

Люминесцентный криотермометр на основе кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ © К.Н. Болдырев¹, М. Диаб^{1,2}, Н.М. Хайдуков³, М.Н. Попова¹¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия² Московский физико-технический институт (Государственный университет),
141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: kn.boldyrev@gmail.com

Поступила в редакцию 17.10.2023 г.

В окончательной редакции 17.10.2023 г.

Принята к публикации 26.10.2023 г.

Зарегистрированы спектры люминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%) в спектральных областях межмультиплетных переходов ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (область около $1.5 \mu m$, попадающая в окно прозрачности стандартного оптического волокна) и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (область около $0.98 \mu m$) с высоким спектральным разрешением при различных температурах. Предложены пары спектральных линий для реализации болдмановского люминесцентного ратиометрического криотермометра в диапазонах температур около 20, 40 и 60 К с относительной чувствительностью от 8 до $3\% K^{-1}$. Показано, что измерение полуширины линии люминесценции с длиной волны $1.538 \mu m$ (6500 cm^{-1}) дает простой и надежный способ регистрации температуры в диапазоне от 20 до 90 К с относительной чувствительностью от 3 до $2\% K^{-1}$.

Ключевые слова: люминесцентная криотермометрия, кристалл $K_2YF_5:Er^{3+}$, фурье-спектроскопия высокого разрешения.

DOI: 10.61011/OS.2023.10.56884.5735-23

Введение

Люминесцентная термометрия обсуждается как интенсивно развивающийся инструмент для дистанционного измерения температур (см., например, недавние обзоры [1–3] и ссылки в них). Этот метод применяется в таких областях, как химические реакции, катализ, микрофлюидика, микро- и наноэлектроника, фотоника, биология и медицина. Используются зависимости различных характеристик люминесценции, а именно интенсивностей, положений и ширин полос, времен затухания, от температуры. Как источники люминесценции применяются алмазы с центрами окраски, квантовые точки в полупроводниках, органические и гибридные люминофоры, а также микро- и нанокристаллы неорганических соединений, содержащих оптически активные ионы переходных элементов. К настоящему времени хорошо освоен диапазон температур в пределах 100–800 К, в отдельных публикациях сообщалось о продвижении до 20 К [4]. В этом контексте надо отметить, что детектирование температур ниже 20 К является актуальным в аэрокосмических исследованиях, кристаллографических измерениях на синхротроне и для современных квантовых технологий.

В области низких температур мало меняются положения и ширины линий люминесценции, но могут существенно изменяться их относительные интенсивности за счет перераспределения населенностей близких по энергии уровней. Поэтому наиболее адекват-

ным методом для области низких температур является болдмановская ратиометрическая термометрия [5]. В этом случае выбираются уровни возбужденных состояний, разделенные по энергии интервалом $E_2 - E_1 = \Delta E$. Их равновесные населенности подчиняются распределению Больцмана $n_2(T)/n_1(T) = \exp(-\Delta E/kT)$. Измеряют относительные интенсивности линий люминесценции с выбранных уровней:

$$R(T) = \frac{I_2(T)}{I_1(T)} = \frac{W_2 n_2(T)}{W_1 n_1(T)} = K e^{(-\Delta E/kT)}. \quad (1)$$

Здесь $K = W_2/W_1$ — отношение вероятностей переходов, не зависящее от температуры (что, вообще говоря, не всегда выполняется, как и распределение Больцмана [5]). Соответственно абсолютная тепловая чувствительность

$$S_a(T) = \frac{dR(T)}{dT} \quad (2)$$

имеет максимум при $T_m = \Delta E/2k$. Для сравнения термометров, основанных на различных принципах, используется относительная тепловая чувствительность

$$S_r(T) = \frac{1}{R} \frac{dR(T)}{dT}. \quad (3)$$

В качестве болдмановских ратиометрических термометров наиболее привлекательны кристаллы, содержащие редкоземельные ионы, энергетический спектр которых состоит из множества узких штарковских уровней с

различными расстояниями между ними. Чем ниже измеряемые температуры (T_m), тем более близкие уровни, с которых регистрируются линии люминесценции, следует выбирать: $\Delta E \sim 2kT_m$ [5]. Очевидно, что чем меньше ΔE , тем более высокое спектральное разрешение требуется для регистрации спектров.

В настоящей работе исследована применимость кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ в качестве люминесцентного ратиометрического криотермометра. Необходимо отметить, что кристаллы фторидов, легированные редкоземельными ионами, характеризуются узкими линиями поглощения и люминесценции, что позволяет разрешать переходы с близких уровней, а также значительной плотностью фононных состояний на низких частотах, что благоприятно для установления болъцмановского распределения населенностей при низких температурах. Кристаллы фторида K_2YF_5 , содержащие редкоземельные ионы, известны как эффективные стоковсы и антистоксовы люминофоры, конверторы световых частот, материалы для лазеров и термолюминесцентных дозиметров [6–14]. Выбор иона Er^{3+} обусловлен тем, что этот ион интенсивно люминесцирует в области окна прозрачности волоконных линий связи ($1.5 \mu m$).

