

На правах рукописи

Лян

ЛАН ТЯНЬЧУНЬ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТОВ И ГЕКСАФТОРОГЕРМАНАТА КАЛИЯ ДЛЯ БЕЛЫХ СВЕТОДИОДОВ

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Томск – 2021

Работа выполнена в отделении материаловедения инженерной школы новых производственных технологий Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель: **Корепанов Владимир Иванович**
доктор физико-математических наук, доцент

Научный консультант: **Хань Тао**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Михайлов Михаил Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения, Томск.

Шамирзаев Тимур Сезгирович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник, Новосибирск.

Защита состоится «22» декабря 2021 г. в 17 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, ул. Савиных, д.7, 18 уч. корпус, ауд. 225.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан «10» ноября 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.03
доктор технических наук, ВНС


Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. К настоящему времени достигнут значительный прогресс в повышении излучательных и эксплуатационных характеристик чипов на основе InGaN/GaN. Для создания «белых» светодиодов (СД) разработаны высокоэффективные люминофоры. Наиболее распространены люминофоры на основе иттрий - алюминиевых гранатов (АИГ), активированных ионами Ce^{3+} . Технология изготовления СД с такими люминофорами отработана, стоимость низка, а световая отдача СД достигает 200 Лм/Вт. Однако, у таких СД из-за недостатка красной составляющей в спектре, индекс цветопередачи Ra всего около 75, а цветовая температура CCT ≈ 7750 К. Это ограничивает области их применения.

Поэтому, для полного доминирования светодиодной светотехники необходимо расширение диапазонов варьирования спектральным составом излучения. Это открывают новые перспективы для решения различных дизайнерских проектов в освещении, позволяет достигать комфортные цветовые гаммы в осветительных установках различного назначения, делать полноценную замену традиционных источников света в измерительных системах, а также создавать различные цветовые решения подсветки в устройствах отображения.

В настоящее время, для коррекции излучения светодиодов используются достаточно дорогие и сложные в изготовлении нитридные «красные» люминофоры, которые не позволяют в полной мере реализовать все возможности светодиодного освещения. Наиболее перспективный путь - разработка новых типов дешевых люминофоров с люминесценцией в «красной» области спектра при возбуждении тем же синим светом.

Поиск и исследование новых фосфоров продолжается и это направление стало одним из важных в развитии современных полупроводниковых источников освещения. Для создания таких люминофоров используется активирование различных матриц ионами марганца, преимущественно Mn^{2+} . Перспективным активатором является также Mn^{4+} .

Степень разработанности темы

1. Одним из способов повышения индекса цветопередачи СД является введение в люминофор ИАГ:Ce³⁺ ионов Mn²⁺. Спектр люминесценции Mn²⁺ сильно зависит от окружающего кристаллического поля, поэтому цвет излучения СД можно изменять от зеленого до красного изменением параметров поля. Однако сведения о люминесценции иона Mn²⁺ в матрице ИАГ немногочисленны и не достаточны для создания эффективного люминофора.

2. Люминофор LuAG:Ce³⁺ считается перспективным преобразователем излучения для «белых» СД. Как и в ИАГ, увеличить «красную» составляющую излучения можно добавлением ионов Mn²⁺. Однако в литературе нет сообщений о люминесценции Mn²⁺ в матрице LuAG.

3. Для коррекции спектров излучения СД перспективным активатором является ион Mn⁴⁺. Нами впервые синтезированы люминофоры K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺, изучено влияние активатора и соактиваторов на их структуру и свойства, определены оптимальные концентрации примесей и оценены перспективы применения нового фосфора в светодиодах «белого» цвета.

Цель диссертационной работы - разработать и исследовать эффективные, экономичные люминофоры для коррекции цветовых параметров излучения «белых» светодиодов, а также сделать всесторонний анализ их структуры, морфологии, люминесцентных свойств, термостойкости, влагостойкости.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Сделать анализ существующих фотолюминофоров для СД и определить перспективность применения для достижения поставленной цели гранатов (YAG, LuAG), активированных ионами Ce³⁺, Mn²⁺ и гексафторогерманата калия (K₂GeF₆), активированного ионами Mn⁴⁺.

2. Изучить влияние активаторов и соактиваторов на кристаллическую структуру, морфологию, эффективность люминесценции, термостойкость и влагостойкость разработанных люминофоров.

3. Изучить структуру (координацию) центров свечения, закономерности влияния примесей Ce³⁺ и Mn²⁺-Si⁴⁺-пар на параметры и характеристики люминесценции YAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ и LuAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺.

4. Изучить процессы заселения возбужденного состояния ионов Mn^{2+} и исследовать эффективность передачи энергии от ионов Ce^{3+} ионам Mn^{2+} при воздействии излучения из области 460 нм в $YAG:Ce^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} и $LuAG:Ce^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} , установить роль этих процессов в формировании спектра излучения люминофоров.

5. Синтезировать люминофор $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ и установить характер, степень, причины изменения фазовой структуры кристаллической решетки, структуры (координации) центров свечения (Mn^{4+}) при замене части Ge^{4+} ионами Si^{4+} .

6. Изучить закономерности влияния структурных изменений на параметры и характеристики люминесценции $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$, термическую устойчивость, влагостойкость синтезированного люминофора по сравнению с исходной матрицей (без Si^{4+}).

7. Изучить влияние содержания Si^{4+} на квантовую эффективность люминесценции $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$.

8. Определить оптимальные концентрации активаторов и соактиваторов (Ce, Mn, Si) и их соотношение в синтезированных люминофорах, обеспечивающие максимальные эксплуатационные характеристики люминофора.

9. Сделать анализ результатов исследований, оценить перспективы практического применения разработанных люминофоров для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

Объекты исследования. Эффективные люминофоры для «белых» светодиодов с высокой цветопередачей.

Предмет исследования. Механизмы и результаты влияния легирующих примесей Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} в гранатах YAG и LuAG и примесей Si и Mn^{4+} в K_2GeF_6 на структуру и морфологию люминофоров, параметры и характеристики люминесценции.

Научная новизна исследований:

1. Впервые детально изучено влияние совместно легированных ионов Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} на кристаллическую структуру, координацию центра свечения

(Mn²⁺), закономерности фотолюминесценции, термо- и влагостойкость свечения люминофоров на основе гранатов YAG и LuAG. Показано, что Mn²⁺ замещает ионы Al³⁺ или Y³⁺, а Si⁴⁺ ионы Al³⁺ без образования новой фазы и это позволяет создавать однофазные люминофору на основе гранатов для коррекции спектра излучения «белых» СД.

2. Впервые исследованы относительная заселенность электронных состояний ионов Mn²⁺ и процессы передачи энергии Ce³⁺ → Mn²⁺ при возбуждении в области 460 нм YAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ и LuAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺. Возбуждение Ce³⁺ в области 460 нм приводит к его люминесценции, а также передаче энергии Mn²⁺, эффективность которой определяется концентрацией Mn²⁺, поэтому возможно направленно изменять соотношение желтой и красной составляющих люминесценции путем изменения концентраций Ce³⁺ и Mn²⁺.

3. Впервые всесторонне исследована фазовая структура, морфология, люминесцентные и эксплуатационные свойства люминофоров K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺. Установлены основные закономерности влияния ионов кремния на формирование структуры и свойств люминофора в процессе синтеза. Например, замена катионов Ge ионами Si в K₂GeF₆:Mn⁴⁺ с тригональной симметрией решетки (P3m1) приводит к локальным искажениям отдельных фрагментов (кластеров) структуры твердого раствора и стабилизации гексагональной симметрии решетки (P63mc) в K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺, а также изменяет излучательные свойства центра свечения.

