содержанием оксида европия (Eu_2O_3) до 15 мас.% была получена методом электроимпульсного плазменного спекания. Процесс проводили в вакууме при температуре 1300°C, изотермической выдержке 20 мин и давлении 100 МПа. Микроструктура керамики изучена методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Обсуждено влияние оксида европия на комплекс оптико-люминесцентных характеристик керамики. Рассмотрена природа центров люминесценции и параметры времени затухания.

Ключевые слова: керамика, алюмомагниевого шпинель, оксид европия, электроимпульсное плазменное спекание, люминесценция.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55709.53-22

1. Введение

Высокоплотная керамика из алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4 , MAS) обладает уникальным сочетанием механических, оптических и термических свойств, высокой температурой плавления, химической и абразивной стойкостью [1,2]. Она является перспективным материалом для замены монокристаллов и стекол, поскольку обладает явно выраженными преимуществами перед последними. Технология производства оптически прозрачной керамики лишена основных недостатков традиционных методов выращивания монокристаллов и получения стекла, заключающихся в высокой длительности процессов, необходимости очистки материалов и наличии сложного технологического оборудования [1–3]. Прозрачные материалы на основе MgAl_2O_4 находят применение в авиационной, ракетной и космической технике, из нее производят элементы оптических телескопов, пассивной оптики, выводные окна ультрафиолетовых и инфракрасных лазерных устройств, работающих в экстремальных условиях [1–5].

В последние десятилетия повышается интерес к исследованиям поликристаллической алюмомагниевого шпинели как люминесцентного материала. В работах [6–9] изучены люминесцентные свойства при активации шпинели переходными металлами, а в работах [10–13] редкоземельными ионами. Была продемонстрирована возможность получения прозрачной люминесцентной MAS-керамики с различным содержанием Yb_2O_3 [14], изучены оптико-люминесцентные характеристики MAS-керамик с добавками CeO_2 и Eu_2O_3 [15,16], Tb_4O_7 и Dy_2O_3 [17,18], изучена термолюминесценция MAS-керамики с содержанием Eu_2O_3 до 1 мас.% [19].

С позиции практического применения перспективной добавкой—активатором является оксид европия, поскольку содержащиеся в нем ионы Eu^{3+} обладают переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) и широко используются в качестве активаторов при производстве источников света, индикаторных устройств и дисплеев [20–26].

Для изготовления люминесцентной MAS-керамики наиболее распространены методы горячего прессования или электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Последний является более перспективным. Продолжительность спекания этим методом не превышает десятков минут, в результате чего рост зёрен минимален, а их размеры наследуют размеры частиц спекаемых порошков. В процессе ЭИПС происходит равномерное распределение плотности в объеме спекаемой керамики, формируются совершенные межзеренные границы [27].

Одной из основных проблем при изготовлении прозрачной люминесцентной MAS-керамики является низкая растворимость оксидов редкоземельных элементов в матрице алюмомагниевого шпинели, приводящая к образованию примесных (вторичных) фаз и деградации оптических свойств [14]. Решением данной проблемы может быть использование высококачественных нанопорошков в качестве исходного сырья [8], эффективных методов смешивания и консолидации порошковых смесей.

В настоящей работе продемонстрирована возможность получения люминесцентной керамики на основе MgAl_2O_4 с высокой концентрацией оксида европия методом электроимпульсного плазменного спекания. Изучено влияние высоких концентраций оксида европия на оптико-люминесцентные характеристики керамики.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

2.1. Изготовление керамики $MgAl_2O_4$, активированной Eu_2O_3

Для изготовления образцов керамики были подготовлены смеси порошков алюмомагниевого шпинели (SC30R, Baikowski, Франция) и оксида европия (Нева-торг, Россия). Смешивание проводили в изопропиловом спирте с использованием шаровой мельницы в течение 48 h, затем порошки прокачивали при температуре $70^\circ C$ до полного испарения жидкости. Концентрация оксида европия в порошковых смесях составила 0,01, 0,1, 1, 5, 15 мас. %.

Консолидацию порошка проводили на установке электроимпульсного плазменного спекания SPS 515S (SyntexInc, Япония) в вакууме (10^{-3} Pa) при температуре $1300^\circ C$ под давлением 100 МПа. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составила 20 min.

В результате спекания были получены керамические образцы цилиндрической формы с высотой 2 mm и диаметром 14 mm. Для выполнения дальнейших исследований полученные образцы последовательно шлифовали и полировали на установке EcoMet-300 (Buehler, Германия). После механической обработки высота образцов составила 1,5 mm.

2.2. Экспериментальные методы

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Съемку проводили при $CuK\alpha$ -излучении в диапазоне от 25° до 90° по 2θ с шагом $0,02^\circ$. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили по методу Ритвельда при помощи свободно распространяемого программного обеспечения „PowderCell“ и международной кристаллографической базы данных „PDF 4“.

Исследование оптических свойств образцов в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях проводилось с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256УВИ (200–1100 nm).