Детали эксперимента

Методика приготовления кристаллических образцов

Монокристаллы орторомбического фторида K_2YF_5 , содержащие ионы Er^{3+} , были получены в гидротермальных условиях. Для гидротермальных экспериментов использовали автоклавы, футерованные медными вкладышами, объемом около 40 cm^3 , которые разделялись перфорированными диафрагмами на нижнюю зону растворения и верхнюю зону кристаллизации. Кристаллы были синтезированы методом прямого температурного градиента в результате реакции водных растворов, содержащих $40 \text{ mol.}\% \text{ KF}$, со смесью оксидов $0.995Y_2O_3$ и $0.005Er_2O_3$ при температуре около 750 K , градиенте температуры по корпусу реактора около 3 K cm^{-1} и давлении около 100 MPa . Чистота использованных оксидов была не хуже, чем 99.99% . В этих условиях в зоне кристаллизации автоклава в течение 200 h были синтезированы спонтанно зародившиеся кристаллы размером до 0.5 cm^3 . Полученные кристаллы были прозрачными и имели бледно-розовый цвет [15].

Мелкие кристаллы измельчали в порошок для рентгенофазового анализа, а из объемных кристаллов изготавливали пластины для спектроскопических исследований. Структурно-фазовый состав полученных образцов изучали на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с монохроматическим CuK_α -излучением. Анализ рентгенограмм синтезированных образцов проводили с помощью пакета программ EVA (Bruker) с использованием базы данных дифракционных

стандартов ICDD PDF-2. Все дифракционные рефлексы, выявленные от образцов, индицируются в ромбической системе с параметрами решетки $a = 10.819 \text{ \AA}$, $b = 6.612 \text{ \AA}$, $c = 7.247 \text{ \AA}$. Также рефлексы полностью соответствуют положениям пиков из стандартной карты для K_2YF_5 (JCPDS 01-072-2387). Другими словами, рентгенодифракционный анализ подтвердил принадлежность решетки синтезированных кристаллов к ромбической пространственной группе $Pnam$ структурного типа K_2YF_5 [16]. Тот факт, что фториды K_2YF_5 и K_2ErF_5 являются изоструктурными соединениями, а ионные радиусы ионов Y^{3+} и Er^{3+} имеют близкие значения, а именно 0.96 \AA и 0.945 \AA , позволяет предположить, что концентрации ионов Er^{3+} в кристаллах K_2YF_5 соответствуют мольному отношению Y_2O_3/Er_2O_3 для исходной смеси, используемой для синтеза кристаллов $K_2Y_{0.995}Er_{0.005}F_5$, или, по крайней мере, эти величины близки по значению.

Люминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ ($0.5 \text{ at.}\%$) при различных температурах регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с разрешением до 0.01 cm^{-1} в спектральных диапазонах переходов с уровней штарковских мультиплетов $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ на уровне основного мультиплета $^4I_{15/2}$ (около $10\,200$ и $6\,500 \text{ cm}^{-1}$ соответственно или 0.98 и $1.54 \mu m$ в длинах волн). Для этого использовались люминесцентная приставка авторской конструкции, CaF_2 в качестве светоделителя интерферометра, приемник InGaAs с высоким коэффициентом усиления для регистрации спектра. Кристалл охлаждался в криостате замкнутого гелиевого цикла Sumitomo SRP096 ($3.5 \rightarrow 90 \text{ K}$) с шагом 1 K . Для возбуждения люминесценции использовался многомодовый диодный лазер мощностью 100 mW с длиной волны 809.4 nm и шириной спектра 3.2 nm . При этом возбуждение осуществлялось в нижний штарковский уровень мультиплета $^4I_{9/2}$ иона Er^{3+} [17]. Пятно фокусировки составляло 1 mm в диаметре. Для уменьшения тепловой нагрузки на образец были приняты дополнительные меры, такие как использование фильтров для ослабления возбуждающего излучения, установка двойного полированного холодного экрана с малыми отверстиями для входа и выхода излучения. Помимо приклейки образца серебряной пастой к медному пальцу криостата, образец дополнительно плотно оборачивался металлическим индием. Температура измерялась с помощью калиброванного диодного термодатчика LakeShore DT-670, установленного в непосредственной близости к образцу, управлялась и регистрировалась температурным PID контроллером LakeShore Model 335. Температурный контроль обеспечивался с точностью $\pm 0.05 \text{ K}$. Анализ спектров, зарегистрированных с разрешением 0.01 cm^{-1} , показал, что разрешения 0.1 cm^{-1} достаточно, чтобы спектр не искажался.

