

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Гусев Григорий Андреевич

**Люминесцентные и структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния,
активированных Eu^{3+} и Tb^{3+}**

1.3.8 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Научный руководитель:

Заморянская Мария Владимировна, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, зав. лабораторией Диффузии и дефектообразования в полупроводниках, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Сидоров Николай Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», главный научный сотрудник

Куликин Алексей Борисович, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится _____ в _____ на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, www.ioffe.ru.

Автореферат разослан _____

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01,
PhD

Калашникова А. М.

Общая характеристика работы

Актуальность темы:

Разработка новых функциональных материалов на основе широкозонных оксидов, а также методов их синтеза остается важной прикладной задачей. Такие материалы используются в качестве рабочих тел лазеров, термостойких покрытий, преобразователей высокоэнергетического излучения в излучение оптического диапазона (сцинтилляторов), люминофоров и т.п. В свою очередь, сцинтилляторы и люминофоры широко применяются в промышленности (дозиметрия), науке, медицине и геологии [1, 2].

Среди перспективных оксидных материалов особое внимание заслуживают ниобаты и танталаты редкоземельных элементов (LnNbO_4 и LnTaO_4). LnNbO_4 и LnTaO_4 обладают высокой механической, радиационной, химической стойкостью и перспективными люминесцентными свойствами [3]. Их отличительной особенностью является наличие собственной полосы люминесценции, которая связана с группами NbO_4^{3-} или TaO_4^{3-} [4, 5]. Эти группы могут действовать как сенситизаторы люминесцентных центров, таких как редкоземельные ионы (РЗИ) [6]. Кроме того, танталаты редких земель обладают одним из самых больших значений среднего атомного номера среди сцинтилляторов [7]. Эта характеристика важна для увеличения поглощения высокоэнергетического излучения. Чем она больше, тем лучше вещество способно поглощать такое излучение. Ниобаты и танталаты гадолиния интересны тем, что гадолиний в составе данных веществ выступает активным переносчиком возбуждения к излучательным центрам [8].

Совмещение ниобия и тантала в твердых растворах тантало-ниобатов может дать материал с особыми свойствами [9-10]. Таким твердым растворам посвящено ограниченное количество исследований. Танталаты и ниобаты гадолиния, активированные ионами редкоземельных элементов, изучались в ряде работ [11, 12]. Однако активация твердых растворов тантало-ниобатов гадолиния редкоземельными ионами в литературе практически не представлена. Их люминесцентные и структурные свойства не исследованы.

Помимо создания перспективного функционального материала не менее важным является ряд фундаментальных задач. При разработке новых сцинтилляторов и люминофоров, в особенности активированных РЗИ, актуальными вопросами являются механизмы преобразования высокоэнергетического возбуждения в оптическое излучение. Большинство работ, посвященных изучению этого преобразования, связано с измерением выхода люминесценции в твердых, жидких и газообразных сцинтилляторах при различных способах возбуждения [13-15]. Как правило, авторы измеряют выход люминесценции, не описывая механизмы возбуждения люминесцентных центров или используя феноменологические схемы. Единой модели,

описывающей механизм преобразования высокоэнергетического возбуждения в оптическое излучение, в настоящий момент не существует. Это связано, в первую очередь, с тем, что при возбуждении широкозонного материала энергией, превышающей ширину запрещенной зоны, механизмы релаксации возбуждения определяются не только электронным строением самого материала, но и его особенностями, связанными с существованием собственных дефектов, а также расположением возбужденных энергетических уровней активаторов по отношению к дну зоны проводимости и положению уровня Ферми. В данных процессах существенную роль играют высокоэнергетические уровни активаторов – центров люминесценции. Несмотря на то, что они характеризуются слабой интенсивностью в спектре излучения, они могут выполнять роль доноров энергии для более низкоэнергетических уровней этого же активатора [16].

Хорошо известно, что локальная симметрия редкоземельного иона определяет структуру его спектра излучения. Во многих случаях это свойство, в первую очередь трехвалентного иона европия, используется для исследования локальной симметрии различных материалов [17]. Однако в основном эти исследования связаны с люминесценцией наиболее интенсивных переходов с излучательного уровня 5D_0 . Информация по структуре спектров РЗИ для высокоэнергетических переходов ограничена.

Комплексное исследование структуры полос люминесценции, влияние на нее структурных свойств материала; изучение концентрационных зависимостей и вероятностей возбуждения различных уровней активаторов для тантало-ниобатов ранее не проводилось. Решение этих задач является актуальным в связи со значительным влиянием описанных явлений на конечный выход оптического излучения для широкозонных материалов, активированных редкоземельными ионами при высокоэнергетическом возбуждении.

Целью настоящей работы является синтез и исследование люминесцентных и структурных свойств тантало-ниобатов гадолиния, активированных трехвалентными ионами европия и/или тербия.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1) Оптимизировать схему получения тантало-ниобатов гадолиния (неактивированных и активированных РЗИ) методом соосаждения с последующей прокалкой. Получить серии твердых растворов $GdNb_yTa_{1-y}O_4$, $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$, $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$, $(Gd_{1-x-z}Eu_xTb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ ($x, y, z=0\div 1$);

2) Провести комплексное исследование элементного и фазового составов, структурных параметров, однородности распределения элементов для полученных образцов тантало-ниобатов гадолиния;

3) Исследовать люминесцентные свойства полученных тантало-ниобатов гадолиния методами катодо- и фотолюминесценции. Определить оптимальное соотношение Nb/Ta и концентрации активаторов для максимальной интенсивности люминесценции. Исследовать тонкую структуру спектров люминесценции Eu^{3+} серии $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ в зависимости от соотношения Nb/Ta;

4) Исследовать кинетику затухания различных полос люминесценции, связанных с РЗИ, в тантало-ниобатах гадолиния;

5) Исследовать эффективность захвата высокоэнергетического возбуждения различными излучательными уровнями Eu^{3+} и Tb^{3+} ;

6) Получить и интерпретировать спектры возбуждения образцов тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ. Предложить схемы передачи энергии возбуждения в материалах различных синтезированных серий;

7) Исследовать передачу энергии возбуждения к тербию и европию, взаимодействие между этими ионами в серии $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$.

Научная новизна:

1) Впервые порошки тантало-ниобатов гадолиния были получены оптимизированным методом соосаждения с последующей прокалкой. Впервые были синтезированы порошки тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ (Eu^{3+} , Tb^{3+} и $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$), и получена керамика на их основе.

2) Впервые подробно изучены структурные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ (Eu^{3+} , Tb^{3+} и $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$). Получены концентрационные зависимости параметров моноклинной решетки от соотношения Nb/Ta и содержания активатора.

3) Впервые детально исследованы фото- и катодолюминесцентные свойства тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ (Eu^{3+} , Tb^{3+} и $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$). Изучены зависимости интенсивности люминесценции и времен затухания излучательных переходов активатора от содержания активатора и соотношения Nb/Ta в образце. Показана зависимость штарковского расщепления излучательных полос Eu^{3+} от структурных параметров материала. Подтверждено влияние границ кристаллитов, составляющих керамику, на времена затухания полос излучения РЗИ.

4) Впервые определены эффективности захвата возбуждения излучательных уровней Eu^{3+} и Tb^{3+} в тантало-ниобатах гадолиния. Исследованы спектры возбуждения для этих материалов и предложены схемы передачи энергии в них. В том числе, впервые исследован процесс передачи энергии

возбуждения к европию и тербию, а также взаимодействие между этими ионами в $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$.