Для возбуждения импульсной катодоллюминесценции использовался ускоритель электронов типа GIN-400. Длительность электронного импульса на полуширине составляла 12 ns, средняя энергия ускоренных электронов составляла 240 keV. Образец помещали в вакуумную камеру. Кинетику затухания катодоллюминесценции регистрировали с помощью фотомножителя ФЭУ-97 с использованием монохроматора МДР-12 (спектральный диапазон 200–2000 nm, линейная дисперсия 1,3 nm/mm) и цифрового осциллографа Tektronix DPO3034 (300 MHz). Регистрация интегральных спектров свечения ИКЛ „за импульс“ осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048

(340–1100 nm). Спектры излучения были исправлены на спектральную чувствительность оптического тракта.

3. Результаты

3.1. Структура и рентгеноструктурный анализ

Алюмомагниевого шпинели имеет гранцентрированную кубическую кристаллическую решетку. В узлах решетки располагаются анионы, которые образуют плотную кубическую упаковку. Катионы располагаются в междоузлиях и частично заполняют их. Координационный многогранник для катиона магния — тетраэдр. Координационный многогранник для катиона алюминия — октаэдр. Таким образом, структура шпинели состоит из октаэдров и тетраэдров и имеет две различные катионные подрешетки, а каждый анион принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам. Химическая связь в алюмомагниевого шпинели смешанная — ионно-ковалентная. В зависимости от распределения катионов в междоузлиях шпинели разделяют на три типа: нормальные, обращенные и смешанные.

С позиции практического применения алюмомагниевого шпинели является весьма привлекательной, поскольку катионы алюминия Al^{3+} и магния Mg^{2+} , занимающие противостоящие позиции [28], могут играть роль центров захвата и усиливать интенсивность люминесценции [19].

При введении оксида европия в алюмомагниевого шпинели ионы европия Eu^{3+} в первую очередь замещают тетраэдрические позиции катионов магния. Это обусловлено меньшим различием их ионных радиусов, чем различие в ионных радиусах европия и алюминия [29,30]. Тоже происходит с ионами европия Eu^{2+} [25]. Вместе с тем с увеличением концентрации европия в алюмомагниевого шпинели ионы Eu^{2+} могут занимать октаэдрические позиции катионов алюминия [19].

Дифрактограммы образцов MAS:Eu представлены на рис. 1. Полученная керамика состоит из кубической алюмомагниевого шпинели. На дифрактограммах образцов с расчётным содержанием оксида европия до 1 мас. % пиков, характерных для соединений оксида европия, зарегистрировано не было. Это обусловлено ограничениями метода РФА.

В образцах с расчётной концентрацией оксида европия 5 и 15 мас. % зарегистрированы пики, характерные для соединения $EuAlO_3$ (PDF #000-30-0012). Количество содержания $EuAlO_3$ составляет 3,9 и 11,8% для образцов соответственно с 5 и 15 мас. % Eu_2O_3 . Также на дифрактограммах для всех концентраций обнаружены пики низкой интенсивности, характерные для MgO , что свидетельствует об образовании данного соединения в следовых количествах.

Результаты оценки фазового состава и структурных параметров: параметр кристаллической решетки (a), средний размер ОКР (D), микронапряжения кристаллической решетки (ϵ) представлены на рис. 1, b, c, d . В ре-