Таблица 1. Энергии E штарковских уровней иона Er^{3+} в кристалле $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%), полученные из анализа спектров люминесценции при температурах 4 и 80 К

$2s+1L_J$	N_0	E, cm^{-1} [17]	E, cm^{-1} $T = 4$ К Эта работа	E, cm^{-1} $T = 80$ К Эта работа
$^4I_{15/2}$	0	0	0	0
	1	34	34.8	34.3
	2	35	—	—
	3	37	—	—
	4	74	73.0	72.6
	5	111	111.0	110.1
	6	280	283.0	283.7
	7	502	500.6	500.1
$^4I_{13/2}$	A	6534	6534.5	6534.2
	B	6565	6565.8	6565.5
	C	6601	6601.4	6601.3
	D	6696	6695.0	6696.2
	E	6730	6729.6	6729.2
	F	6762	6762.0	6762.3
	G	6872	6871.2	6872.0
	$^4I_{11/2}$	A	10233	10232.9
B		10260	10260.3	10260.1
C		10302	10302.3	10301.8
D		10317	10317.3	10316.6
E		10340	10340.3	10340.4
F		10397	10396.2	10396.7

Результаты и обсуждение

Штарковские уровни иона Er^{3+} в кристалле $K_2YF_5:Er^{3+}$: Мультиплеты $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$

Информация о штарковской структуре уровней иона Er^{3+} в кристалле K_2YF_5 приведена в работе [17] на основании исследования спектров поглощения и люминесценции серии твердых растворов $K_2Y_{1-x}Er_xF_5$ ($0 < x \leq 1.0$). Эти данные приведены в первом столбце табл. 1. Однако в [17] не было указано, к какой концентрации эрбия и какой температуре они относятся. На основании анализа спектров люминесценции высокого разрешения кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%) при различных температурах (они представлены на рисунках в нижеследующих разделах) мы идентифицировали спектральные линии и определили энергии штарковских уровней в мультиплетах $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ иона Er^{3+}

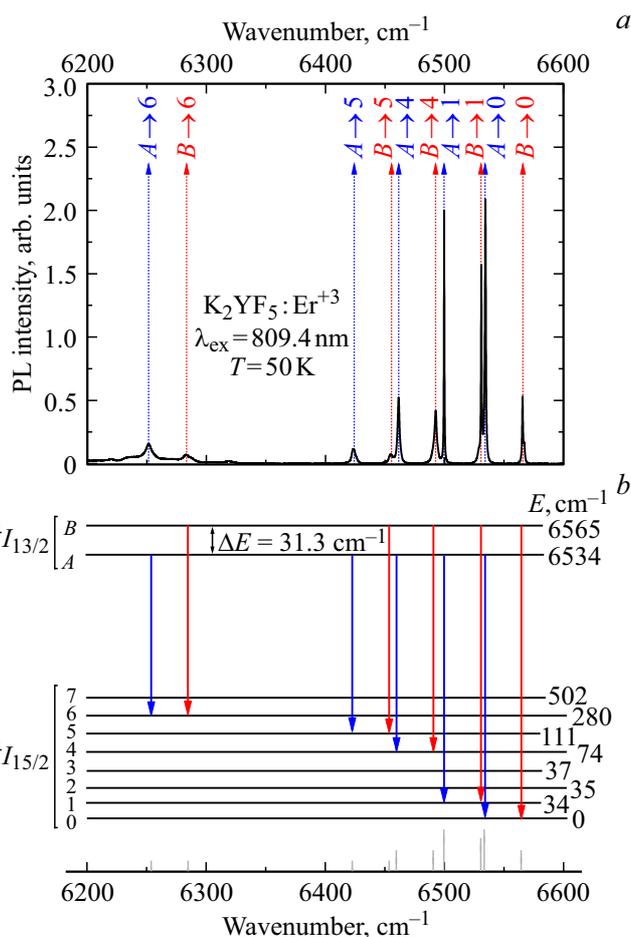


Рис. 1. (a) Спектр фотолюминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%) в области перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} при температуре 50 К, $\lambda_{ex} = 809.4$ nm; (b) схема уровней, поясняющая идентификацию линий люминесценции.

в кристалле $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%) при температурах 4 и 80 К (табл. 1). Наши данные хорошо согласуются с данными работы [17], за исключением того, что нам не удалось обнаружить уровни с энергиями 35 и 37 cm^{-1} .