4. Впервые подробно исследованы факторы (структурные изменения, концентрация ионов Si⁴⁺ и др.) влияющие на квантовую эффективность, термическую устойчивость, влагостойкость «красной» люминесценции синтезированного люминофора K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺ по сравнению с исходной матрицей K₂GeF₆:Mn⁴⁺ и установлен оптимальный состав люминофора, обеспечивающий максимальные эксплуатационные параметры и характеристики.

Научная и практическая значимость работы:

1. Результаты исследований расширяют представления о процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию ионов Mn^{2+} в люминофорах на основе гранатов YAG и LuAG и ионов Mn^{4+} в гексафторогерманате калия.

2. Установленные закономерности дают возможность обоснованно выбирать тип и количество легирующих примесей для увеличения эффективности свечения люминофоров на основе выбранных матриц, оптимизации спектрального состава излучения, повышения их эксплуатационных характеристик.

3. Полученные результаты углубляют сведения о механизмах влияния легирующих примесей Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , Mn^{2+} на структуру матриц и центров люминесценции в синтезированных люминофорах и доказывают перспективность создания перестраиваемых по цвету излучения синтезированных люминофоров путем изменения соотношения их концентраций.

4. Реализация на практике результатов исследований существенно расширяет области применения «белого» светодиода за счет использования люминофора с различными оттенками спектра излучения, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

5. Высокий квантовый выход излучения в красной области спектра, высокие температуры тушения люминесценции, высокая влагостойкость, хорошие механические свойства в сочетании с широкими возможностями изменения соотношения излучения в синей и красной областях спектра при возбуждении в области 460 нм синтезированных люминофоров $YAG:Ce^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} и $LuAG:Ce^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} свидетельствуют о реальных перспективах их применения для создания СД с различной цветностью излучения, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

6. Твердый раствор $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ с эффективной люминесценцией в красной области спектра, неплохой водостойкостью и высокой температурой тушения люминесценции является многообещающим люминофором для ком-

мерческого применения при изготовлении СД различной цветности в сочетании с «жёлтым» люминофором YAG:Ce³⁺, а также в дисплеях с широкой цветовой гаммой излучения. Это подтверждаются тем, что экспериментальный СД с синтезированным люминофором имеет индекс цветопередачи 92, коррелированную цветовую температура 3810 К, а световую отдачу около 100 Лм/Вт.

Методология диссертационного исследования. Изготовление люминофоров производилось методами соосаждения и высокотемпературного твердофазного синтеза. Для исследований использовались: рентгеновский дифрактометр (XRD), сканирующей электронной микроскоп (SEM Quanta 250, FEI, США), просвечивающий электронный микроскопии высокого разрешения (HRTEM JEM-21000, JEOL, Япония), Agilent 7700 серии ICP, флуоресцентный спектрофотометр F-7000 (Hitachi, Япония), спектрометры FLS920, FLS980, U-3310 и TL FJ-427A.

Положения, выносимые на защиту:

1. Характер и степень влияния активаторов и соактиваторов на кристаллическую структуру матрицы, координацию центра свечения, морфологию, оптические свойства, интенсивность и спектр фотолюминесценции, тушение люминесценции ионов Mn²⁺ в YAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺, LuAG:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺, ионов Mn⁴⁺ в K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺.

2. Заселение возбужденного состояния ионов Mn²⁺, излучающих свет в красной области спектра при переходах ⁴T₁→⁶A₁, после воздействия синим (460 нм) или УФ излучениями в гранатовых люминофорах происходит в результате передачи энергии из релаксированного возбужденного 5d состояния иона Ce³⁺ иону Mn²⁺. Эффективность этого процесса и соотношение полос излучения Ce³⁺ и Mn²⁺ определяется концентрацией Mn²⁺ в кристаллофосфоре. Поэтому при изменении концентрации ионов Mn²⁺ интегральный спектр излучения люминофора может изменяться от зеленого до оранжево-красного.

3. При замене Ge⁴⁺ ионами Si⁴⁺ в K₂GeF₆:Mn⁴⁺ стабилизируется гексагональная структура твердого раствора R₆3mc группы симметрии, октаэдры

[SiF₆] и элементарная ячейка сжимаются, сокращаются К-F расстояния, в кластере GeF₆²⁻ изменяются углы связи F-Ge-F, а длины связей Ge-F сокращаются, октаэдрические кластеры [MnF₆]²⁻ также искажаются, вызывая изменение локальной симметрии Mn⁴⁺. Такая эволюция кристаллической структуры KGFM при синтезе KGSMF приводит к увеличению квантовой эффективности люминесценции, повышению термической устойчивости, влагостойкости «красной» люминесценции синтезированного люминофора KGSMF по сравнению с исходной матрицей KGFM.

4. Высокий квантовый выход люминесценции при возбуждении синтезированных люминофоров в области 460 нм, их стабильность к внешним воздействиям, возможность управлять цветовыми характеристиками доказывает перспективность их применения для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

Апробация работы. Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на международных конференциях: The 9th national conference on rare earth luminescent materials and international forum, (Guangzhou, 2017); International conference of light-emitting materials and devices, (Hangzhou, 2019); OPTICS & PHOTONICS international exhibition, (Yokohama, 2017); International symposium on luminescence materials, (Xiamen, 2019).

Публикации. Основные материалы исследований опубликованы в 10 статьях в зарубежных журналах, индексируются в базе данных Scopus, WOS.

Личный вклад автора:

Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем, д.ф.м.н В.И. Корепановым и профессором Тао Хан. Расчёты, измерения, экспериментальные работы были выполнены лично или при непосредственном участии автора на базе лабораторий отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ и Чунцинского университета искусств и науки. Обработка, анализ результатов экспериментальных исследований рентгеноструктурного анализа, люминесцентных, спектрально-кинетических, энергетиче-

ских характеристик люминесценции исследуемых люминофоров были выполнены лично автором.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 164 наименований. Работа содержит 128 страниц машинописного текста, 37 рисунков, 17 таблиц и 22 формулы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика работы, обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту, приведены результаты, определяющие её научную новизну и практическую ценность.

В первой главе приведен обзор исследований по теме диссертации, приведены основные сведения о СД, применяемых и перспективных материалах для светодиодных люминофоров, механизмы возбуждения люминесценции в кристаллофосфорах, электронное строение и люминесценция ионов Се и Mn.

Во второй главе описаны методы синтеза и исследования люминофоров. Люминофоры на основе алюминиевых гранатов изготавливались методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Твердые растворы $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$ были синтезированы методом соосаждения по схеме:

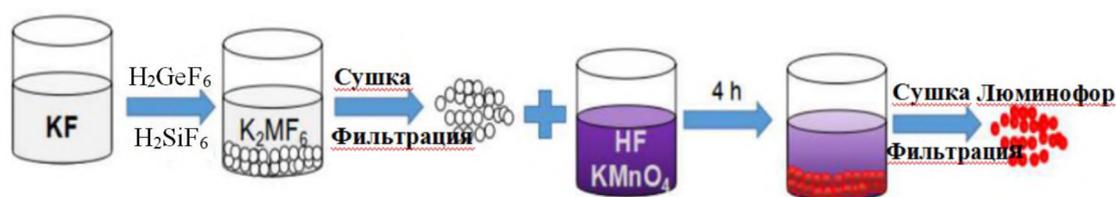


Рисунок 1 – Схема синтеза

Для анализа кристаллической структуры, морфологии, элементного состава, изучения спектров фотолюминесценции, времени жизни флуоресценции, спектров поглощения, температурных зависимостей люминесценции, были использованы: рентгеновский дифрактометр (XRD), сканирующей электронной микроскоп (SEM Quanta 250, FEI, США), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM JEM-21000, JEOL, Япония), Agilent 7700 серии ICP, флуоресцентный спектрофотометр F-7000 (Hitachi,

Япония), спектрометры FLS920, FLS980, U-3310 и TL FJ-427A. Экспериментальные СД был изготовлен из смеси прозрачной силиконовой смолы с синтезированными люминофорами и чипами с длиной волны возбуждения 460 нм. В третьей главе приведены результаты исследования структуры и люминесцентных свойств люминофоров ИАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} .