Практическая значимость:

Тантало-ниобат гадолиния – перспективный люминесцирующий материал в связи с его высокой химической, механической, радиационной стойкостью и высокой способностью к поглощению ионизирующего излучения. Активация этого вещества РЗИ позволяет получить материал, ярко светящийся под действием высокоэнергетического возбуждения. Такой материал может широко использоваться в качестве порошкообразного люминофора или керамического сцинтиллятора в таких областях, как медицина, геология, наука (основной элемент детекторов высокоэнергетического излучения).

Оптимизированная схема синтеза позволяет получать тантало-ниобаты гадолиния более дешевым способом, по сравнению с аналогичными методами. Максимальные используемые при синтезе температуры находятся в диапазоне 1200-1400 °С, а среднее время спекания керамики не превышает 4 часов.

Исследования влияния структурных параметров на спектры люминесценции, в том числе изучение высокоэнергетических переходов, оценка эффективности захвата высокоэнергетического возбуждения излучательными уровнями, позволяют лучше понять механизмы преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое, что является очень важным при разработке эффективных сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) Величина штарковского расщепления уровней Eu^{3+} в ряду от ниобата к танталату гадолиния в твердых растворах $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ возрастает. Это связано с уменьшением объема элементарной ячейки, которое приводит к увеличению локального поля, действующего на ионы Eu^{3+} .

2) Эффективность захвата возбуждения уровня $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} в танталате гадолиния выше, чем в твердых растворах, содержащих ниобий. Это связано с тем, что каналы возбуждения уровня $^5\text{D}_0$ в этих материалах различны. В танталатах гадолиния существенную роль играют возбужденные уровни энергии, относящиеся к Gd^{3+} .

3) В тантало-ниобатах гадолиния, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} , независимо от соотношения Nb/Ta, наблюдается как передача энергии от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} , так и обратный процесс – передача энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Tb^{3+} .

Апробация работы:

Результаты, относящиеся к данной диссертации, были представлены на семинарах лаборатории диффузии и дефектообразования в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе, а также на следующих российских и международных конференциях:

- 1) 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8) 2019, Poland, Wroclaw, June 9-14 2019;
- 2) Международная конференция Физика А.СПб, Санкт-Петербург, 22-24 октября 2019 г.;
- 3) XLVIII «Неделя науки СПбПУ», Санкт-Петербург, 18-23 ноября 2019 г.;
- 4) Международная конференция Физика А.СПб, Санкт-Петербург, 19-23 октября 2020 г.;
- 5) «Неделя науки ИФНиТ 2020», Санкт-Петербург, 16-20 ноября 2020 г.;
- 6) Международная конференция Физика А.СПб, Санкт-Петербург, 18-22 октября 2021 г.;
- 7) Объединённая конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (КЭЛТ 2021), Черноголовка, 13-17 сентября 2021 г.;
- 8) Научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РедМет-2021), Москва, 9-10 декабря 2021 г.;
- 9) XVIII Международный Феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (IFS-2022), Москва, 22-27 августа 2022 г.;
- 10) IV Всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», Апатиты, 17-21 апреля 2023 г.

Результаты были получены в том числе в рамках реализации двух грантов РФФИ (мол_нр №19-33-50149 и Аспиранты №20-32-90088) и гранта «УМНИК» 2019.

Кроме того, результаты работы были неоднократно отмечены грантами Комитета по науке и высшей школе правительства Санкт-Петербурга, такими как: Грант для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2019, 2020 и 2022 гг.; Субсидия физическим лицам в возрасте до 35 лет, являющимся молодыми

учеными (за исключением студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга), молодыми кандидатами наук вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2022 г. Также диссертант являлся лауреатом стипендии правительства РФ (по приоритетным направлениям) 2020-2021 гг.

Достоверность полученных результатов обуславливается применением современных экспериментальных методов измерений с использованием высокоточного оборудования, достоверных методов обработки данных. Полученные данные согласуются с литературными источниками и воспроизводимы с большой точностью.

Личный вклад диссертанта заключается в непосредственном участии в постановке и решении задач; оптимизации схемы синтеза тантало-ниобатов гадолиния; выполнении пробоподготовки; проведении экспериментальных исследований; обработке, обсуждении и публикации полученных результатов. Экспериментальные данные, связанные со спектрами катодолюминесценции, кинетическими измерениями люминесценции, исследованиями эффективности захвата различными излучательными уровнями РЗИ, получены автором лично.

Постановка задач, обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем Заморянской М.В.

Оптимизация метода синтеза проведена совместно с сотрудниками Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева под руководством Маслобоевой С.М.

Экспериментальное исследование структурных свойств проведено на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» ФТИ им. А.Ф. Иоффе Яговкиной М.А.

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены на оборудовании того же ЦКП Нащекиным А.В.

Экспериментальные данные рентгеноспектрального микроанализа получены совместно с Поповой Т.Б. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Фотолюминесцентные экспериментальные данные получены Васильевым Е.А. (ЦКП Горного Университета) и Кравцом В.А. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Измерения образцов $\text{ZrYO}_2\text{:Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ проводились совместно с Шакировой А.А. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Публикации:

Основные результаты исследований, представленные в диссертации, изложены в 10 работах, индексируемых в WoS, Scopus и РИНЦ. Четыре работы входят в состав журналов первого или второго квартиля, в двух из которых соискатель является первым и ключевым автором. По материалам работы было опубликовано 10 тезисов конференций. Список работ приведен в конце диссертации.

Объем и структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Полный объем диссертации составляет 129 страниц, включающих 61 рисунок и 12 таблиц. Список литературы содержит 124 наименования. Формулы, рисунки и таблицы в диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы сквозная.

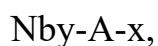
Основное содержание работы

Во **введении** дана актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, показана апробация и достоверность результатов, описан личный вклад диссертанта.

В **первой главе** представлен обзор литературы по теме диссертации. Описано современное состояние в области исследования танталатов, ниобатов редкоземельных элементов и их твердых растворов. Раскрыты основные вопросы, касающиеся люминесценции ионов Eu^{3+} , Tb^{3+} , использования Eu^{3+} как люминесцентного зонда для определения локального окружения, а также передачи энергии возбуждения в этой паре.

Вторая глава посвящена описанию оптимизации метода синтеза тантало-ниобатов гадолиния, а также основным методам исследования полученных образцов.

В разделе 2.1 подробно раскрыт способ синтеза методом соосаждения с последующей прокалкой при температуре 1200 °С. Керамика в виде таблеток диаметром до 1 см была получена из порошков методом холодного прессования при давлении 10^3 кг/см². В оптимизированной методике использовались температуры спекания до 1400 °С. Были получены четыре серии тантало-ниобатов гадолиния – неактивированных, активированных Eu^{3+} , Tb^{3+} , либо $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$: $(\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($y = 0\div 1$); $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($z = 0.05\div 0.2$; $y = 0.9, 1$); $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($x = 0.01\div 0.4$; $y = 0\div 1$); $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($z = 0.06\div 0.3$; $y = 0\div 1$). Для краткого обозначения конкретного образца принята следующая система:



где y – содержание ниобия в соотношении Nb/Ta образца, форм. ед. (например, 0; 0.3; 1); A – вид активатора (Eu; Tb; EuTb, где Eu – 0.06 форм. ед.); x – содержание активатора, форм. ед.