Фотолюминесценция в области перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

На рис. 1, a показан спектр фотолюминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5 at.%) при температуре 50 К в области перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} при возбуждении диодным лазером с длиной волны 809.4 nm. Схема уровней на рис. 1, b поясняет идентификацию линий спектра. При температуре 50 К заселен уровень B, отделенный щелью $\Delta E = 31.3 cm^{-1}$ от нижайшего в мультиплете $^4I_{13/2}$ уровня A, и в спектре люминесценции видны линии, соответствующие переходам с этого уровня (рис. 1, a). Следующий уровень C отстоит от уровня A уже на 67 cm^{-1} (табл. 1) и заселен так слабо, что переходы с него не видны. Если измерять относительные интенсивности линий люминес-

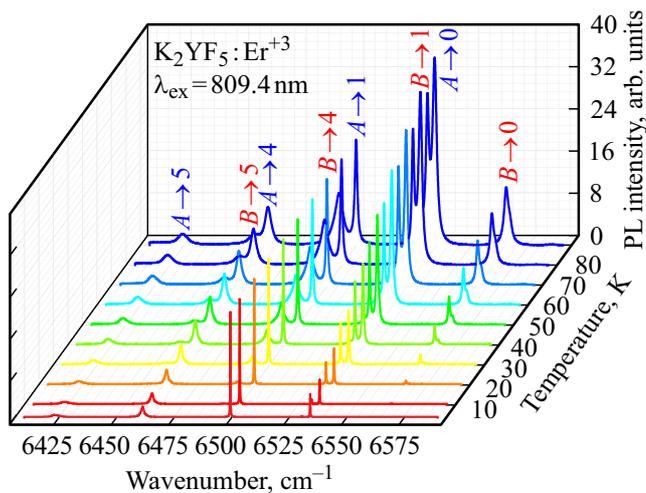


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ (0.5 at.%) в области перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в температурном диапазоне 3.5 → 90 К. $\lambda_{\text{ex}} = 809.4$ нм.

ценции с уровнями B и A с расстоянием между ними $\Delta E = 31.3 \text{ cm}^{-1}$, можно получить термометр для температур около $T_m = 22.5 \text{ K}$ (при $T_m = \Delta E/2k$ абсолютная чувствительность максимальна).

Рисунок 2 наглядно показывает эволюцию высокочастотной части спектра с температурой. При понижении температуры линии люминесценции заметно сужаются; населенность уровня B падает, а уровня A — растет, и как результат уменьшается отношение интенсивностей линий, начинающихся с уровней B и A . Уменьшение общей интенсивности спектра люминесценции при понижении температуры связано с выходом из резонанса с лазерной модой из-за сужения и сдвига штарковского уровня иона Er^{3+} , в который осуществляется возбуждение.

На рис. 3, *a* приведена температурная зависимость отношения $R(T)$ интегральных интенсивностей линий 6455 cm^{-1} [переход $B({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] и 6424 cm^{-1} [переход $A({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$]. Видно, что эта зависимость повторяет больцмановское распределение населенностей уровней B и A , разделенных интервалом 31.3 cm^{-1} . Рисунок 3, *b* иллюстрирует абсолютную и относительную чувствительности в зависимости от температуры. Максимальная абсолютная чувствительность достигается при $T_m = 22.5 \text{ K}$, относительная чувствительность при этой температуре $8\% \text{ K}^{-1}$. Если точность измерения $R(T)$ около 1% (как в наших экспериментах), оценка разрешаемого температурного интервала дает $\delta T \approx 0.12 \text{ K}$.

Следует отметить, что для пар линий люминесценции, начинающихся с уровней B и A , на уровнях 0, 1, 4, температурная зависимость отношения интенсивностей отклоняется от больцмановской зависимости, что, по видимому, связано с резонансным поглощением: населенность уровней 0, 1, 4 меняется с температурой,