Особенность ИАГ состоит в том, что его кристаллическая структура позволяет вводить Ce^{3+} и Mn^{2+} одновременно и создавать два типа центров, излучающих в видимой и красной областях спектра. Si^{4+} вводится для компенсации заряда иона марганца. Рентгеноструктурный анализ с применением уточнений Ритвельда показал, что при изменении концентраций ионной пары Mn^{2+} - Si^{4+} от 0 моль% до 20 моль% дифракционные пики на рентгенограмме люминофора соответствуют стандартному ИАГ и нет их явного сдвига. Таким образом, в синтезированном люминофоре нет новых фаз, а высокая концентрация Mn^{2+} может быть внедрена в ИАГ, не вызывая больших искажений кристаллической решетки.

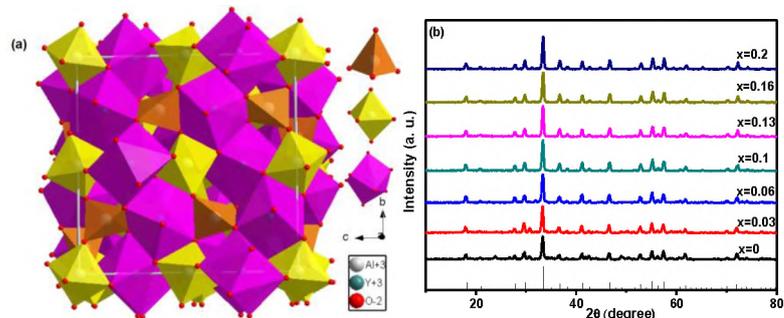


Рисунок 2 – Структура (а) и рентгенограммы люминофоров $\text{YAG}:0.1\text{Ce}^{3+}$, $x\text{Mn}^{2+}$, $x\text{Si}^{4+}$ ($x = 0-0.2$ мол.%) с различным содержанием пары Mn^{2+} - Si^{4+} (б).

СЭМ изображения морфологии ИАГ: 0.1Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$, $x\text{Si}^{4+}$ показывают, что полученные образцы имеют почти сферическую форму и агломерируются с увеличением x .

Люминесценция ИАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} . Спектр излучения ИАГ: Ce^{3+} (рисунок 3а) представлен широкополосным излучением, возникающем при $5d \rightarrow 4f$ -переходах в Ce^{3+} . После введения пар ионов Mn^{2+} - Si^{4+} , помимо эмиссии Ce^{3+} , появляется «красная» эмиссия Mn^{2+} . Разложение на гауссовы составляющие

спектра люминесценции ИАГ:Ce³⁺, xMn²⁺, xSi⁴⁺ (x = 0-0.2) показывает, что излучение состоит из широких полос с максимумами при 550 нм (Fit Peak 1), 593 нм (Fit Peak 2) и 750 нм (Fit Peak 3) соответственно (рисунок 3b).

При увеличении концентрации Mn²⁺ от 0 до 0.2 моль% люминесценция Ce³⁺ уменьшается, а отношение интенсивности свечения Mn²⁺ и Ce³⁺ увеличивается. В образцах с ионами Ce³⁺ и Mn²⁺ спектры возбуждения одинаковы при мониторинге излучения Mn²⁺ ($\lambda = 593$ нм) и мониторинге излучения Ce³⁺ ($\lambda = 550$ нм). Эти факты говорят о существовании в ИАГ передачи энергии Ce³⁺→Mn²⁺. Дополнительным аргументом служит то, что с ростом концентрации Mn²⁺ τ затухания (время жизни в возбужденном состоянии) уменьшается (рисунок 3c). Эффективность передачи энергии (ETE) можно рассчитать по формуле:

$$\eta_{ETE} = 1 - \frac{\tau_{Ce/Mn}}{\tau_{Ce}}$$

где τ_{Ce} и $\tau_{Ce/Mn}$ - постоянные затухания, определенные из экспоненциальных кинетик затухания в образцах только с Ce³⁺ и в образцах с Ce³⁺ и Mn²⁺, соответственно. На рисунке 3d показано, что с ростом концентрации Mn²⁺ (x) η_{ETE} увеличивается и при x = 0.2 достигает 72%. Эта кривая может использоваться для определения значений x при подборе спектра излучений светодиода.

Переход энергии также играют важнейшую роль в процессах вызывающих и сопровождающих люминесценцию в ИАГ:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ (рисунок 3d). При возбуждении люминофоров синим светом (456 нм) ионы Ce³⁺ переходят из основного 4f-состояния в возбужденное 5d-состояние. В результате колебательной релаксации электроны оказываются в нижайшем возбужденном 5d-состоянии. Переход в основное состояние Ce³⁺ (5d→4f) может приводить к люминесценции желтого света. Энергия нижайшего возбужденного 5d-состояния может передаваться также на уровень возбужденного 3d-состояния Mn²⁺, переход которого в основное состояние приводит к излучению в оранжево-красном диапазоне спектра. Эффективность процессов зависит от механизма передачи энергии.