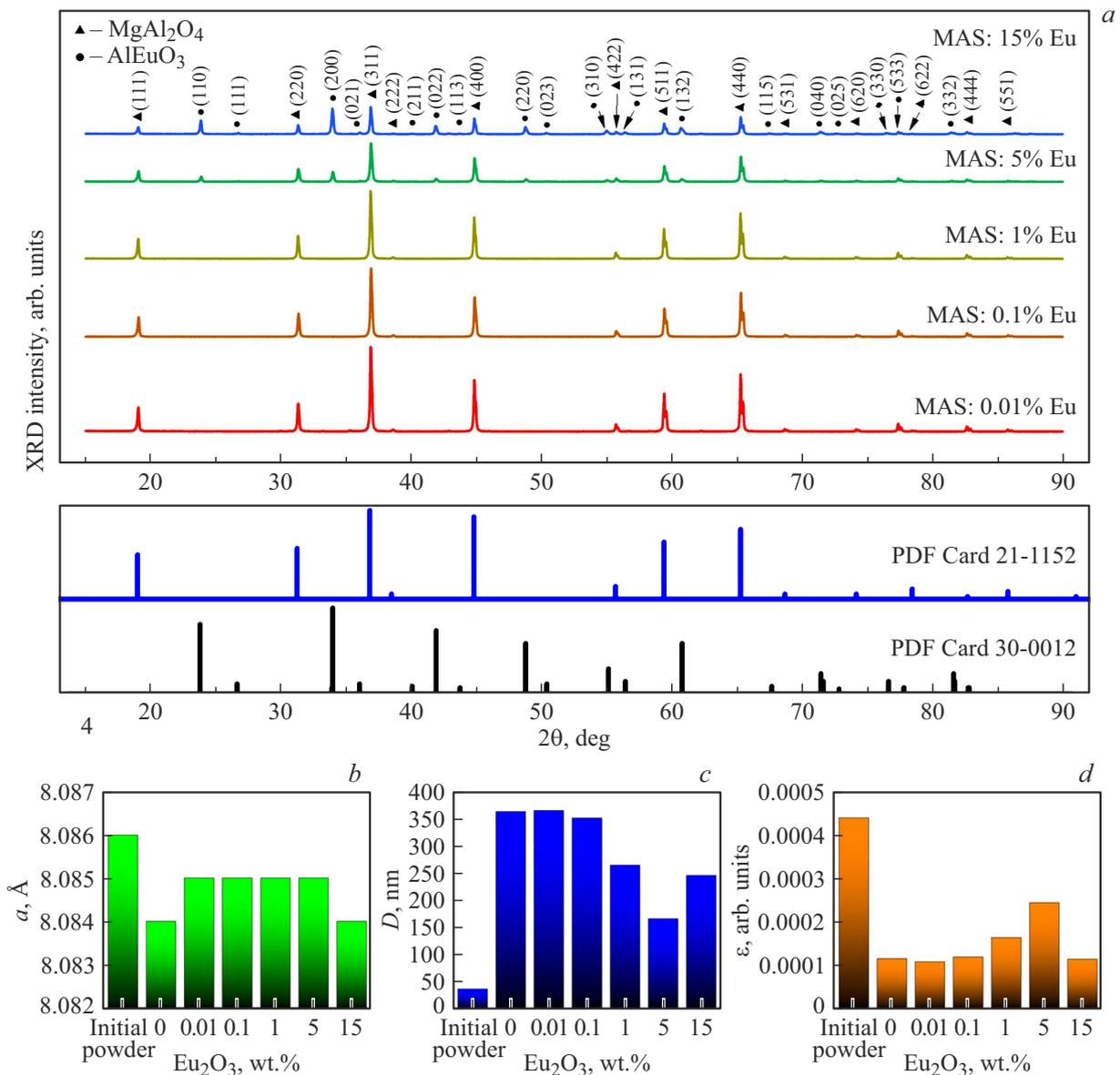


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов (a) и параметры кристаллической решетки керамики (b, c, d) $MgAl_2O_4: x\%Eu_2O_3$.

зультате спекания наблюдается 4–10-кратное увеличение размеров ОКР по сравнению с исходным порошком. Средние размеры ОКР с повышением концентрации Eu_2O_3 с 0 до 15 mas.% изменяются в пределах от 166 до 366 nm, микронапряжения кристаллической решетки изменяются в диапазоне от 0.000108 до 0.000245. Наименьшее значение ОКР и наибольшую величину микронапряжений кристаллической решетки демонстрирует образец, содержащий 5 mas.% Eu_2O_3 .

Анализ структурной морфологии образцов MAS:Eu, выполненный по результатам СЭМ на поверхности скола (рис. 2), обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения исследуемой керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзёренных границ.

Средний размер зёрен керамики на уровне 850 nm остался в субмикронном диапазоне. Размер межзёренных границ не превысил 1 nm. На изображениях, полученных в режиме фазового контраста, наблюдаются как зёрна основной фазы, так и примесной. Их количество возрастает с увеличением расчётной концентрации оксида европия.

3.2. Оптические и люминесцентные свойства

На рис. 3 представлены спектры пропускания образцов керамики на основе алюмомагниевого шпинели с переменной концентрацией оксида европия. Из полученных результатов можно отметить, что образцы керамики с низкими концентрациями оксида европия (< 1 mas.%)