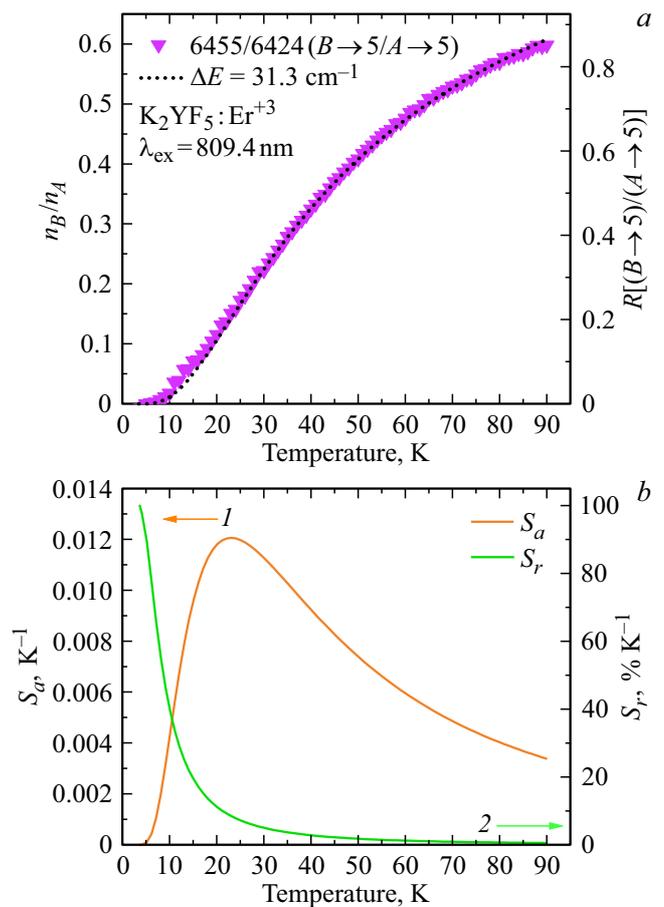


Рис. 3. Температурные зависимости (а) отношения $R[(B \rightarrow 5)/(A \rightarrow 5)]$ интегральных интенсивностей линий люминесценции 6455 cm^{-1} [переход $B({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] и 6424 cm^{-1} [переход $A({}^4I_{13/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] (символы), и отношения населенностей n_B/n_A уровней B и A , разделенных интервалом 31.3 cm^{-1} , в предположении больцмановского распределения (пунктирная линия); (б) абсолютной S_a (оранжевая кривая 1) и относительной S_r (зеленая кривая 2) чувствительностей.

в то время как уровень 5 практически не заселен вплоть до 90 К.

Рисунок 3 показывает, что относительная интенсивность люминесценции с уровнями, разделенных интервалом около 30 cm^{-1} , создает перспективу для разработки термометра с подходящими характеристиками для области температур вблизи 20 К. Расширить температурный диапазон можно, измеряя полуширину линии люминесценции. На рис. 4 приведена температурная зависимость полуширины (полная ширина на уровне половины высоты) линии 6500 cm^{-1} [переход $A({}^4I_{13/2}) \rightarrow 1({}^4I_{15/2})$]. Абсолютная чувствительность растет с ростом температуры, тогда как относительная чувствительность имеет максимум около $3\% \text{ K}^{-1}$ при 30 К и падает до $2\% \text{ K}^{-1}$ при 90 К.

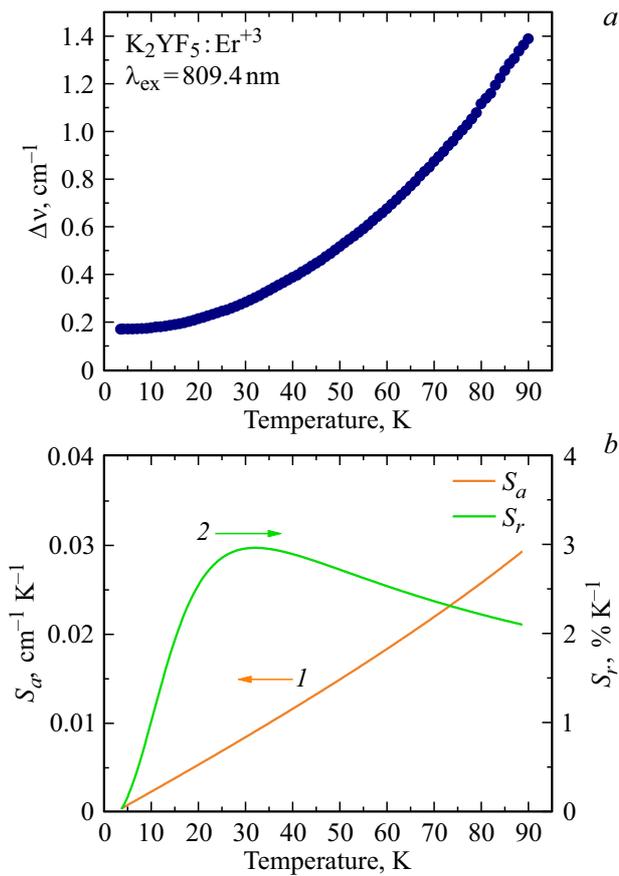


Рис. 4. Температурные зависимости (а) полуширины $\Delta\nu$ линии люминесценции 6500 cm^{-1} [переход $A(^4I_{13/2}) \rightarrow 1(^4I_{15/2})$]; (б) абсолютной S_a (оранжевая кривая 1) и относительной S_r (зеленая кривая 2) чувствительностей.