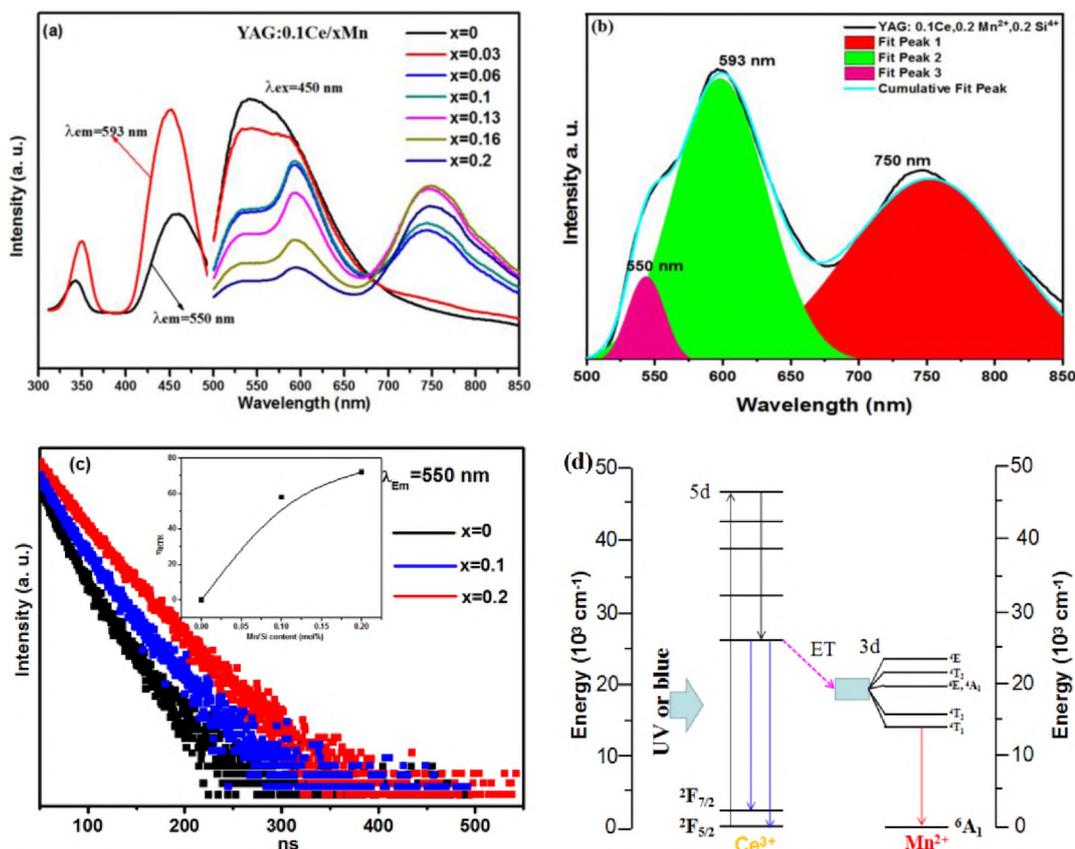


Рисунок 3 - Спектры возбуждения и излучения ИАГ:Ce³⁺,xMn²⁺,xSi⁴⁺ при x = 0 - 0.2 (a); гауссовы составляющие люминесценции (b); кинетики затухания свечения 5d состояния Ce³⁺ (c) (на вставке - зависимость эффективности передачи энергии от Ce³⁺ к Mn²⁺ от концентрации Mn²⁺) и энергетическая схема, поясняющая процессы переноса энергии Ce³⁺→Mn²⁺ (d).

На рисунке 4с, d показаны спектры излучения «белых» светодиодов с люминофором из смеси ИАГ:Ce³⁺ и ИАГ:Ce³⁺,Mn²⁺,Si⁴⁺. Присутствует полоса излучения InGaN (460 нм), полоса излучения Ce³⁺ в области 500-700 нм (переход 5d→4f) и полоса излучения Mn²⁺ в области 700 – 850 нм (переход ⁴T₁→⁶A₁). С ростом содержания люминофора ИАГ:Ce³⁺,Mn²⁺,Si⁴⁺ от 0 до 0.2 моль%, интенсивность излучения красного компонента значительно увеличивается, цветовая координата излучения СД на диаграмме МКО смещается из белой в оранжево-красную область (рисунок 4е), коррелированная цветовая температура (ССТ) уменьшается до 3589 К, индекс цветопередачи (CRI) повышается до 88, а световая отдача достигает 92 Лм·Вт⁻¹ при значениях x = 0.2 моль%. Полученные результаты доказывают, что ИАГ:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ - перспективный материал для улучшения цветовых характеристик белых светодиодов.

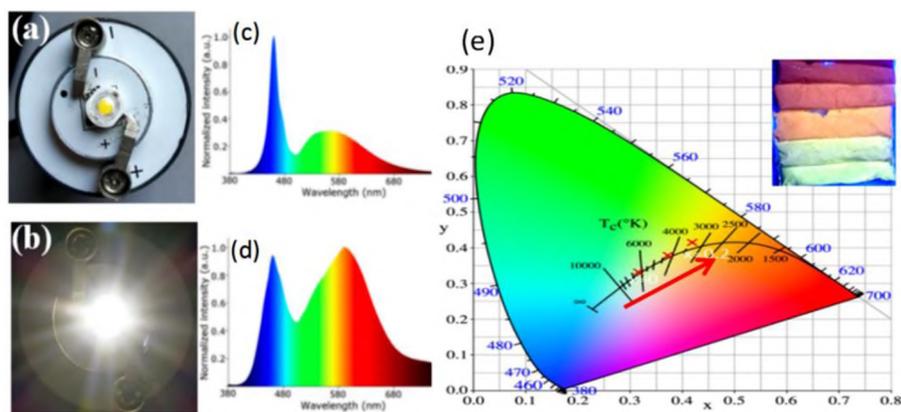
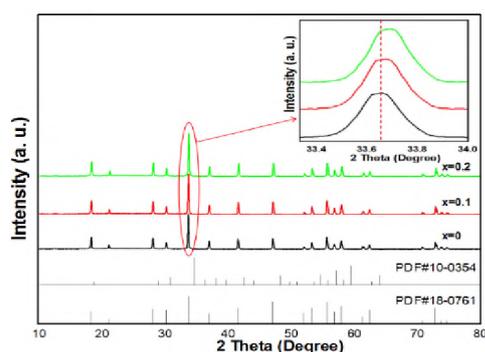


Рис. 4 - Фото СД в нерабочем (b) и рабочем (a) состояниях, спектры излучения СД с люминофорами из смеси ИАГ: Ce^{3+} и ИАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} ($x = 0.2$ моль%) и их коррелированные цветовые температуры на диаграмме МКО (e) (на вставке – фото излучения люминофоров).

В четвертой главе приведено описание синтеза, результатов исследования структуры и люминесцентных свойств новых гранатовых люминофоров на основе твердых растворов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} , Si^{4+} (ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+}), легированных 0,1 мол.% Ce^{3+} .

Структура ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} . Рентгенограммы люминофоров ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} с содержанием пары Mn^{2+} - Si^{4+} , равным 0 - 0.2 мол.% и стандартная рентгенограмма кристалла ЛюАГ (PDF#10-0354) показаны на рисунке 5. Все дифракционные пики синтезированных твердых растворов хорошо совпадают с PDF # 18-0761 картой. С увеличением содержания пар Mn - Si пики дифракции немного смещаются в сторону больших углов (вставка на рисунке 5). Таким образом, новые люминофоры успешно синтезированы и при этом ионы Ce^{3+} , Mn и Si не изменили основную фазу кристаллической структуры и слабо исказили решетку.

Морфология. Изображения ПЭМ и ПЭМВР, электронно-дифракционная картина выбранной области (SAED) ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , элементный анализ



EDS свидетельствует о монокристаллическом характере зерна в ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} и показывают, что Lu, Mn, Al, Si и O однородно распределены в твердом растворе монокристаллической частицы.

Рисунок 5 - Рентгенограммы люминофоров ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} ($\text{Mn}^{2+}/\text{Si}^{4+}=0-0.2$). На вставке показаны увеличенные рентгенограммы в диапазоне $33,3-34,0^\circ$.

Изображения морфологии люминофоров ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , полученные с использованием СЭМ микроскопии показывают, что частицы люминофора имеют сферическую форму и объединяются с увеличением x , а размер частиц с ростом Mn^{2+} и Si^{4+} заметно уменьшается из-за сокращения размеров кристаллической ячейки, когда Si^{4+} и Mn^{4+} замещают ион Lu^{3+} .

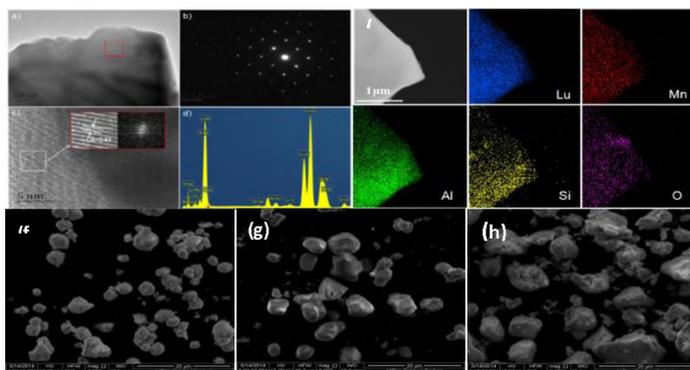


Рисунок 6 – ПЭМ-изображение (a), SAED-изображение (b), ПЭМВР-изображение (c) и обнаруженная картина EDS (d) в ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} ; ПЭМ-изображение и EDS элементное картирование частицы ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} (e); СЭМ-изображения морфологии люминофоров ЛюАГ: Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$, Si^{4+} : $x = 0$ мол.% (f), $x = 0,1$ мол.% (g), $x = 0,2$ мол.% (h)

Люминесценция ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} . Спектры возбуждения ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} при $x = 0-0.2$ моль% (рисунок 7а) состоят из полос с максимумом около 350 и 450 нм, которые связаны с переходом $4f \rightarrow 5d$ ионов Ce^{3+} . С увеличением количества пар Mn-Si максимумы полос возбуждения смещаются в длинноволновую область спектра.

Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 456$ нм) люминофоров ЛюАГ: 0.1Ce^{3+} , $x\text{Mn}^{2+}$, $x\text{Si}^{4+}$ при $x = 0-0.2$ моль% показаны на рисунке 7б. С ростом x увеличивается излучение в длинноволновой части спектра. Ясно, что его появление связано с примесью марганца. Разложение на гауссовы составляющие (рисунок 7д) показало, что спектр люминесценции состоит из полос с максимумами при 500 нм (сплошная линия 1), 520 нм (сплошная линия 2), 588 нм (сплошная линия 3), 750 нм (сплошная линия 4), соответственно. В спектре люминесценции ЛюАГ: Ce^{3+} (пунктирные линии) присутствуют полосы 506 нм и 533 нм. Полосы 588 нм, 750 нм обусловлена излучательными

переходами ${}^4T \rightarrow {}^6A$ в Mn^{2+} , полосы 500 нм, 506 нм, 520 нм, 533 нм обусловлены излучательными переходами $5d \rightarrow 4f$ в Ce^{3+} .

Установлено, что в процессах, вызывающих и сопровождающих люминесценцию ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , как и ИАГ, большое значение имеют процессы переноса энергии от Ce^{3+} к Mn^{2+} , схема которых показана на рисунке 7с. Их эффективность зависит от механизма передачи энергии. Представленные сведения позволяют понять каким образом в перестраиваемых по цвету излучения твердых растворах гранатов при изменении концентрации ионов Mn^{2+} спектры люминесценции смещаются из зеленой в оранжево-красную область.

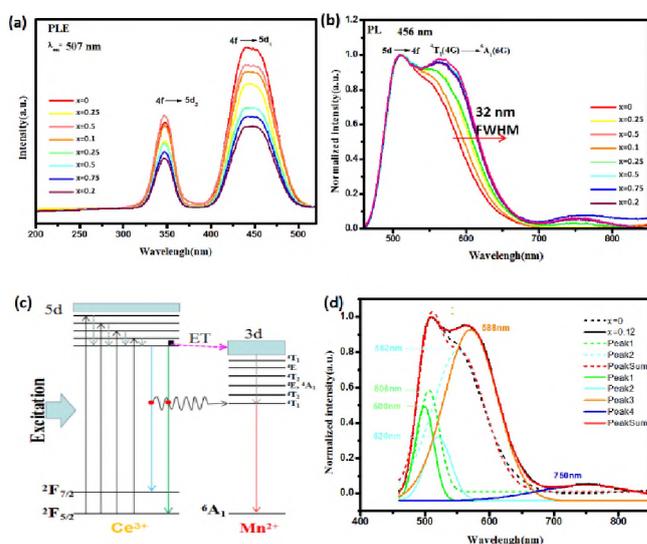


Рисунок 7 - Спектры возбуждения люминесценции (PLE) (а), спектры фотолюминесценции (PL) (b) и результаты их разложения на гауссовы составляющие (d), (c) - схема электронных переходов, вызывающих люминесценцию Ce^{3+} и Mn^{2+} и передачи энергии между ними в ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} .

Кинетические исследования подтвердили высокую роль процессов переноса энергии $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ в формировании спектра излучения люминофора. Из результатов уменьшения времени жизни возбужденного состояния ионов Mn^{2+} с ростом их концентрации определена эффективность переноса энергии (η_T), которая увеличивается с ростом содержания Mn^{2+} , и достигает значения 45% при $x = 0.2$ (вставка на рисунке 8b). Показано, что η_T изменяется при изменении λ УФ-излучения.

Из температурных зависимостей люминесценции (рисунок 8а) видно, что эффективность температурного тушения люминесценции ЛюАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} растет с увеличением концентрации Mn^{2+} , но всегда меньше, чем в ИАГ: Ce^{3+} . Энергия активации тушения при $x = 0.2$ равна 0.342 эВ

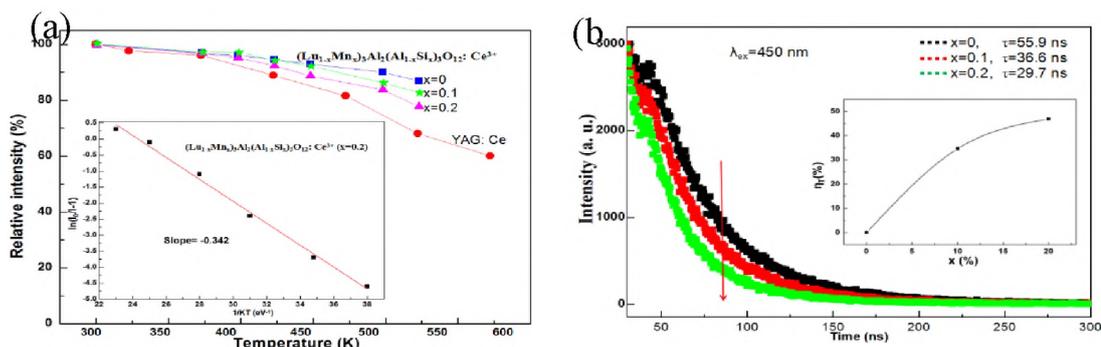
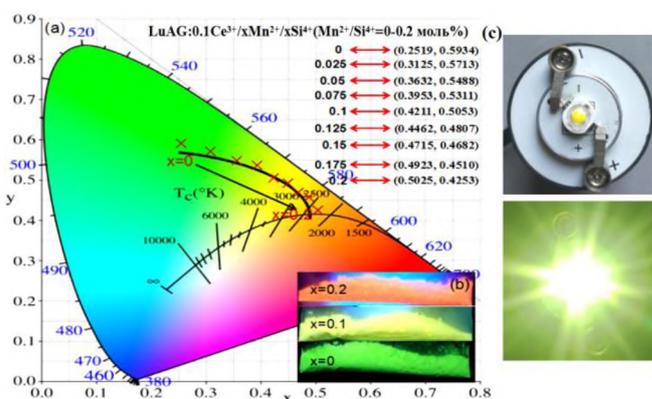


Рисунок 8 – Температурные зависимости интенсивности люминесценции ЛюАГ:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ (x = 0, 0.1, 0.2) и ИАГ: Ce³⁺ (на вставке - зависимость ln(I₀/I-1) от 1/kT (a), кинетики затухания люминесценции при комнатной температуре в ЛюАГ:Ce³⁺, Mn²⁺, Si⁴⁺ (x = 0, 0.1, 0.2) (возбуждение при 450 нм, мониторинг при 507 нм) (b). На вставке показано изменение эффективности передачи энергии η_T с ростом x.

Из цветовой диаграммы МКО ясно видно, что излучение смещается в сторону красной зоны с ростом x, а коррелированная цветовая температура приближается к значениям для тепловых источников света с индексом цветопередачи CRI равным 87 при x = 0.2 мол%. Цвет люминофоров постепенно меняется от зеленого до оранжево-красного с увеличением содержания пары Mn-Si.



Si.