Таким образом, каждый образец был представлен в виде порошка, прокаленного при 1200 °С, и в виде керамики, спеченной при 1400 °С.

В разделе 2.2 представлены исследования, проводившиеся в процессе оптимизации метода синтеза для контроля промежуточных результатов. Исследования проводились такими методами, как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), синхронный термический анализ (СТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ).

Основными методами исследования полученных материалов, описанными в разделе 2.3, являлись: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) – для исследования элементного состава; рентгенодифракционный фазовый анализ (РДФА) – для изучения фазового состава и структурных параметров; локальная катодолюминесценция (КЛ) – для исследования катодолюминесцентных свойств (спектры КЛ, КЛ изображения, кинетика затухания полос КЛ, эффективность захвата возбуждения различными излучательными уровнями); фотолюминесценция (ФЛ) – для получения спектров ФЛ и спектров возбуждения. Кроме того, в этом разделе подробно описана методика исследования кинетики КЛ и определения эффективности захвата возбуждения излучательным уровнем активатора (коэффициент L). Данный коэффициент показывает количество актов возбуждения центров люминесценции за единицу времени при единичной плотности тока и имеет размерность $\text{мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$.

В **третьей главе** представлены результаты исследований элементного состава и структурных параметров полученных материалов.

В разделе 3.1 методом РСМА подробно изучен элементный состав, однородность распределения активаторов во всех образцах. Установлено, что средний элементный состав большинства полученных материалов соответствовал составу исходной шихты. Обнаруженные отклонения учтены в дальнейших исследованиях.

В разделе 3.2 представлены СЭМ изображения. Показано, что исследованная керамика состояла из вытянутых конгломератов неправильной формы с максимальной шириной порядка 2-4 мкм.

Фазовый состав полученных материалов подробно исследовался в разделе 3.3. Установлено, что основной фазой всех образцов являлась моноклинная структура. Также проанализировано содержание примесей иных фаз (таких, как Gd_2O_3 , Gd_3TaO_7 , Gd_3NbO_7 , Nb_2O_5 и др.).

В разделе 3.4 изучены зависимости параметров моноклинной элементарной ячейки от соотношения Nb/Ta и содержания активатора (пример – рис. 1a). С их помощью было подтверждено образование твердого раствора замещения тантало-ниобатов гадолиния. На основании экспериментальных данных определена и описана структура исследованных тантало-ниобатов гадолиния (рис. 1b). Для этих структур показано уменьшение объема элементарной ячейки и расстояний между атомами в полиэдрах GdO_8 и NbO_6 (TaO_6), составляющих структуру, в ряду от $GdNbO_4$ к $GdTaO_4$. Для серии $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ приводятся рассчитанные значения области когерентного рассеяния (ОКР).

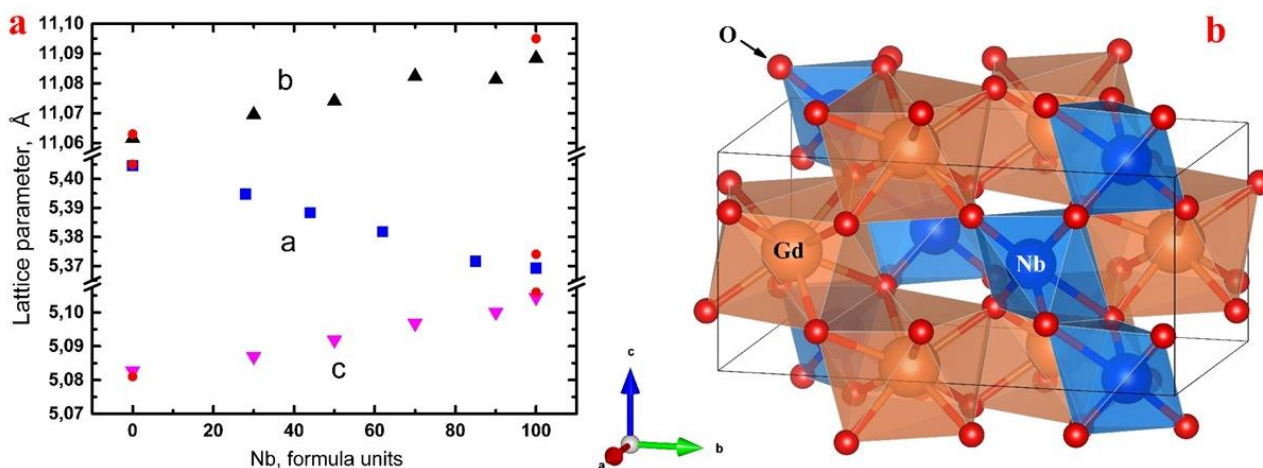


Рис. 1. (a) зависимости параметров решетки (a, b, c) от содержания Nb серии керамики $GdNb_yTa_{1-y}O_4$. Красные точки соответствуют параметрам решетки для $GdNbO_4$ и $GdTaO_4$, взятым из карт базы данных ICDD, наиболее точно описывающих экспериментальные дифрактограммы; (b) кристаллическая структура образца Nb1-Eu-0.06, где атомы РЗИ-активатора могут замещать атомы Gd.

Четвертая глава посвящена исследованию люминесцентных свойств серий $GdNb_yTa_{1-y}O_4$; $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ и $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$.

В разделе 4.1 исследованы спектры КЛ и концентрационные зависимости интенсивностей люминесценции различных полос излучения, представлены КЛ изображения. Показано изменение интенсивности КЛ широкой полосы собственной люминесценции, связанной с группами NbO_4^{3-} , в зависимости от соотношения Nb/Ta в серии $GdNb_yTa_{1-y}O_4$ (рис. 2) и от содержания Eu^{3+} в серии $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$. На основании последнего, показана возможность передачи энергии возбуждения от группы NbO_4^{3-} к РЗИ-активатору. В разделе приведена подробная интерпретация полученных спектров Eu^{3+} (рис. 3). Метод КЛ позволил наблюдать не только низкоэнергетические переходы с уровня 5D_0 Eu^{3+} , но также высокоэнергетические переходы с уровней 5D_1 , 5D_2 и 5D_3 . На основании концентрационных зависимостей интенсивности люминесценции полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu^{3+} (рис. 4) показаны содержания активатора, при которых начиналось концентрационное тушение центров люминесценции в серии

$(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$. Явление тушения происходило из-за увеличения вероятности безызлучательной потери энергии при взаимодействии центров люминесценции между собой.