Фотолюминесценция в области перехода

$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

Спектры фотолюминесценции в области перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ показаны на рис. 5 и 6 вместе с соответствующей схемой уровней (рис. 5, б). Люминесценция в этой области более слабая, чем на переходе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Расстояние по энергии между двумя нижайшими уровнями А и В мультиплета $^4I_{11/2}$ $\Delta E = 27\text{ cm}^{-1}$, что близко к рассмотренному выше случаю $\Delta E = 31.3\text{ cm}^{-1}$. Уровень D отстоит от нижайшего уровня А на 84 cm^{-1} : пара линий $10\,206\text{ cm}^{-1}$ [переход $D(^4I_{11/2}) \rightarrow 5(^4I_{15/2})$] и $10\,122\text{ cm}^{-1}$ [переход $A(^4I_{11/2}) \rightarrow 5(^4I_{15/2})$] может быть выбрана для люминесцентной термометрии в области около 60 К. На рис. 7, а приведены температурные зависимости отношений интегральных интенсивностей этих линий в сравнении с отношением бoльцмановских населенностей уровней D и А. Для области температур около 40 К подходят уровни D и В с расстоянием между ними 57 cm^{-1} (рис. 7, б).

Характеристики люминесцентных термометров на основе $K_2YF_5:Er^{3+}$ сведены в табл. 2.

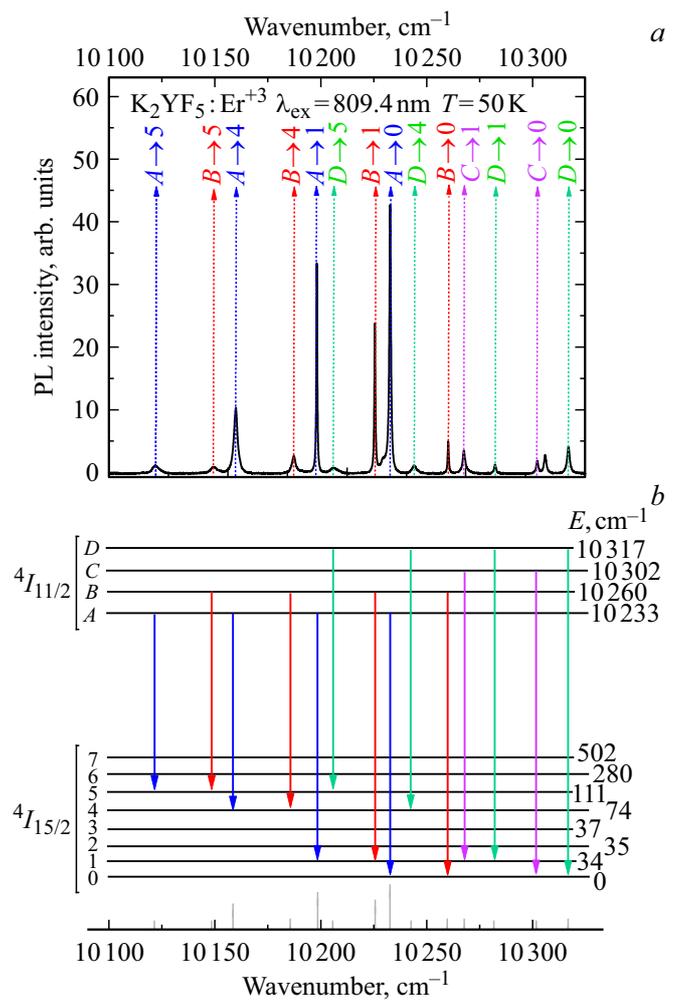


Рис. 5. (а) Спектр фотолюминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ (0.5%) в области перехода $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} при температуре 50 К, $\lambda_{ex} = 809.4\text{ nm}$; (б) схема уровней, поясняющая идентификацию линий.

Таблица 2. Термометрические характеристики люминесцентных термометров на основе $K_2YF_5:Er^{3+}$

Оптический параметр	$\lambda, \mu\text{m}$	T_m, K	$S_r(T_m), \% \text{K}^{-1}$	$\delta T, \text{K}$
$R [6454\text{ cm}^{-1}/6422\text{ cm}^{-1}]$	1.557	22.4	8.0	0.12
$\Delta\nu$ линии 6500 cm^{-1}		35	3.0	0.5
		90	2.0	0.17
$R [10206\text{ cm}^{-1}/10149\text{ cm}^{-1}]$	0.985	41.0	5.0	0.8
$R [10206\text{ cm}^{-1}/10122\text{ cm}^{-1}]$	0.985	60.4	3.2	0.6

Заключение

Выполнено исследование применимости спектров люминесценции кристалла $K_2YF_5:Er^{3+}$ для дистанционного измерения низких температур. Регистрировались спектры люминесценции кристалла