Рисунок 9 - Координаты цветности излучения СД с люминофором ЛюАГ:Ce³⁺,xMn²⁺,xSi⁴⁺ при различных значениях x (б), фото СД в рабочем и нерабочем состояниях и люминофоров при x = 0, 0.1, 0.2 мол.% и возбуждении излучением с λ = 365 нм.

В пятой главе приведено описание синтеза, результатов исследования структуры и люминесцентных свойств люминофоров на основе гексафторгерманата калия.

Структура. Установлено, что при замене части Ge⁴⁺ ионами Si⁴⁺ в K₂GeF₆:Mn⁴⁺ (KGFM), то есть когда образуется люминофор K₂(Ge_{1-x}Si_x)F₆:Mn⁴⁺ (KGSFM), происходит изменение решетки KGFM и стабилизируется гексагональная структура твердого раствора Rb₃mc группы симметрии, а также изменяются люминесцентные и эксплуатационные параметры и характеристики люминофора. Для выяснения причин сделан рентгеноструктурный анализ KGSFM,

проведено моделирование эволюции кристаллической структуры при его синтезе и построена модель элементарной ячейки KGSM симметрии $R\bar{6}3mc$ (рисунок 10). Атомные расстояния и углы были рассчитаны с использованием уточнения Ритвельда при замене Ge^{4+} на Si^{4+} в KGFM.

Моделирование показало, что в кластере GeF_6^{2-} в KGSM углы связи F-Ge-F изменяются, а длины связей Ge-F сокращаются при увеличении концентрации ионов Si^{4+} . При замене Ge^{4+} ионами Si^{4+} октаэдры $[SiF_6]$ и элементарная ячейка сжимаются, сокращаются K-F расстояния и это вызывает изменения фазы и люминесценции. О возможности фазового перехода говорят также результаты расчета из первых принципов свободной энергии Гиббса в KGFM и KGSM, которая оказалась ниже в KGSM, то есть при легировании ионами Si^{4+} , легче достичь шестиугольной фазы твердого раствора.

Активаторы Mn^{4+} входят в KGSM с образованием октаэдрических кластеров $[MnF_6]^{2-}$, которые также могут быть искажены, вызывая изменение локальной симметрии Mn^{4+} . Предполагаемая эволюция кристаллической структуры при синтезе, структурные изменения и модель элементарной ячейки показаны на рисунке 10с.

Из СЭМ-изображения следует, что частицы метастабильного $R\bar{6}3mc$ гексагонального прекурсора имеют форму гексагональной пирамиды размером около 10 мкм, а частицы $R\bar{3}m1$ KGFM имеют ламинатную структуру размером около 20 мкм (рисунок 11).

Как видно из ПЭМ изображения (рисунок 12), при $x = 0$ (KGFM) образец состоит из однородных кристаллических доменов с небольшим количеством дефектов. Однако в KGSM кристаллическая решетка значительно искажается из-за октаэдров $[SiF_6]$ и при $x = 0.2$ отчетливо видны темные пятна, а при $x = 0.3$ локальное искажение видно отчетливо. Измеренные изменения межплоскостных расстояний d хорошо согласуются с уточнением Ритвельда.

Эти изменения могут стабилизировать фазу $R\bar{6}3mc$, а также изменить кристаллическое поле вокруг иона Mn^{4+} , то есть повлиять на люминесцентные

свойства, термическую устойчивость, влагостойкость синтезированного люминофора по сравнению с исходной матрицей (без Si^{4+}).

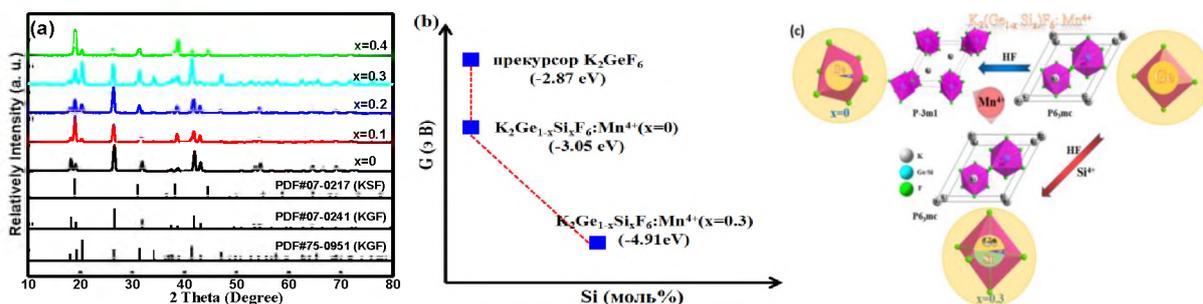


Рисунок 10 - Рентгенограммы KGSFM ($x = 0-0.4$) (a), результаты расчета свободной энергии Гиббса (ab-initio) (b), эволюция кристаллической структуры и модель элементарной ячейки $P6_3mc$ KGSFM (c).

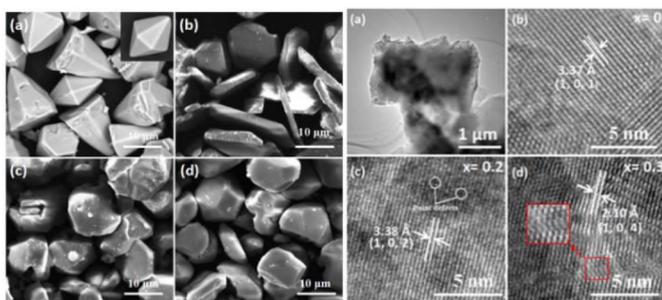


Рисунок 11 - СЭМ-изображения прекурсоров (a) и KGSFM при $x = 0$ (b), 0.2 (c), 0.3 (d).

Рисунок 12 - ПЭМВР-изображения образца (a), ПЭМВР-изображение KGSFM ($x = 0$) (b), атомные плоскости в области изображения KGSFM ($x = 0.2$) (c), атомные плоскости (101) при $x = 0.3$ (на выделенной области видно явное искажение решетки) (d).

Фотолюминесценция. Спектры ФЛ и ВФЛ в KGSFM показаны на рисунках 13а и 13b. Контролируемый при 634 нм спектр возбуждения ФЛВ состоит из двух полос, соответствующих переходам ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ Mn^{4+} . В узкополосных спектрах ФЛ преобладает запрещенный по спину ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ переход Mn^{4+} , связанный с $[\text{MnF}_6]^{2-}$ вибранными модами. Полосы 602,2, 611,2, 615,6, 633,2, 637,2 и 650,0 нм обусловлены антистоксовыми ν_3, ν_4, ν_6 и стоксовыми ν_6, ν_4, ν_3 вибранными модами.

Сильная бесфонная полоса (ZPL) наблюдается при 623,8 нм (1,988 эВ), когда содержание Si в KGSFM $x > 0,1$. Анализ показывает, это связано с тем, что замещение Ge^{4+} ионами Si^{4+} приводит к образованию фазы KSFМ симметрии $Fm\bar{3}m$. Искажение симметрии вызывает инверсионную симметрию кластеров MnF_6^{2-} и приводит к появлению ZPL. То есть, когда количество Si^{4+} увеличивается, степень искажения октаэдрических кластеров $[\text{MnF}_6]$ растет и это увеличивает интенсивность ZPL. Соотношение интенсивностей полос люминесценции ZPL (623,8 нм) и ν_6 (634 нм) обозначается как $I_R = ZPL/\nu_6$ и может

служить параметром для анализа поведения (искажения) решетки вокруг ионов Mn^{4+} . Из вставки на рисунке 13с видно, что I_R увеличивается с ростом x и достигает максимального значения при $x = 0.3$, а затем уменьшается.