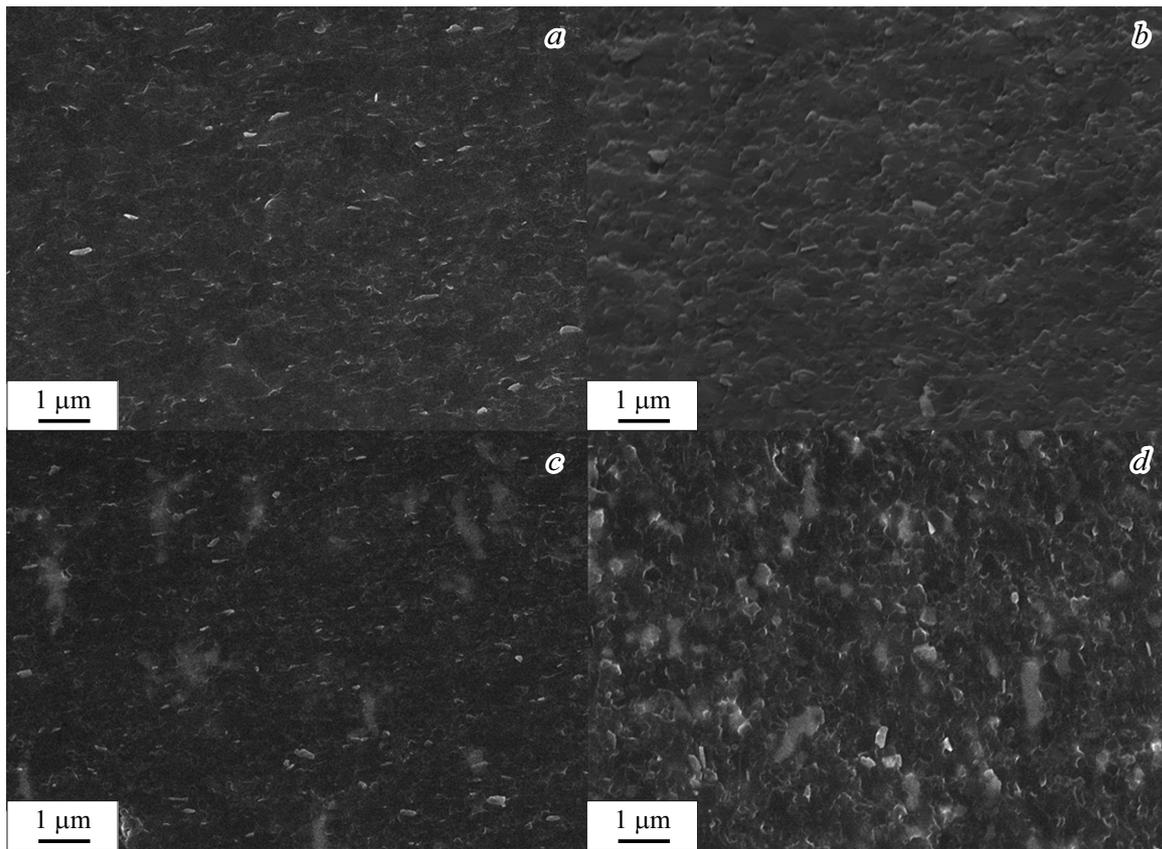


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности скола полученных образцов керамики MAS:0.01%Eu (a), MAS:1%Eu (b), MAS:5%Eu (c), MAS:15%Eu (d).

имеют более высокие значения коэффициента пропускания в спектральном диапазоне 500–1100 нм. Самый высокий коэффициент пропускания составляет около 70% в ближней ИК области для образца MAS: 0.01% Eu. Увеличение концентрации оксида европия до 1 мас.% и выше приводит к уменьшению значений коэффициента пропускания, при этом граница пропускания смещается на 650 нм. По-видимому, это связано с образованием новой фазы алюмината европия (рис. 3, a).

После отжига при температуре 1300°C наблюдается общее снижение пропускания по спектру (рис. 3, b). Так, для длины волны 500 нм у образца MAS: 0.01% Eu пропускание с 40% до отжига снизилось до 10% после отжига. В ИК диапазоне значение коэффициента пропускания согласуется с образцами до отжига и уменьшается с увеличением концентрации оксида европия, начиная с 5%.

На рис. 3, c, d показаны спектры катодоллюминесценции. До отжига с увеличением концентрации европия наблюдается увеличение интегральной интенсивности излучения (вставка рис. 3, c). Излучение состоит из широкой полосы свечения в области 340–600 нм, обусловленной собственными центрами свечения *F*-типа [15]. Также в данной спектральной области наблюдается полоса свечения $5d-4f$ -перехода иона Eu^{2+} с максимумом

на 460 нм [19,25], обусловленная замещением катиона Mg в тетраэдрической позиции. Интенсивность данной полосы свечения растет с увеличением концентрации оксида европия до 1 мас.% (рис. 3, c). Увеличение концентрации оксида европия до 5 и 15 мас.% приводит к резкому спаду полосы на 460 нм и появлению узкой полосы с максимумом на 614 нм, обусловленной свечением иона Eu^{3+} фазы EuAlO_3 .

В спектрах свечения также регистрируется полоса на 520 нм, причем изменение концентрации оксида европия практически не влияет на данную полосу излучения. В работах [19,31,32] данное свечение приписывают переходу ${}^4T_1(4G)-{}^6A_1(6S)$ примесных ионов Mn^{2+} . Мы не смогли подтвердить присутствие данной примеси. Вместе с тем данное свечение хорошо согласуется с излучением *F*-центров MgO [33,34]. Далее в области спектра 650–800 нм (рис. 3, c) регистрируется широкая полоса с максимумом в районе 700 нм, обусловленная вакансиями Mg^{2+} [19,32]. На данную широкую полосу накладываются нескольких узких полос (максимальный пик на 688 нм), обусловленные свечением иона хрома [9,15]. Примесное свечение хрома остается практически постоянным с изменением концентрации оксида европия. Вместе с тем наблюдается резкое увеличение интенсивности полосы свечения на 700 нм, обусловленной