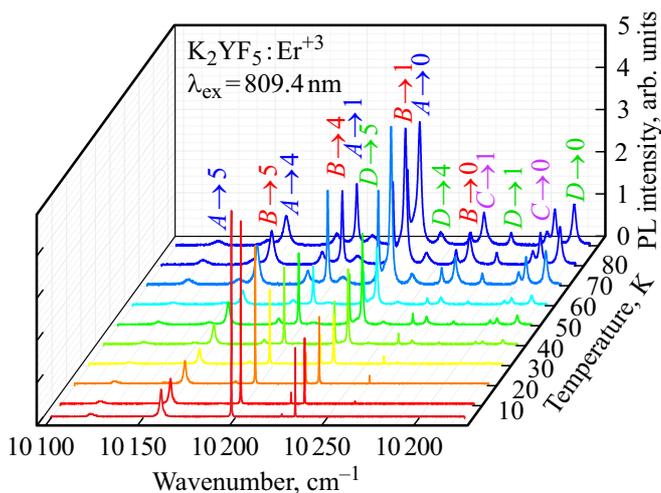


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ (0.5%) в области перехода ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионе Er^{3+} в температурном диапазоне 3.5 → 90 К. $\lambda_{\text{ex}} = 809.4$ nm.

$\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ (0.5 at.%) при различных температурах и возбуждении излучением диодного лазера с длиной волны 809.4 nm и шириной спектра 3.2 nm. Температура кристалла контролируемо изменялась от 3.5 до 90 К. Исследовались инфракрасные спектры в области межмультиплетных переходов ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (длины волн около 1.5 μm) и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (0.98 μm) с высоким спектральным разрешением. Излучение с длинами волн около 1.5 μm попадает в окно прозрачности оптических волокон, что особенно ценно для целей дистанционного зондирования.

Уточнена схема штарковских уровней иона Er^{3+} в мультиплетях ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{11/2}$. Наши данные в основном согласуются с данными работы [16], однако из уровней основного мультиплетя с энергиями 34, 35 и 37 cm^{-1} мы зарегистрировали только уровень 34 cm^{-1} .

Мы показали, что для реализации болцмановского люминесцентного радиометрического криотермометра подходят пары спектральных линий 6454–6422 cm^{-1} , 10 206–10 149 cm^{-1} и 10 206–10 122 cm^{-1} , соответствующих переходам с пар уровней, разделенных энергетическими интервалами соответственно 31.3, 57 и 84 cm^{-1} . Соответствующие температуры, при которых максимальна абсолютная чувствительность, составляют 22.4, 41 и 60 К, а относительные чувствительности при этих температурах — 8, 5 и 3.2% K^{-1} .

Самые узкие линии люминесценции наблюдаются для переходов между нижайшими штарковскими уровнями мультиплетов, наименее подверженными фоновой релаксации. Для исследуемого кристалла $\text{K}_2\text{YF}_5:\text{Er}^{3+}$ полуширина этих линий заметно меняется при изменении температуры в области температур выше ~ 20 К. В частности, для линии люминесценции с длиной волны 1.538 μm (6500 cm^{-1}) полуширина плавно увеличивается от 0.2 до 1.4 cm^{-1} в интервале температур от 20 до 90 К. Получаем люминесцентный криотермометр на