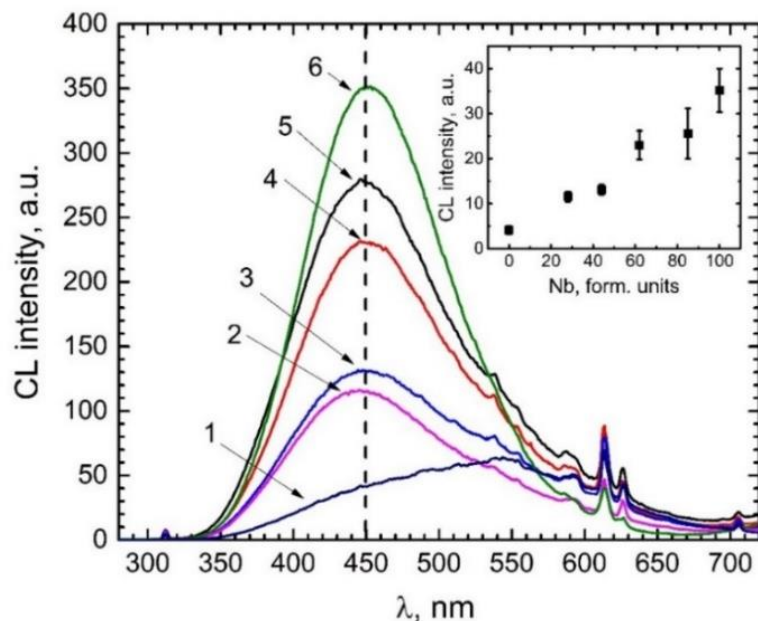


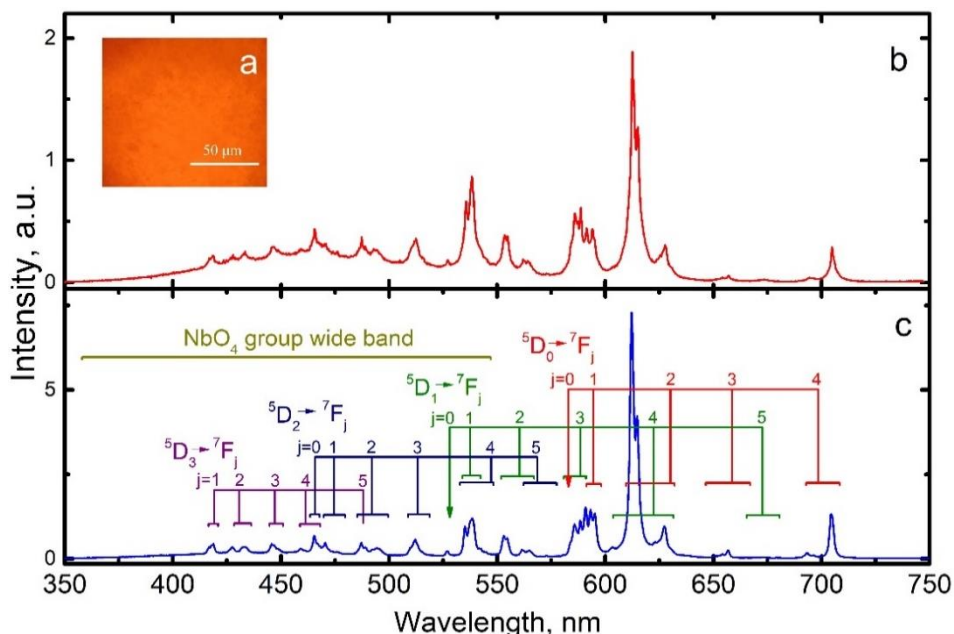
Рис. 2. КЛ спектры образцов керамики $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$:

(1) Nb_0 ; (2) $\text{Nb}_{0.5}$; (3) $\text{Nb}_{0.3}$; (4) $\text{Nb}_{0.7}$; (5) $\text{Nb}_{0.9}$; (6) Nb_1 .

Во вставке показана зависимость интенсивности КЛ (на длине волны 450 нм) от содержания Nb.

Рис. 3.

(a) КЛ изображение образца $\text{Nb}_{0.3}\text{-Eu-0.02}$; (b) спектр КЛ образца $\text{Nb}_{0.9}\text{-Eu-0.02}$; (c) спектр КЛ образца $\text{Nb}_{0.3}\text{-Eu-0.02}$.



Кроме того, в разделе исследованы спектры КЛ серии $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$, получены КЛ изображения образцов этой серии и проанализированы концентрационные зависимости интенсивности КЛ полосы $^5\text{D}_4\text{-}^7\text{F}_5$ Tb^{3+} (рис. 5).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) рассматриваются в разделе 4.2. Показывается, что форма полос, связанных с переходами с уровней $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_1$ Eu^{3+} , в спектрах ФЛ и КЛ аналогична. Хотя более высокоэнергетические переходы в ФЛ не наблюдались, в отличие от спектров КЛ, ФЛ позволила исследовать переход $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ Eu^{3+} . Этот переход не обладал расщеплением в кристаллическом поле, т.е. одной фазе соответствовала одна полоса на спектре. В спектрах ФЛ образцов, имевших высокое содержание примесных фаз, наблюдалось несколько

полос ${}^5D_0-{}^7F_0$. Также показаны отличия в форме спектров для различных политипов тантало-ниобатов гадолиния на примере порошков и керамики составов Nb0.9-Eu-0.06 и Nb0-Eu-0.06.

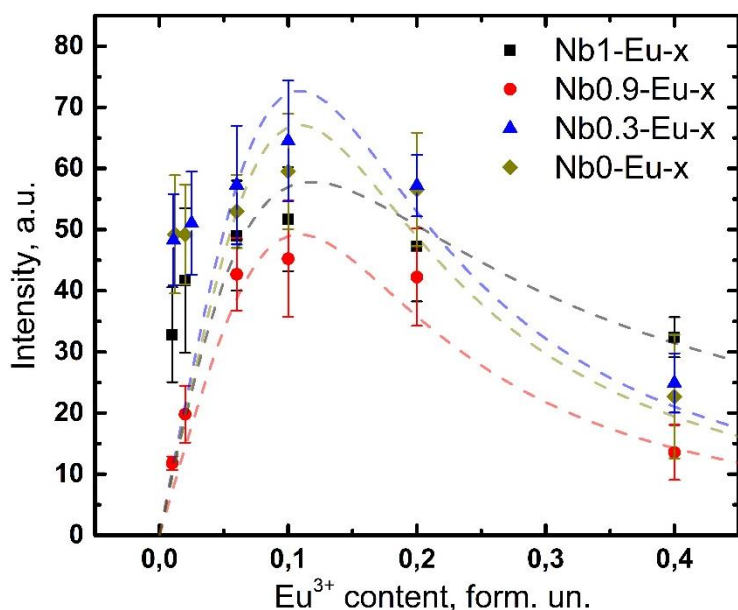
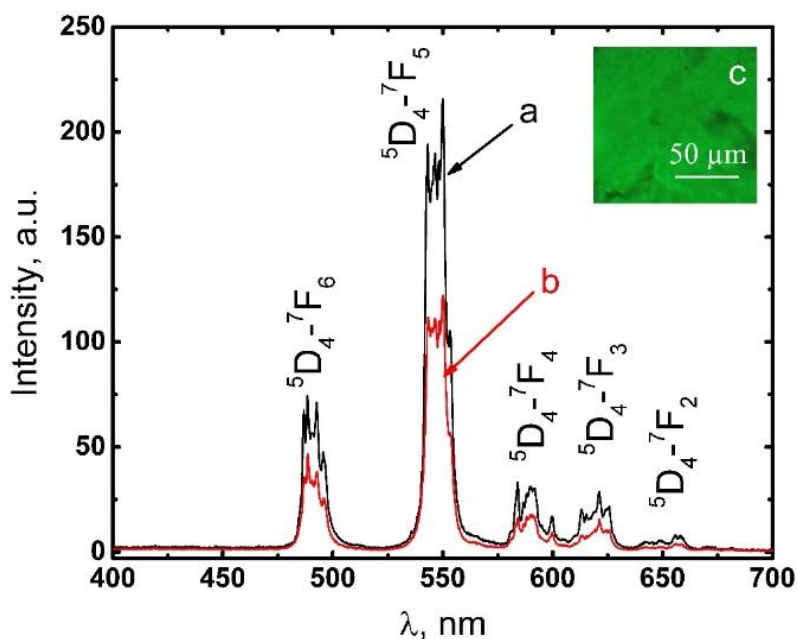


Рис. 4. Зависимости интенсивности КЛ полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$ Eu^{3+} от концентрации активатора для серий $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$.