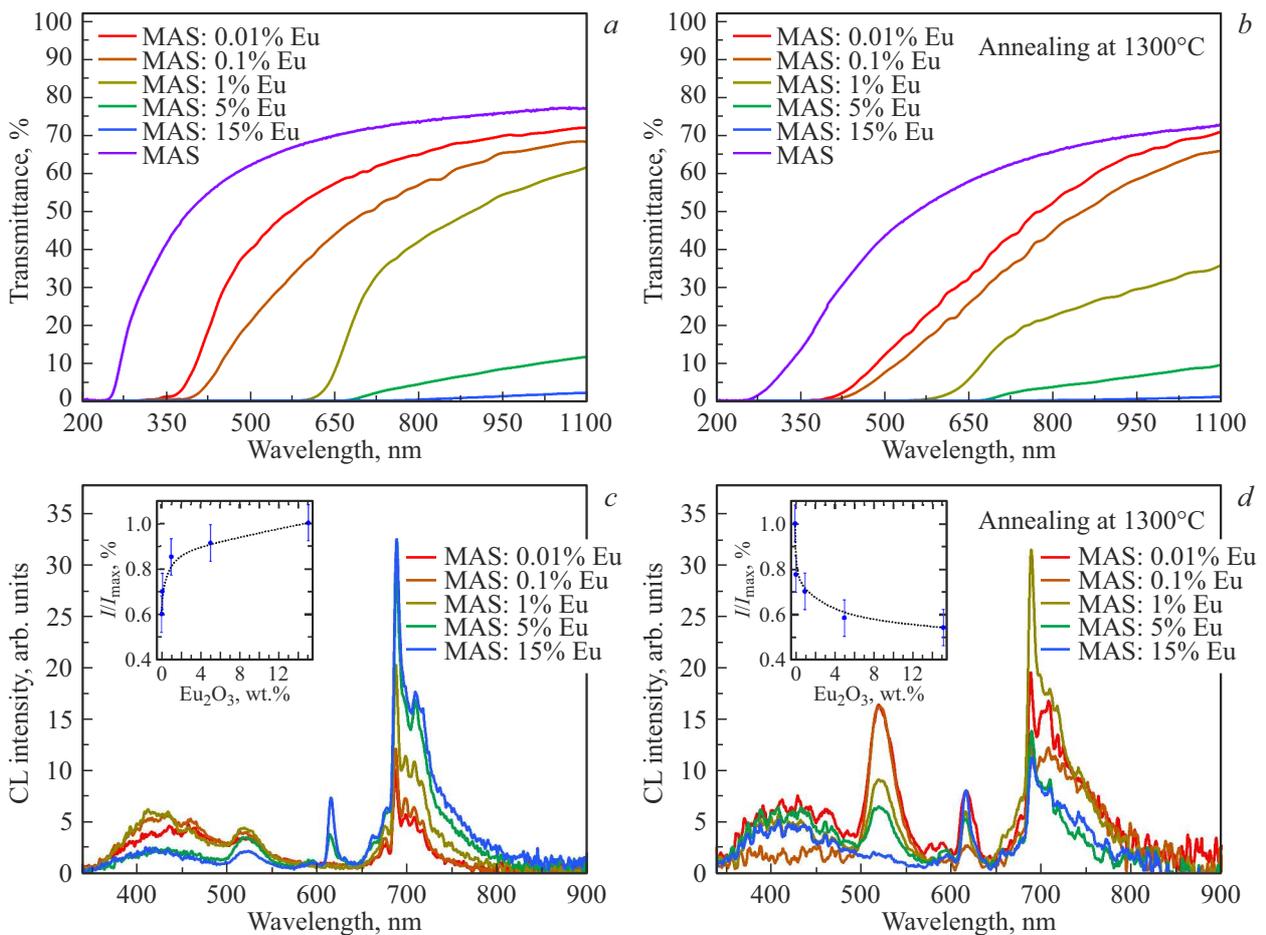


Рис. 3. Спектры полного пропускания до отжига (a) и после атмосферного отжига при температуре 1300°C (b). Спектры катодолуминесценции до отжига (c) и после отжига (d).

вакансиями Mg^{2+} , при увеличении концентрации оксида европия до 5 и 15 мас.%. Данный рост интенсивности мы связываем с образованием новой фазы $EuAlO_3$ и как следствие ростом концентрации вакансий Mg^{2+} .

После отжига спектральный состав излучения не изменяется (рис. 3, d), однако зависимость интегральной интенсивности свечения от концентрации оксида европия меняется на противоположную (рис. 3, d вставка). Это обусловлено общим изменением вклада полос излучения и значительным увеличением интенсивности полосы излучения на 520 nm. Данное совокупное влияние отжига на полосы излучения на 520 nm (F-центры MgO) и 700 nm (вакансии Mg^{2+}) может быть связано с образованием большей концентрации локальных включений фазы MgO. К сожалению, низкие общие концентрации фазы MgO в образцах не дают возможности подтвердить другими методами такие изменения при отжиге. Основным фактором, влияющим на уменьшение интенсивности свечения с ростом концентрации оксида европия, является заполнение европием тетраэдрических позиций Mg. Это приводит как к уменьшению концентрации вакансий Mg^{2+} и соответственно уменьшению свечения в области полосы 700 nm [19,32], так и к уменьшению

интенсивности излучения в полосе свечения на 520 nm (F-центры MgO [33,34]).

Кинетики затухания свечения MAS:Eu керамик представлены на рис. 4.

Свечение на длине волны 412 nm, природа которой обусловлена свечением матрицы шпинели и свечением иона Eu^{2+} , описывается суммой двух экспоненциальных функций (рис. 5, a). Характеристические времена в этой области соответствуют компонентам в среднем 40 и 500 ns (рис. 5, a). Для полосы свечения с максимумом 520 nm можно выделить три компонента затухания (рис. 5, b). При этом характеристические времена затухания $\tau_1 \sim 0.18$ ms и $\tau_3 \sim 10$ ms не зависят от концентрации европия, а τ_2 резко увеличивается с увеличением концентрации оксида европия до 5 мас.% с 2.4 до 3.5 ms (рис. 5, b).