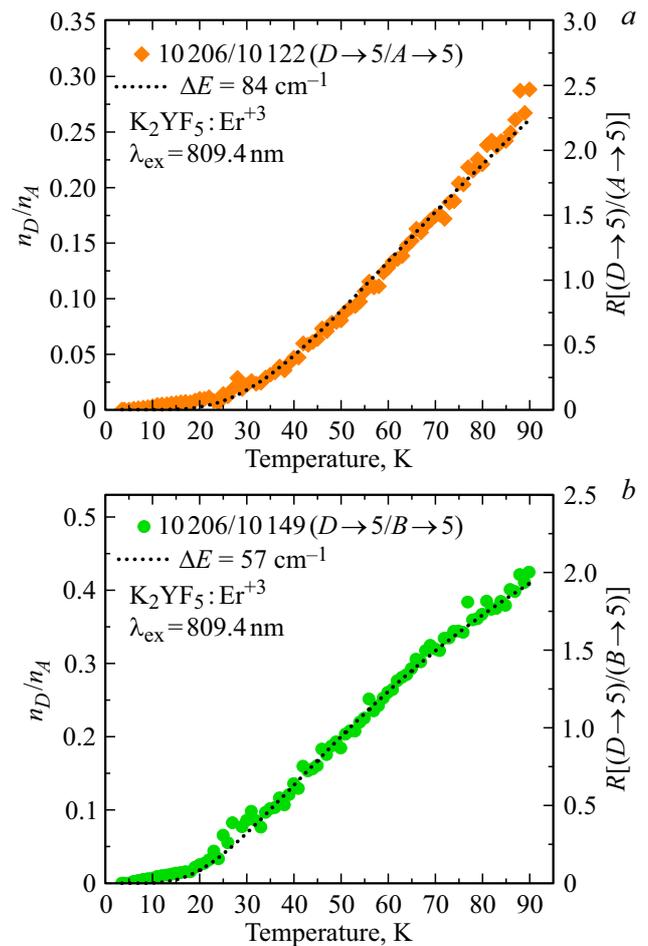


Рис. 7. Температурные зависимости отношений интегральных интенсивностей линий (a) 10 206 cm^{-1} [переход $D({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] и 10 122 cm^{-1} [переход $A({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$]; (b) 10 206 cm^{-1} [переход $D({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] и 10 149 cm^{-1} [переход $B({}^4I_{11/2}) \rightarrow 5({}^4I_{15/2})$] (символы), и населенности уровней (a) D и A , разделенных интервалом 84 cm^{-1} ; (b) B и A , разделенных интервалом 57 cm^{-1} в предположении болцмановского распределения (пунктирные линии).

эту область температур с мало меняющейся относительной чувствительностью (от 2 до 3% K^{-1}).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-12-00047). Измерения проводились на уникальной научной установке „Мультифункциональная широкодиапазонная спектроскопия высокого разрешения“ (УНУ МШСВР ИСАН [18]). Синтез кристаллов и их идентификация были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственных заданий Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова. Исследования про-

водились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Marciniak, K. Kniec, K. Elzbieciak-Piecka, K. Trejgis, J. Stefanska, M. Dramićanin. *Coordination Chem. Rev.*, **469**, 21467 (2022). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214671
- [2] M.D. Dramićanin. *J. Appl. Phys.*, **128**, 040902 (2020). DOI: 10.1063/5.0014825
- [3] C.D.S. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos. *Adv. Optical Mater.*, **2019**, 7, 1801239 (2019). DOI: 10.1002/adom.201801239
- [4] C.D.S. Brites, K. Fiaczyk, J.F.C.B. Ramalho, M. Sójka, L.D. Carlos, E. Zych. *Adv. Optical Mater.*, **2018**, 1701318 (2018). DOI: 10.1002/adom.201701318
- [5] M. Suta, A. Meijerink. *Adv. Theory Simul.*, **2020**, 3, 2000176 (2020). DOI: 10.1002/adts.202000176
- [6] V.N. Makhov, N.M. Khaidukov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **308**, 205–207 (1991). DOI: 10.1016/0168-9002(91)90627-3
- [7] Z. Kollia, E. Sarantopoulou, A.C. Cefalas, A.K. Naumov, V.V. Semashko, R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva. *Opt. Commun.*, **149**, 386–392 (1998). DOI: 10.1016/S0030-4018(97)00725-6
- [8] P.V. Do, V.P. Tuyen, V.X. Quang, N.T. Thanh, V.T.T. Ha, N.M. Khaidukov, Y.I. Lee, B.T. Huy. *J. Alloys Compd.*, **520**, 262–265 (2012). DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.037
- [9] T.J. Lee, L.Y. Luo, E.W.G. Diau, T.M. Chen, B.M. Cheng, C.Y. Tung. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 131121 (2006). DOI: 10.1063/1.2358193
- [10] J. Azorín-Nieto, M.N. Khaidukov, A. Sánchez-Rodríguez, J.C. Azorín-Vega. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **263**, 36–40 (2007). DOI: 10.1016/j.nimb.2007.04.082
- [11] D. Wang, M. Yin, S. Xia, V.N. Makhov, N.M. Khaidukov, J.C. Krupa. *J. Alloys Compd.*, **368**, 337–341 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.08.061
- [12] H.K. Hanh, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, V.X. Quang, N.T. Thanh, V.P. Tuyen. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **268**, 3344–3350 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2010.06.041
- [13] J. Azorín, A. Gallegos, T. Rivera, J.C. Azorín, N.M. Khaidukov. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **580**, 177–179 (2007). DOI: 10.1016/j.nima.2007.05.077
- [14] A. Kadari, R. Mostefa, J. Marcazzo, D. Kadri. *Radiat. Protect. Dosim.*, **167** (2015) 437–442. DOI: 10.1093/rpd/ncu364
- [15] J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, J.C. Ruiz-Morales, N.M. Khaidukov. *J. Alloys Compd.*, **575**, 263–267 (2013). DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.04.014
- [16] F. Loncke, D. Zverev, H. Vrielinck, N.M. Khaidukov, P. Matthys, F. Callens. *Phys. Rev. B*, **75**, 144427 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.144427
- [17] R.E. Peale, H. Weidner, F.G. Anderson, N.M. Khaidukov. *OSA Trends in Optics and Photonics Series Vol. 10 Advanced Solid State Lasers*. C.R. Pollock and W.R. Bosenberg (eds) (Optica Publishing Group, 1997). p. 462–466. DOI: 10.1364/ASSL.1997.SC14
- [18] <https://ckp-rf.ru/catalog/usu/508571/>