Рис. 5. Спектры КЛ керамики серии $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$:
(a) Nb0.9-Tb-0.05;
(b) Nb1-Tb-0.05;
(c) КЛ изображение образца Nb1-Tb-0.05.



Раздел 4.3 посвящен более подробному рассмотрению различия в тонкой структуре спектров люминесценции Eu^{3+} при изменении соотношения Nb/Ta в $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$. Проведено сравнение спектров КЛ, полученных при комнатной температуре и температуре жидкого азота. В диапазоне 580-625 нм наблюдалось наложение большого количества штарковских полос, относящихся к переходам с уровней 5D_0 и 5D_1 . Для их разделения были исследованы спектры КЛ с временным разрешением. Поскольку времена затухания для переходов с уровня 5D_1 на два порядка меньше, чем для переходов с уровня 5D_0 , то полосы, относящиеся к уровню 5D_1 , не проявились в полученном спустя 20 мкс после отклонения электронного пучка спектре КЛ.

В разделе описываются четыре диапазона спектра КЛ, значительно отличающиеся для четырех образцов серии $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$. Эти образцы имели одинаковую концентрацию ионов Eu^{3+} , но различное соотношение Nb/Ta. Концентрация Eu^{3+} , равная 0.06 форм. ед. соответствовала содержанию активатора до наступления концентрационного тушения. В каждом из выбранных диапазонов были отобраны конкретные полосы p_i ($i=1-12$) конкретных переходов, таких как $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_3-^7\text{F}_1$, для изучения их поведения в зависимости от состава образца (рис. 6). Это позволило исследовать влияние локального поля, действующего на ионы Eu^{3+} , на величину штарковского расщепления.

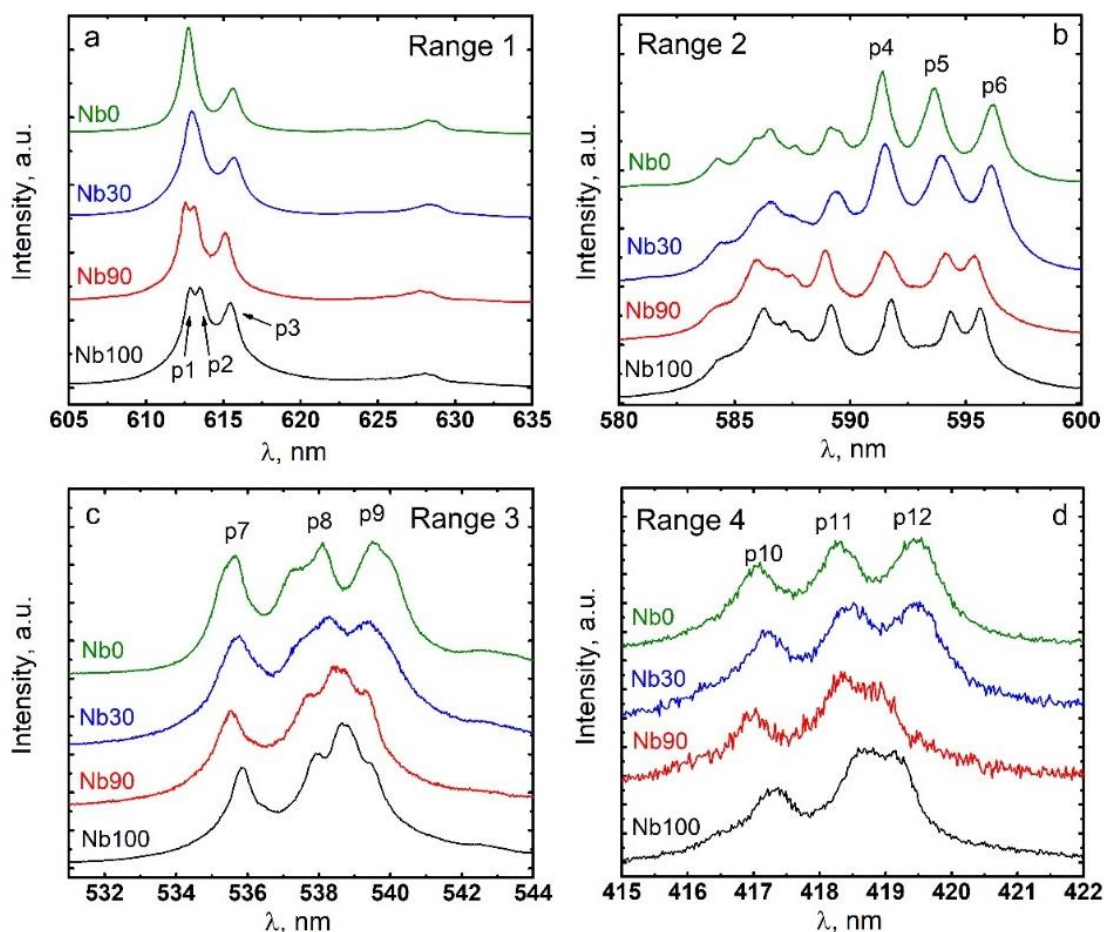


Рис. 6. Диапазоны спектра КЛ $(\text{Gd}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$: (а) Диапазон 1 (605-635 нм), $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_1-^7\text{F}_4$; (б) Диапазон 2 (580-600 нм), $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_1-^7\text{F}_3$; (с) Диапазон 3 (531-544 нм), $^5\text{D}_1-^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_2-^7\text{F}_4$; (д) Диапазон 4 (415-422 нм), $^5\text{D}_3-^7\text{F}_1$. Жирным выделены переходы, расстояния между полосами штарковского расщепления которых были исследованы.

Раздел 4.4 посвящен исследованиям кинетики затухания излучательных полос Eu^{3+} и Tb^{3+} . Обсуждаются причины уменьшения измеряемых времен затухания, связанные с влиянием дефектов структуры. Также обсуждаются причины наблюдения двух компонент в кривой затухания полос, связанных с переходами $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ Eu^{3+} и $^5\text{D}_4-^7\text{F}_5$ Tb^{3+} . Наличие второго, более короткого времени затухания могло быть связано с увеличением вероятности

безызлучательной рекомбинации центров люминесценции, находящихся вблизи границ зерен керамики и протяженных дефектов. Таким образом, чем больше в данном образце протяженность границ между отдельными кристаллитами и меньше ОКР, тем больше должен быть вклад короткого времени затухания при аппроксимировании кривой затухания интенсивности КЛ. Показана зависимость вкладов двух временных компонент в аппроксимацию кинетики затухания от величины ОКР для конкретного образца.

В разделе также показаны концентрационные зависимости времен затухания (τ) от содержания Eu^{3+} (рис. 7) и Tb^{3+} . На их основании подтверждаются выводы о концентрациях, при которых начиналось концентрационное тушение люминесценции. После этих концентраций времена затухания значительно уменьшались.