Полоса свечения на 614 nm также описывается суммой трех экспоненциальных функций (рис. 5, c). Характеристическое время $\tau_3 \sim 26$ ms не изменяется с ростом концентрации европия, а τ_1 и τ_2 также скачкообразно увеличиваются при повышении концентрации до 5 мас.% оксида европия с 0.18 до 0.67 ms и с 1.5 до 3.2 ms (рис. 5, c) соответственно. Данное изменение,

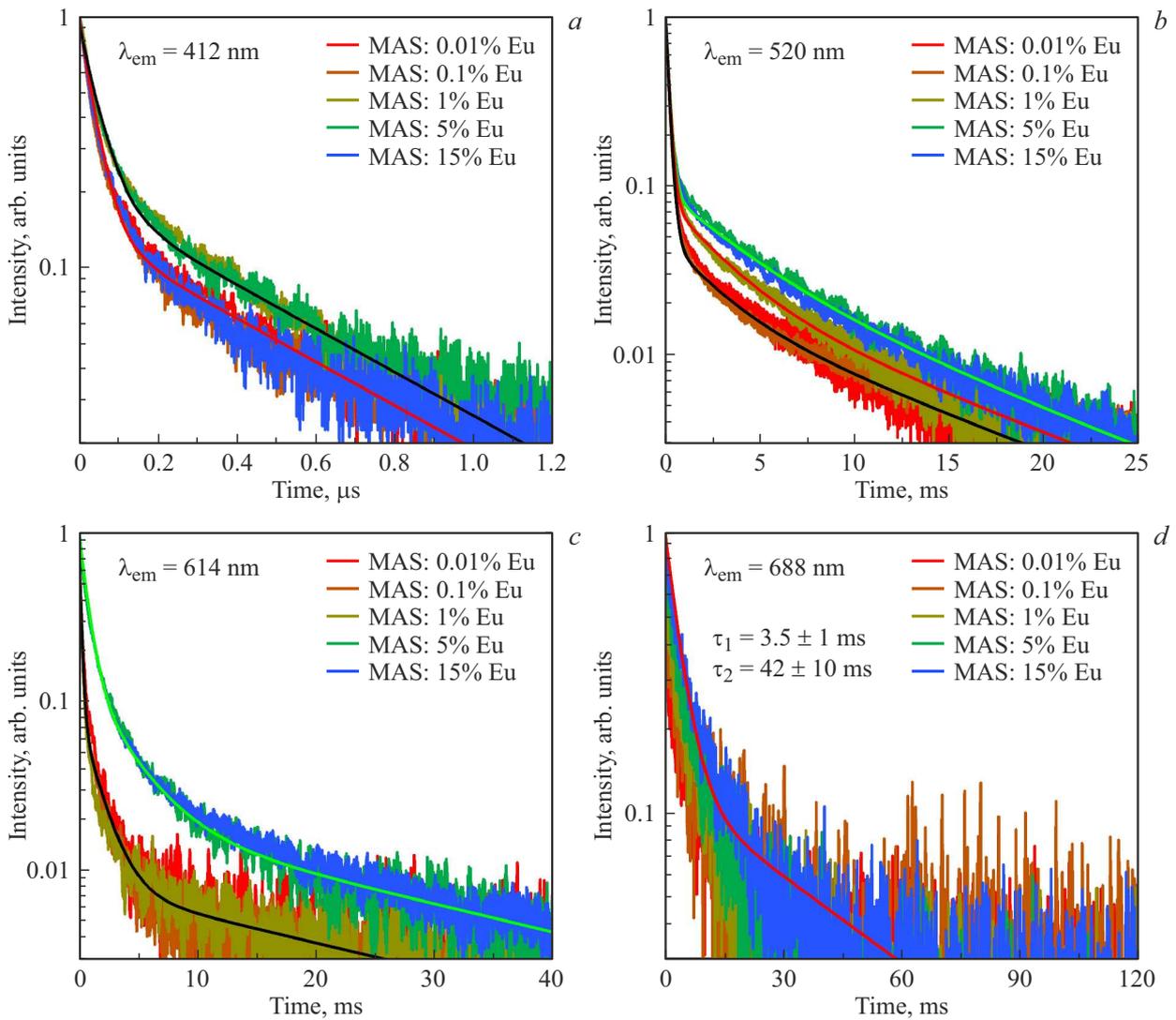


Рис. 4. Кинетические характеристики излучения образцов $MgAl_2O_4:Eu$.