Интенсивность «красной» ФЛ фосфора определяется концентрацией Mn^{4+} . Установлено, что в образцах KGSFM ($x = 0,3$) с увеличением концентраций Mn^{4+} (y) интенсивность постепенно увеличивается и достигает максимума при $y = 9,2\%$, а затем уменьшается из-за концентрационного тушения, когда существенно уменьшается расстояние между активаторами в решетке. Расчеты показали, что диполь-дипольное (d-d) взаимодействие является основным механизмом взаимодействия между ионами Mn^{4+} при концентрационном тушении.

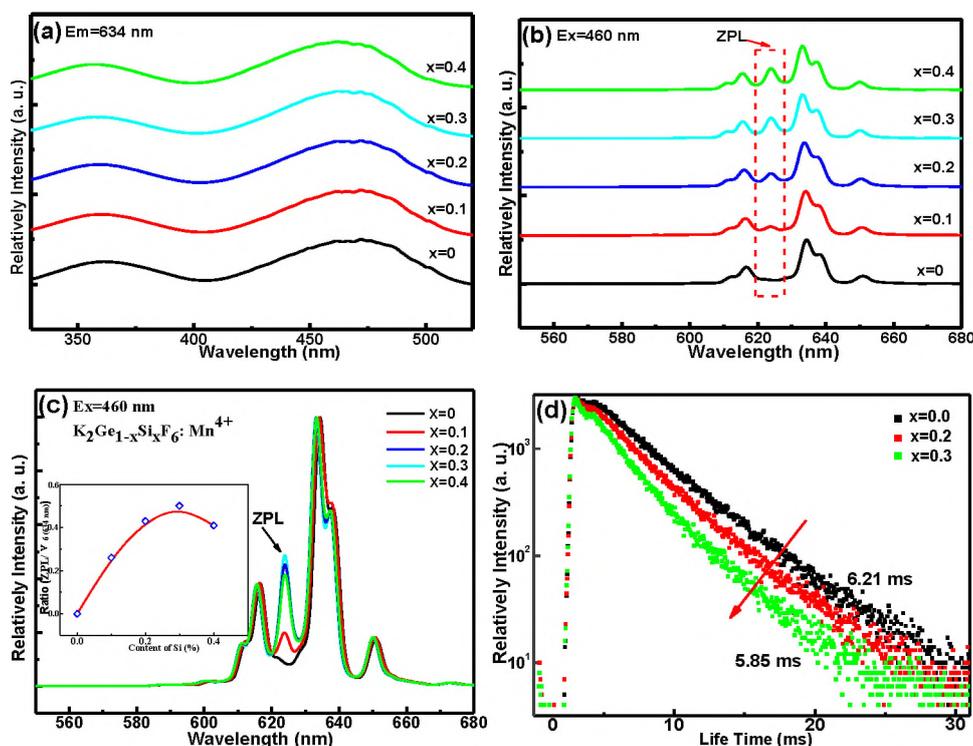


Рисунок 13. Спектры ВФЛ (мониторинг при $\lambda_{em} = 634$ нм) при комнатной температуре (а), спектры ФЛ, возбуждаемые при $\lambda_{ex} = 460$ нм (б), нормированные спектры излучения (на вставке - соотношение интенсивности ZPL/ ν_6 (634 нм) (с), кинетики затухания люминесценции Mn^{4+} при комнатной температуре в KGSFM при $x = 0, 0.2, 0.3$ (д).

Кинетика затухания свечения Mn^{4+} (рисунок 13д) описывается экспонентой:

$$I(t) = I_0 + Ae^{(-t/\tau)},$$

где $I(t)$ - интенсивность люминесценции в момент времени t , I_0 - начальная интенсивность, A - постоянная, τ – характеристическое время жизни возбужденного состояния центра свечения (постоянная затухания). Как оказалось, τ уменьшается с увеличением содержания Si от 6.21 до 5.85 мс при увеличении x от 0 до 0.3. Это говорит о том, что скорость перехода из возбужденного в основное состояние увеличивается с понижением симметрии центра свечения.

Тушение люминесценции. Влияние температуры на интенсивности ФЛ KGFSM на интервале 298 - 523 К при возбуждении в области 460 нм показано на рисунке 14а, в. Видно, что интенсивность даже увеличивается при нагреве до 150 °С (423 К) и это увеличение больше при высоких концентрациях Mn^{4+} . После 473 К интенсивность ФЛ уменьшается с ростом x из-за увеличения вероятности безызлучательных переходов.

Влагостойкость люминофоров, легированных Mn^{4+} , является важным фактором их оценки. Современные люминофоры показывают низкую влагостойкость. При погружении в воду цвет KGFSM быстро становится коричневыми, а затем черным (рисунок 14с), из-за того, что компоненты свободных ионов $[MnF_6]^{2-}$ гидролизуются с образованием комплексов MnO_2 или Mn^{3+} . Цвет синтезированного KGFSM изменяется незначительно, а интегрированная интенсивность ФЛ сохраняет 78% от исходного значения после 168 часового погружения в воду. Эти результаты подтверждают высокие влагозащитные свойства люминофора KGFSM благодаря снижению растворимости в воде и ингибированию гидролиза свободных ионов $[MnF_6]^{2-}$, вызванных увеличением энергии связи Mn-F.

Синтезированные красные люминофоры KGFSM были использованы для изготовления светодиодов с коммерческим чипом ИАГ: Ce^{3+} и InGaN LED (455 нм). Характеристики светодиодов приведены в таблице 1. Эти результаты показывают, что KGFSM может быть использован в качестве многообещающего красного люминофора для высокоэффективных СД.

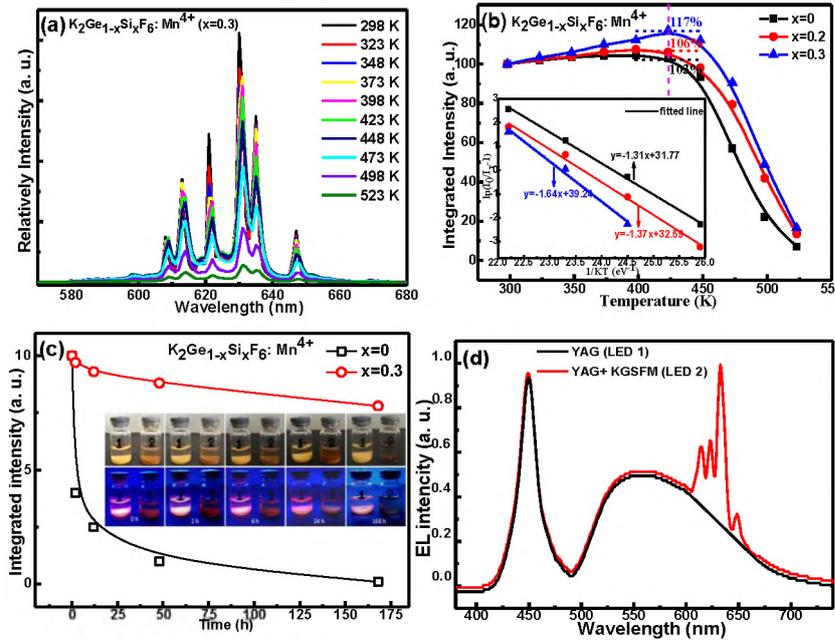


Рисунок 14 – Спектры ФЛ KGSFM ($x = 0.3$) и интегрированная интенсивность эмиссии KGSFM ($x = 0, 0.2, 0.3$) при разных температурах (а, б); относительная интегральная интенсивность излучения и изображения (при естественном и голубом свете) KGSFM ($x = 0, 0.3$) (с); спектры электролюминесценции изготовленных СД (d).