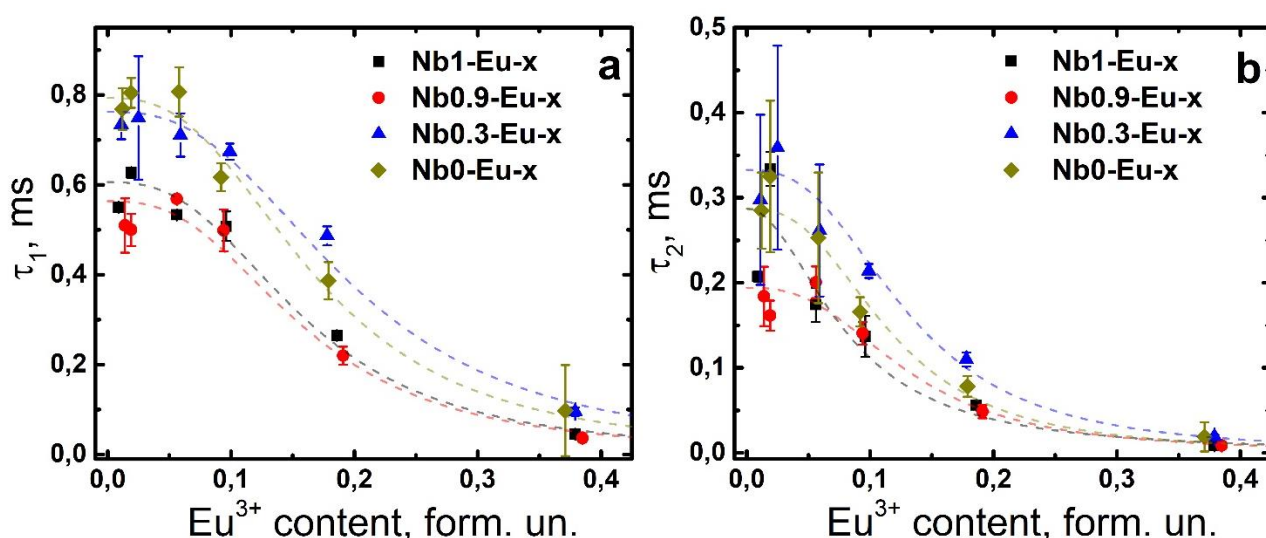


Рис. 7. Концентрационные зависимости времен затухания полосы $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_2$ Eu^{3+} для различных серий керамики $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$: (a) τ_1 , (b) τ_2 .

В пятой главе показаны результаты исследований эффективности захвата возбуждения различными излучательными уровнями активаторов в $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ и $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$, а также изучена передача энергии возбуждения к активаторам для материалов, активированных $\text{Eu}^{3+}+\text{Tb}^{3+}$.

В разделе 5.1 показано, что для серии $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ эффективность захвата возбуждения (коэффициент L) уровня $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} в танталатах гадолиния выше, чем в ниобатах и промежуточных твердых растворах. Также рассматривается влияние добавки 0.1 форм. ед. Та в ниобат гадолиния на эффективность захвата для серии $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$.

Для объяснения различий в эффективностях захвата возбуждения были подробно рассмотрены спектры возбуждения излучательного уровня $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} (рис. 8). Это демонстрируется в разделе 5.2. Установлено, что каналы возбуждения для уровня $^5\text{D}_0$ Eu^{3+} различны и зависят от содержания тантала.

Так, в танталатах гадолиния существенную роль играют возбужденные уровни Gd^{3+} . Также рассмотрены спектры возбуждения для уровня 5D_4 Tb^{3+} . Предложены схемы передачи энергии в исследованных материалах.

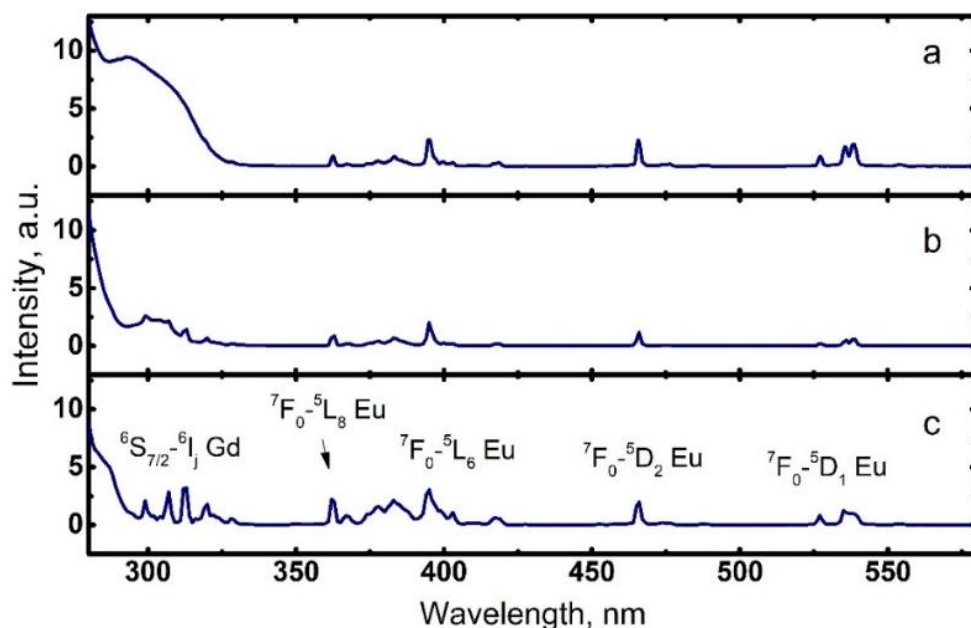


Рис. 8. Спектры возбуждения (для полосы 612 нм, 5D_0 - 7F_2 Eu^{3+}) образцов серии $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$: (a) Nb1-Eu-0.06; (b) Nb0.9-Eu-0.06; (c) Nb0-Eu-0.06.

В разделе 5.3 исследована передача энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} на примере модельных образцов кубического $ZrYO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$. Показаны изменения в спектрах люминесценции активатора, кинетических зависимостях излучательных полос и спектрах возбуждения излучательных уровней в случае, когда наблюдается явление сенсibilизации европия тербием. Далее в разделе представлены аналогичные исследования для $(Gd_{1-x-z}Eu_xTb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$. Обсуждаются отличия в наблюдаемых явлениях по сравнению с модельными образцами $ZrYO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$. Показано, в том числе с помощью спектров возбуждения (рис. 9), что в тантало-ниобатах гадолиния, активированных $Tb^{3+}+Eu^{3+}$, существует процесс переноса энергии возбуждения не только от ионов трехвалентного тербия к ионам европия, но и обратный процесс переноса энергии возбуждения от ионов Eu^{3+} к ионам Tb^{3+} .