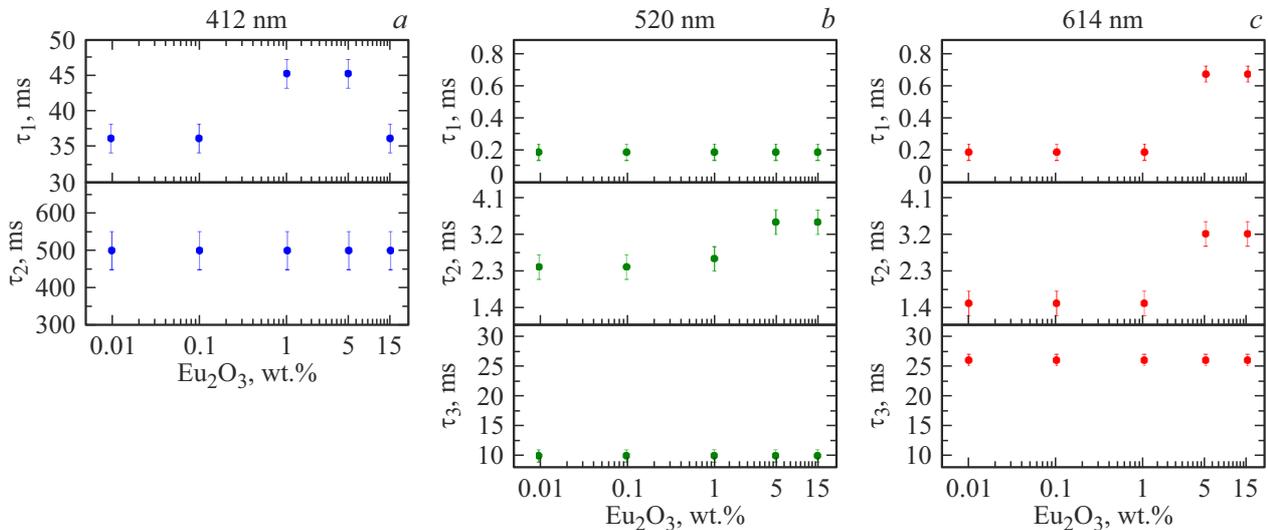


Рис. 5. Характеристические времена затухания излучения $MgAl_2O_4:Eu$.

по-видимому, связано с образованием фазы $EuAlO_3$. Свечение, ответственное за излучательные переходы в ионе хрома на длине волны 688 nm, описывается суммой двух экспонент: первый компонент составляет $\tau_1 \sim 3.5$ ms, второй $\tau_2 \sim 42$ ms (рис. 4, d).

Заключение

Керамика на основе алюмомагниевого шпинели, активированная оксидом европия, была успешно синтезирована методом электроимпульсного плазменного спекания. Исследованы прозрачность и катодоллюминесцентные свойства. Коэффициент пропускания керамики уменьшается с увеличением концентрации оксида европия. Керамика с 15 мас.% оксида европия имеет наибольшую интенсивность излучения до отжига, а после отжига благодаря кратному усилению свечения в полосе 520 nm максимальные излучательные характеристики показывает керамика с содержанием 0.01 мас.% оксида европия. Соответственно для керамик без отжига оптимальные концентрации оксида европия для прозрачности и интенсивности излучения не совпадают, при этом после отжига 0.01 мас.% европия является оптимальной концентрацией как с позиции прозрачности, так и с позиции интенсивности свечения. Природа излучения полученных керамических материалов обусловлена собственными центрами свечения F -типа в области до 600 nm с наложенными полосами свечения на 460 nm иона Eu^{2+} и на 520 nm F -центров MgO . В ближней ИК области свечение обусловлено вакансиями Mg^{2+} и примесным излучением иона Cr^{3+} . Изменение концентрации оксида европия влияет на заполнение тетраэдрических позиций Mg и соответственно дает возможность управлять соотношением полос свечения полученного материала. Следует также отметить возможность управляемого влияния в широких интервалах на интенсивность свечения отдельных полос спектра (в районе 520, 614 и 688 nm) полученного материала применением атмосферного отжига.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. Goldstein. *J. European Ceramic Society*, **32** (11), 2869 (2012). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.051