Таблица 1 - Фотоэлектрические характеристики светодиодов

	LED 1	LED2
Phosphor	ИАГ	ИАГ+KGSFM
CCT (K)	5346	3810
Ra	74.5	92
R9	15	91
x	0.331	0.431
y	0.326	0.418
Efficacy (lm/W)	110.50	103.80

Выводы:

1. Методом твердофазных реакций синтезирована серия перестраиваемых по спектру излучения гранатов ИАГ: Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} и изучено влияние ионов Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} при их совместном легировании на кристаллическую структуру, координацию центра свечения (Mn^{2+}), закономерности фотолуминесценции, термо- и влагостойкость свечения люминофоров.. Установлена структура твердого раствора и центров свечения при различном содержании примесей. Ионы Mn^{2+} занимают додекаэдрическое положение Y^{3+} в решетке YAG, а часть октаэдрическую позицию Al^{3+} . После легирования ионов в матрицу YAG благодаря передаче энергии от Ce^{3+} к Mn^{2+} синтезированные люминофоры могут эффективно возбуждаться синим светом и излучать красный свет. Показано, что перестройка кристаллической структуры ИАГ: Ce^{3+}

после введения пар Mn-Si не приводит к появлению примесной фазы, а повышает интенсивность люминесценции ионов Mn^{2+} и эксплуатационные характеристики люминофоров

2. Изучены основные процессы, приводящие к повышению эффективности заселения возбужденного состояния ионов Mn^{2+} в гранатовых люминофорах. Показано, что основную роль в заселении и формировании спектра излучения играют процессы передачи энергии от ионов Ce^{3+} к ионам Mn^{2+} , эффективность которых зависит от концентрации Mn^{2+} . Благодаря этому синтезированные люминофоры могут эффективно возбуждаться синим светом (460 нм) и при изменении содержания пар Mn-Si излучать свет различных оттенков: от зеленого до оранжево-красного. Определены оптимальные концентрации Ce^{3+} , Mn^{2+} , Si^{4+} , обеспечивающие максимальные параметры и характеристики синтезированных люминофоров.

3. Синтезирована серия перестраиваемых по спектру излучения люминофоров ЛюАГ: $Ce^{3+}, Mn^{2+}, Si^{4+}$. Изменения различных характеристик люминесценции основаны на эффекте структурной вариации, сопровождающейся заменой более крупной пары $(LuAl)^{6+}$ на $(MnSi)^{6+}$. Поэтому, с помощью изменения содержания пар Mn-Si и последующем изменении структуры люминофора люминесценция может быть изменена с зеленого на оранжево-красный для применений в общем освещении.

4. Методом соосаждения успешно синтезирована серия твердых растворов KGSFM. Показано, что замещение части ионов Ge^{4+} ионами Si^{4+} приводит к стабилизации гексагональной фазы $R63mc$ в $K_2(Ge_{1-x}Si_x)F_6:Mn^{4+}$, существенно повышает термо- и водостойкость синтезированного люминофора и квантовую эффективность люминесценции. Установлена микроструктура искажений кристаллической решетки при введении Si^{4+} и сделан анализ причин, их вызывающих, а также механизмы влияния этих изменений на эксплуатационные параметры и характеристики люминофоров. Установлены оптимальные концентрации активаторов и соактиваторов, при которых обеспечиваются максимальные характеристики люминофора.

5. Параметры и характеристики фотолюминесценции синтезированных люминофоров, их стабильность и возможность управлять цветовыми характеристиками говорит о возможности их применения в качестве эффективных люминофора для изготовления светодиодов различной цветности, в том числе с высоким индексом цветопередачи.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в издания из базы данных web of science

1. Lang, T. C. Luminescence properties of $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ red phosphors for high colour-rendering white LED applications synthesized via a simple exothermic reduction reaction / T. C. Lang, T. Han, L. L. Peng, M. J. Tu // *Materials Chemistry Frontiers*. -2017. -Vol. 1. -P. 928-932.
2. Lang, T. C. Improved phase stability of the metastable $\text{K}_2\text{GeF}_6:\text{Mn}^{4+}$ phosphors with high thermal stability and water-proof property by cation substitution / T. C. Lang, T. Han, S. Q. Fang, J. Y. Wang, S. X. Cao, L. L. Peng, B. T. Liu, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // *Chemical Engineering Journal*. -2020. -Vol. 380. -P. 122429.
3. Lang, T. C. Synthesis of a novel red phosphor $\text{K}_{2x}\text{Ba}_{1-x}\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ and its enhanced luminescence performance, thermal stability and waterproofness / S. Q. Fang, T. Han, T. Lang, Y. Zhong, B. Liu, S. Cao, L. Peng, A. N. Yakovlev, V. I. Korepanov // *Journal of Alloys and Compounds*. -2019. -Vol. 808. -P. 151697.
4. Lang T. C. Color-tunable photoluminescence and energy transfer of $(\text{Tb}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solutions for white light emitting diodes / T. C. Lang, T. Han, C. Zhao, S. X. Cao, S. Q. Fang, S. Li, L. Zhao, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // *RSC Advances*. -2018. -Vol. 8. -P. 36056 - 36062.
5. Lang, T. C. Luminescence properties of color tunable new garnet structure $(\text{Lu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{Al}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ solid solution phosphors / T. C. Lang, T. Han, C. Zhao, S. Fang, L. Zhao, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // *Journal of Luminescence*. -2019. -Vol. 207. - P. 98 - 104.
6. Lang, T. C. Phase transformation of K_2GeF_6 polymorph for phosphors driven by the simple precipitation-dissolution equilibrium and ion exchange / Lang, T. C, T. Han,

- S. Fang, M. Wang, D. Yang, J. Wang, S. Cao, L. Peng, B. Liu, M. Cai, Yang Zhong, V. I. Korepanov, A. N. Yakovlev // *Inorganic Chemistry*. - 2020. - Vol. 59. - P. 8298 - 8307.
7. Lang T. C. A novel efficient single phase dual-emission phosphor with high resemblance to photosynthesis spectrum / S. Q. Fang, T. C. Lang, T. Han, M. Cai, S. Cao, L. Peng, B. Liu, Y. Zhong, A. N. Yakovlev, V. I. Korepanov // *Journal of Materials Chemistry C*. - 2020. -Vol. 8. -P. 6245
 8. Lang T. C. Zero-thermal-quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in $LaAlO_3$ perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps / S. Q. Fang, T. C. Lang, T. Han, J. Wang, J. Yang, S. Cao, L. Peng, B. Liu, A. N. Yakovlev, V. I. Korepanov // *Chemical Engineering journal*. - 2020. -Vol. 389. -P. 124297.
 9. Lang T. C. Spectral broadening of a single Ce^{3+} -doped garnet by chemical unit cosubstitution for near ultraviolet LED / T. Han, T. C. Lang, Y. Zhong, S. Cao, L. Peng, A. Yakovlev, E. Polissadova // *Optical Materials Express*. - 2018. - Vol. 8. -P. 3761-3769.
 10. Lang, T. C. Enhancing structural rigidity via a strategy involving protons for creating water-resistant Mn^{4+} -doped fluoride phosphors / T. C. Lang, J. Y. Wang, T. Han, M. S. Cai, S. Q. Fang, Y. Zhong, L. L. Peng, S. X. Cao, B. T. Liu, E. Polissadova, V. Korepanov, A. Yakovlev // *Inorganic Chemistry*. -2021, -Vol. 60. -P. 1832 - 1838.