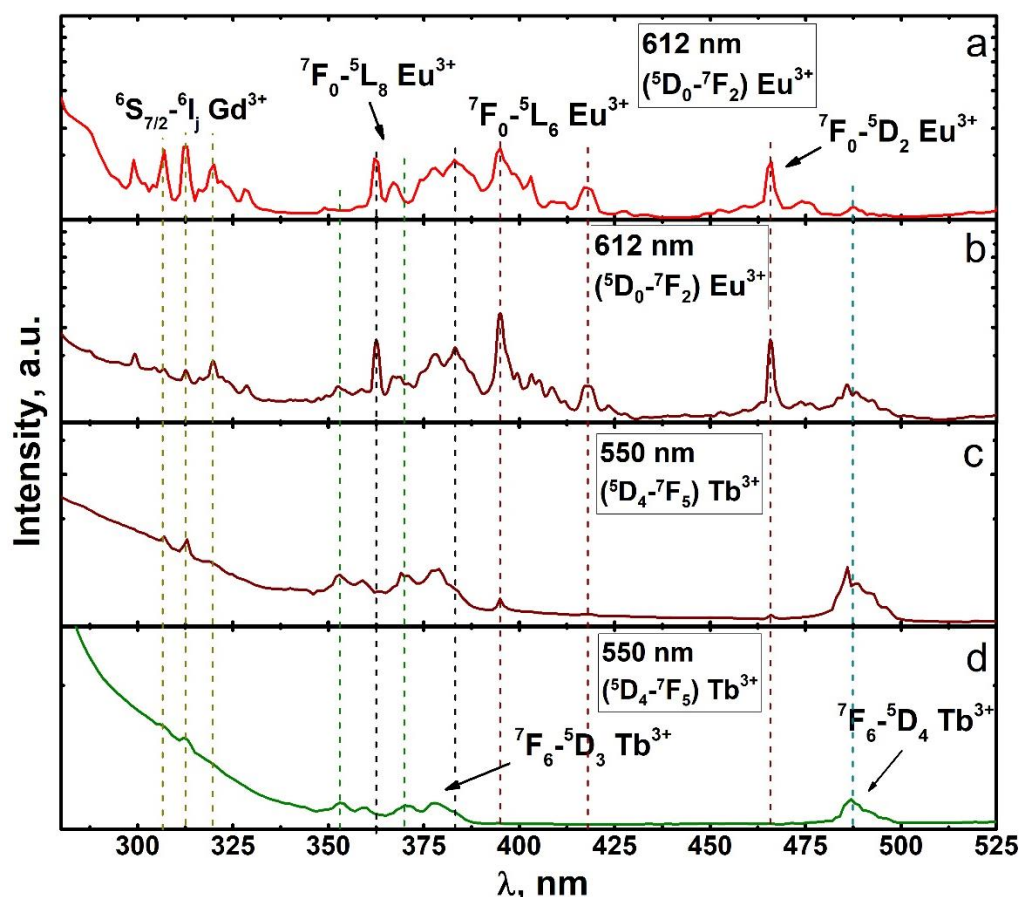


Рис. 9. Спектры возбуждения керамики: полоса 5D_0 - 7F_2 Eu^{3+} – (a) Nb0-Eu-0.06, (b) Nb0.3-EuTb-0.06; полоса 5D_4 - 7F_5 Tb^{3+} – (c) Nb0.3-EuTb-0.06, (d) Nb0.9-Tb-0.05.

В **заключении** описаны основные выводы диссертации:

1) Оптимизирован способ синтеза порошков тантало-ниобатов гадолиния методом соосаждения с последующей прокалкой при температуре 1200 °С. Отработано получение керамики из синтезированных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием на воздухе. Максимальные температуры, используемые в методе, не превышали 1400 °С, время спекания составляло менее 4 часов.

2) Впервые были синтезированы серии тантало-ниобатов гадолиния, активированных РЗИ, такие как $(\text{Gd}_{1-z}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($z = 0.05 \div 0.2$; $y = 0.9, 1$); $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($x = 0.01 \div 0.4$; $y = 0 \div 1$); $(\text{Gd}_{0.94-z}\text{Eu}_{0.06}\text{Tb}_z)\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($z = 0.06 \div 0.3$; $y = 0 \div 1$), а также неактивированная серия $\text{GdNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_4$ ($y = 0 \div 1$).

3) Большинство полученных материалов имело средний элементный состав, соответствующий составу исходной шихты. Все исследованные порошки, содержащие Nb, имели структуру моноклинной сингонии с пространственной группой I2/a (М-политип). Порошки танталатов гадолиния имели структуру М'-политипа с пространственной группой P2/a. Относительное содержание примесных фаз не превышало 15 масс.%. Все исследованные керамические материалы имели моноклинную структуру I2/a (М-политип).

Относительное содержание примесных фаз по сравнению с порошками уменьшилось в 2-5 раз. На основании зависимостей параметров решетки от содержания Nb показано успешное образование твердого раствора замещения.

4) В спектрах КЛ наблюдались полосы, связанные с переходами с энергетических уровней 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 и 5D_3 на уровни 7F_j ($j = 0-5$) Eu^{3+} в диапазоне 350-750 нм для серии $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$ и с уровня 5D_4 на уровни 7F_j ($j=2-6$) Tb^{3+} в диапазоне 400-700 нм для серии $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$.

5) Концентрационное тушение как в серии $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$, так и в серии $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ начиналось при концентрациях активатора от 0.1 до 0.2 форм. ед. Для большинства образцов интенсивность люминесценции активатора явно не зависела от соотношения Nb/Ta в составе.

6) Исследована величина штарковского расщепления КЛ полос Eu^{3+} , относящихся к разным энергетическим уровням, в зависимости от соотношения Nb/Ta. Более высокое содержание тантала в составе приводило к большей величине локального поля, действующего на Eu^{3+} . Следовательно, штарковское расщепление увеличивалось в ряду твердых растворов от $(GdEu)NbO_4$ к $(GdEu)TaO_4$.

7) Анализ кинетики затухания КЛ полос $^5D_0-^7F_2$ Eu^{3+} и $^5D_4-^7F_5$ Tb^{3+} показал два времени затухания. Более короткие времена могли быть связаны с увеличением вероятности безызлучательной рекомбинации для ионов, расположенных вблизи протяженных дефектов и границ зерен керамики.

8) Для всех составов, содержащих Nb, эффективность захвата возбуждения уровня 5D_0 Eu^{3+} одинакова в пределах погрешности измерения ($\sim 2500 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$). Для танталата гадолиния эффективность захвата выше на $\sim 15\%$. В серии $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$, при $y = 1$ и 0.9 , эффективность захвата уровня 5D_4 Tb^{3+} составила порядка $1000 \text{ мкм}^2\text{мс}^{-1}\text{нА}^{-1}$.

9) В тантало-ниобатах гадолиния, активированных Eu^{3+} и Tb^{3+} , наблюдается процесс передачи энергии возбуждения от ионов Tb^{3+} к ионам Eu^{3+} , а также обратный процесс передачи энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Tb^{3+} .

10) На основании полученных данных, в том числе спектров возбуждения люминесценции, были предложены схемы передачи энергии возбуждения между различными энергетическими уровнями для $(Gd_{1-x}Eu_x)Nb_yTa_{1-y}O_4$, $(Gd_{1-z}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$ и $(Gd_{0.94-z}Eu_{0.06}Tb_z)Nb_yTa_{1-y}O_4$.

Полученные результаты могут быть полезны для лучшего понимания изменения люминесцентных свойств в зависимости от структурных свойств материала и механизмов преобразования высокоэнергетического излучения в оптическое. Это может быть использовано при разработке эффективных сцинтилляторов, гамма- и рентгенолюминофоров.