- [2] Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, H. Wang. *Materials & Design*, **193**, 108858 (2020). DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108858
- [3] Q. Sai, C. Xia, H. Rao, X. Xu, G. Zhou, P. Xu. *J. Luminescence*, **131** (11), 2359 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.05.046
- [4] X. Liu, X. Qian, P. Zheng, Z. Hu, X. Chen, H. Pan, J. Zou, R. Xie, J. Li. *J. European Ceramic Society*, **39** (15), 4965 (2019). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.027
- [5] Z. Wang, H. Ji, J. Xu, X. Hou, J. Ueda, S. Tanabe, S. Yi, Y. Zhou, D. Chen. *Inorganic Chemistry*, **59** (24), 18374 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03005
- [6] L. Basyrova, V. Bukina, S. Balabanov, A. Belyaev, V. Drobotenko, O. Dymshits, I. Alekseeva, M. Tsentser, S. Zapalova, A. Khubetsov, A. Zhilin, A. Volokitina, V. Vitkin, X. Mateos, J.M. Serres, P. Camy, P. Loiko. *J. Luminescence*, **236**, 118090 (2021). DOI: 10.1016/J.JLUMIN.2021.118090
- [7] L. Nataf, F. Rodriguez, R. Valiente, V. Ulanov. *J. Luminescence*, **129** (12), 1602 (2009). DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.12.030
- [8] N.V. Kuleshov, V.G. Shcherbitsky, V.P. Mikhailov, S. Kück, J. Koetke, K. Petermann, G. Huber. *J. Luminescence*, **71** (4), 265 (1997). DOI: 10.1016/S0022-2313(96)00284-0
- [9] N. Mironova-Ulmane, M.G. Brik, J. Grube, G. Krieke, A. Antuzevics, V. Skvortsova, M. Kemere, E. Elsts, A. Sarakovskis, M. Piasecki, A.I. Popov. *Optical Materials*, **121**, 111496 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111496
- [10] E.A. Raja, S. Menon, B. Dhabekar, N.S. Rawat, T.K. Gundu Rao. *J. Luminescence*, **129** (8), 829 (2009). DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.03.001
- [11] Y. Takebuchi, H. Fukushima, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida. *J. Luminescence*, **223**, 117139 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117139
- [12] T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida. *Optik*, **207**, 164433 (2020). DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.164433
- [13] R.J. Wiglus, T. Grzyb, A. Lukowiak, P. Głuchowski, S. Lis, W. Strek. *Optical Materials*, **35** (2), 130 (2012). DOI: 10.1016/j.optmat.2012.07.017
- [14] S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, I.B. Mukhin, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, I.L. Snetkov. *Optical Materials*, **71**, 17–22 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2016.10.033
- [15] D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, E. Polissadova, V. Paygin. *Ceramics International*, **44** (17), 20768–20773 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.08.076
- [16] C.-F. Chen, F.P. Doty, R.J.T. Houk, R.O. Louffy, H.M. Volz, P. Yang. *J. American Ceramic Society*, **93**, 2399–2402 (2010). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03721.x
- [17] D. Valiev, S. Stepanov, O. Khasanov, E. Dvilis, E. Polissadova, V. Paygin. *Optical Materials*, **91**, 396–400 (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.03.049
- [18] D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, V. Paygin, A. Ilela. *Phys. Status Solidi B*, **257**, 1900471 (2020). DOI: 10.1002/pssb.201900471
- [19] T. Kato, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida. *J. Luminescence*, **251**, 119136 (2022). DOI: 10.1016/j.jlumin.2022.119136
- [20] Z. Wang, S. Jiao, Y. Xu, Q. Zhang, Y. Chen, G. Pang, S. Feng. *J. Luminescence*, **211**, 108 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.03.008
- [21] N.T. Chi, N.V. Quang, N.T. Tuan, N.T. Kien, D.Q. Trung, P.T. Huy, P.D. Tam, D.H. Nguyen. *J. Electronic Materials*, **48** (9), 5891 (2019). DOI: 10.1007/s11664-019-07358-5

- [22] S.V. Motlounq, B.F. Dejene, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, R.E. Kroon. *Chemical Physics*, **487**, 75 (2017). DOI: 10.1016/j.chemphys.2017.02.009
- [23] I. Beketov, A.I. Medvedev, O.M. Samatov, A.V. Spirina, K.I. Shabanova. *J. Alloys and Compounds*, **586**, S472 (2014). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.070
- [24] S.V. Motlounq, B.F. Dejene, R.E. Kroon, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, T.E. Motaung. *Optik*, **131**, 705 (2017). DOI: 10.1016/j.jileo.2016.11.165
- [25] K. Waetzig, I. Kinski. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **69** (2), 159 (2014). DOI: 10.5560/znb.2014-3277
- [26] W. Guan, J. Li, X. Wang. *Physica Status Solidi (a)*, **211** (8), 1778 (2014). DOI: 10.1002/pssa.201431268
- [27] S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, G.E.B. Tan, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, L.B. Kong. *Progress in Solid State Chemistry*, **41** (1–2), 20–54 (2013). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002
- [28] E.M. Yoshimura, E.G. Yukihara. *Radiation Measurements*, **41** (2), 163–169 (2006). DOI: 10.1016/j.radmeas.2005.09.001.
- [29] I. Kolesnikov, E.V. Golyeva, A.V. Kurochkin, M. Mikhailov. *J. Alloys and Compounds*, **654**, 32 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.09.122
- [30] I.E. Kolesnikov, E.V. Golyeva, E.V. Borisov, E.Yu. Kolesnikov, E. Lähderanta, A.V. Kurochkin, M.D. Mikhailov. *J. Rare Earths*, **37** (8), 806 (2019). DOI: 10.1016/j.jre.2018.10.019
- [31] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, E. Hanamura. *J. Luminescence*, **109** (1), 19–24 (2004). DOI: 10.1016/j.jlumin.2003.12.049
- [32] Mu-Tsun Tsai, Yee-Shin Chang, Ing-Bang Huang, Bo-Yu Pan. *Ceramics International*, **39**, 3691 (2013). DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.10.201
- [33] C. Ballesteros, J. Piqueras, J. Llopis. *MRS Online Proceedings Library*, **24**, 229–232 (1983). DOI: 10.1557/PROC-24-229
- [34] C. Ballesteros, J. Piqueras, J. Llopis, R. González. *Physica Status Solidi (a)*, **83** (2), 645–649 (1984). DOI: 10.1002/pssa.2210830229