Список публикаций автора по теме диссертации

A1. E.V. Ivanova, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, **G.A. Gusev**, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, O.G. Bogdanova, B.E. Burakov, M.V. Zamoryanskaya. Properties of Eu^{3+} -doped zirconia ceramics synthesized under spherical shock waves and vacuum annealing // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 808. – P. 151778. – DOI:10.1016/j.jallcom.2019.151778

A2. E.V. Ivanova, S.M. Masloboeva, V.A. Kravets, K.N. Orekhova, **G.A. Gusev**, A.N. Trofimov, O.B. Scherbina, M.A. Yagovkina, A.A. Averin, M.V. Zamoryanskaya. Synthesis and luminescent properties of gadolinium tantalum niobates $\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$ // Opt. Spectrosc. – 2019. – Vol. 127. – № 6. – P. 1011. – DOI:10.1134/S0030400X19120348

A3. **G.A. Gusev**, K.N. Orekhova, V.A. Kravets, A.I. Isakov, A.N. Trofimov, M.V. Zamoryanskaya. Kinetic properties of $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ emission upon electron beam excitation // J. Lumin. – 2020. – Vol. 222. – P. 117084. – DOI:10.1016/j.jlumin.2020.117084

A4. **G.A. Gusev**, S.M. Masloboeva, M.V. Zamoryanskaya. The study of gadolinium tantalum niobate ($\text{Gd}(\text{Nb}_x\text{Ta}_{1-x})\text{O}_4$) by local cathodoluminescence technique // J. Phys.: Conf. Ser. – 2020. – Vol. 1697. – № 1. – P. 012154. – DOI:10.1088/1742-6596/1697/1/012154

A5. **Г.А. Гусев**, С.М. Маслбоева, В.А. Кравец, М.А. Яговкина. Получение и исследование ниобатов-танталатов гадолиния, активированных ионами европия // Неорг. Матер. – 2021. – Т. 57. – № 4. – С. 404. – DOI:10.31857/S0002337X21040060

G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, V.A. Kravets, M.A. Yagovkina. Preparation and characterization of gadolinium niobate tantalates activated with europium ions // Inorg. Mater. – 2021. – Vol. 57. – № 4. – P. 383. – DOI:10.1134/S0020168521040063

A6. M.V. Zamoryanskaya, K.N. Orekhova, E.V. Dementeva, V.A. Kravets, **G.A. Gusev**. Excitation capture efficiency of rare-earth ions emission levels upon electron-beam irradiation // J. Lumin. – 2021. – Vol. 239. – P. 118350. – DOI:10.1016/j.jlumin.2021.118350

A7. **Г.А. Гусев**, С.М. Маслбоева, М.А. Яговкина, М.В. Заморянская. Синтез и исследование люминесцентных свойств тантало-ниобата гадолиния, активированного тербием // Оптика спектроск. – 2022. – Т. 130. – № 2. – С. 294. – DOI:10.21883/OS.2022.02.51998.2759-21

G.A. Gusev, S.M. Masloboeva, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate. // Opt. Spectrosc. – 2022. – Vol. 130. – № 2. – P. 265. – DOI:10.21883/EOS.2022.02.53221.2759-21

A8. А.А. Шакирова, **Г.А. Гусев**, Е.В. Дементьева, А.А. Аверин, Т.Б. Попова, М.В. Заморянская. Сенсibilизация ионов европия (Eu^{3+}) тербием (Tb^{3+}) в керамике на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием // Оптика спектроск. – 2022. – Т. 130. – №. 10. – С. 1578. – DOI:10.21883/OS.2022.10.53629.3655-22

A.A. Shakirova, G.A. Gusev, E.V. Dementeva, A.A. Averin, T.B. Popova, M.V. Zamoryanskaya. Sensitization of europium (Eu^{3+}) ions by terbium (Tb^{3+}) in ceramics based on yttrium stabilized cubic zirconium dioxide // Opt. Spectrosc. – 2022. – Vol. 130. – №. 10. – P. 1319. – DOI:10.21883/EOS.2022.10.54870.3655-22

A9. **G.A. Gusev**, S.M. Masloboeva, T.B. Popova, M.A. Yagovkina, M.V. Zamoryanskaya, Influence of gadolinium tantalum niobates doped with Eu^{3+} ions structural properties on luminescence spectrum features // J. Lumin. – 2022. – Vol. 252. – P. 119281. – DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119281

A10. М.В. Заморянская, К.Н. Орехова, **Г.А. Гусев**, С.М. Маслбоева, А.А. Шакирова, Е.В. Дементьева, Б.Е. Бураков. Керамические радиационно стойкие сцинтилляторы для регистрации высокоэнергетического излучения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: технические науки. – 2023. – Т. 14. – №. 1. – С. 52. – DOI:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

Список литературы

1. Tavernier, S. et al. Radiation detectors for medical applications. – New York: Springer, 2006. – p. 315.

2. Lecoq, P. et al. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering, second ed. – Switzerland: Springer. 2017. – p. 408.

3. Dou, R. et al. Rare-earth tantalates and niobates single crystals: Promising scintillators and laser materials // Crystals. – 2018. – Vol. 8. – №. 2. – P. 55.

4. Ding, S. et al. Energy-level structure and spectral analysis of Nd^{3+} in GdNbO_4 crystal // Opt. Mater. – 2017. – Vol. 64. – P. 474.

5. Lee, S.K. et al. Electronic structures and luminescence properties of YNbO_4 and $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 156. – P. 267.

6. Nazarov, M.V. et al. Luminescence properties of europium-terbium double activated calcium tungstate phosphor // Solid State Commun. – 2004. – Vol. 131. – P. 307.

7. Su, M.Z. et al. Spectroscopic properties of rare earths in optical materials. – Berlin: Springer, 2005. – P. 500.

8. Xiao, X. et al. Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y, Gd, Lu}$; $\text{Ln} = \text{Eu, Tb}$) micro-crystalline phosphors // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – Vol. 351. – P. 3634.

9. Voloshyna, O.V. et al. New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantalum-niobates // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2014. – Vol. 764. – P. 227.

10. Sidletskiy, O. et al. Trends in search for bright mixed scintillators, *Phys. Status Solidi A*. – 2018. – Vol. 215. – P. 1701034.
11. Vishwnath, V. et al. Optical properties of Eu (III) doped strontium gadolinium niobate oxide // *AIP Conf. Proc.* – 2016. – Vol. 1731. – №. 1. – P. 110019.
12. Liu, B. et al. Enhanced luminescence through ion-doping-induced higher energy phonons in $\text{GdTaO}_4\text{:Eu}^{3+}$ // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 061906.
13. Pan, L. et al. Scintillation, luminescence and optical properties of Ce-Doped borosilicate glasses // *Opt. Mater.* – 2020. – Vol. 104. – P. 109847.
14. Swiderski, L. et al. Scintillation response to gamma-rays measured at wide temperature range for Tl doped CsI with SiPM readout // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. – 2019. – Vol. 916. – P. 32.
15. Wolszczak, W. et al. Nonproportional response of scintillators to alpha particle excitation // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2017. – Vol. 64. – P. 1580.
16. Orekhova, K. et al. The study of composition, structure and cathodoluminescent features of YAG:Eu^{3+} nanoceramics. Excitation capture efficiency of Eu^{3+} energy levels // *J. Alloys Compd.* – 2021. – Vol. 858. – P. 157731.
17. Kravets, V.A. et al. Eu^{3+} As a luminescent probe for studying the structure of R_2O_3 materials ($\text{R} = \text{Y, Eu, and Gd}$), *Opt. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 125. – P. 188.