

УДК 666.227.8,666.11.01

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ ИОДИДА БАРИЯ, АКТИВИРОВАННОГО Eu^{2+}

Т. А. СОЛОМАХА¹⁾, Е. Е. ТРУСОВА²⁾, Е. В. ТРЕТЬЯК¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13А, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен оригинальный метод получения стеклокерамик на основе порошка иодида бария, активированного Eu^{2+} , исследованы их структурные и спектрально-люминесцентные свойства. По данным рентгенофазового анализа установлено, что стеклокерамики, содержащие $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и BaI_2 , формируются при использовании в процессе синтеза 50 мас. % исходного порошка иодида. Подтверждена принципиальная возможность применения стеклокерамик для предупреждения контакта порошка иодида с парами воды.

Ключевые слова: люминесценция; Eu^{2+} ; стеклокерамика; иодид бария.

Благодарность. Авторы выражают благодарность финансовой поддержке Белорусской государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (договор № 1.2.03).

PREPARATION AND STUDY OF THE LUMINESCENT GLASS-CERAMICS BASED ON BARIUM IODIDE ACTIVATED WITH Eu^{2+}

T. A. SALAMAKHA^a, E. E. TRUSOVA^b, Y. U. TRATSIAK^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State Technological University, 13A Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: T. A. Salamakha (solomakha.tanja@gmail.com)

In this paper an original method for obtaining glass-ceramics based on barium iodide powder activated with Eu^{2+} is proposed, their structural and spectral-luminescent properties are investigated. X-ray diffraction analysis has evidenced

Образец цитирования:

Соломаха ТА, Трусова ЕЕ, Третьяк ЕВ. Получение и исследование люминесцентных стеклокерамик на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} . Журнал Белорусского государственного университета. Химия. 2019;1:38–44.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-38-44>

For citation:

Salamakha TA, Trusova EE, Tratsiak YU. Preparation and study of the luminescent glass-ceramics based on barium iodide activated with Eu^{2+} . Journal of the Belarusian State University. Chemistry. 2019;1:38–44. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-38-44>

Авторы:

Татьяна Александровна Соломаха – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.
Екатерина Евгеньевна Трусова – кандидат технических наук; научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.
Евгений Владимирович Третьяк – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Tatsiana A. Salamakha, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.
solomakha.tanja@gmail.com
Ekaterina E. Trusova, PhD (engineering); researcher at the department of glass and ceramic technology, faculty of chemical technology and engineering.
trusovakaterina@mail.ru
Yauhen U. Tratsiak, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
slon.zhenya@gmail.com

that glass-ceramics containing $BaI_2 \cdot 2H_2O$ and BaI_2 are formed when 50 mas. % of the starting iodide powder is used in the synthesis process. The possibility of using glass-ceramics for preventing the contact of iodide powder with water vapor has been confirmed.

Key words: luminescence; Eu^{2+} ; glass-ceramics; barium iodide.

Acknowledgements. Authors gratefully acknowledge the financial support of the Belarusian State Program of Scientific Research «Photonics, opto- and microelectronics» (contract No. 1.2.03).

Введение

Светоизлучающие диоды белого цвета свечения (белые светодиоды) являются перспективными источниками света благодаря своей экологичности и меньшему потреблению энергии по сравнению с лампами накаливания и люминесцентными лампами. Также неоспоримые преимущества белых светодиодов – длительный срок службы, высокие светоотдача и яркость, термическая устойчивость, небольшой размер [1; 2]. Для получения белого светодиода могут быть применены два подхода: первый включает в себя комбинацию синего светодиода с люминофором желтого цвета свечения, например $YAG : Ce$; второй – использование УФ-чипа с тремя люминофорами красного, зеленого и синего цветов свечения, объединенных в одном корпусе [3; 4]. В качестве люминофора синего цвета свечения могут быть использованы соединения, активированные ионами европия [5]. Длина волны излучения Eu^{2+} лежит в диапазоне от фиолетовой до красной области. Люминесценция Eu^{2+} обусловлена $5d - 4f$ -переходом, являющимся чувствительным к кристаллическому окружению [6]. Таким образом, варьируя состав матрицы, можно управлять положением полосы люминесценции Eu^{2+} , сдвигая ее в синюю область, что позволяет сделать соединения, активированные ионами европия, перспективными для применения в качестве люминофоров синего цвета свечения в белых светодиодах. Выбор в роли матрицы для Eu^{2+} иодида бария (BaI_2) имеет следующие преимущества: низкую стоимость (30 долл./кг), умеренную плотность ($\sim 5,1$ г/см³), термическую устойчивость ($T_{пл} = 711$ °С), возможность стабилизировать ионы европия в состоянии $2+$. К недостаткам можно отнести высокую гигроскопичность, что не позволяет использовать его в форме порошка в качестве конечного продукта. Получение на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} , стеклокерамических материалов дает возможность нивелировать данный недостаток [7].

В соответствии с вышесказанным целью настоящего исследования являлась разработка метода синтеза стеклокерамики на основе иодида бария, активированного Eu^{2+} , изучение ее структурных и спектрально-люминесцентных свойств. Для получения стеклокерамик использован двухстадийный подход, в котором полученные на первой стадии частицы иодида бария вводили в стеклянную матрицу. Реализация такого подхода обусловлена трудностью выращивания частиц иодида бария непосредственно в стеклянной матрице.

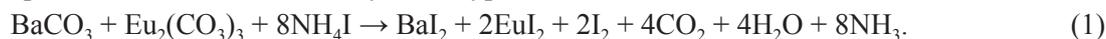
Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали $Ba(NO_3)_2$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, NH_4HCO_3 , NH_4I , $BaCO_3$ и H_3BO_3 . Чистота всех реактивов была не ниже «ч. д. а.». Порошки $BaI_2 : Eu^{2+}$ получали с помощью двухстадийного метода, описанного ранее [8]: первая стадия включала в себя синтез $BaCO_3 : Eu^{3+}$, из которого получали $BaI_2 : Eu^{2+}$ на второй стадии.

Синтез прекурсора. Порошок $BaCO_3 : Eu^{3+}$ получали методом обратного осаждения. Необходимое количество 0,1 моль/л раствора $Eu(NO_3)_3$ добавляли к 0,2 моль/л раствору $Ba(NO_3)_2$. $Eu(NO_3)_3$ добавляли из расчета замещения 5 ат. % Ba^{2+} на Eu^{3+} . Полученную смесь нитратов приливали по каплям к 1,2 моль/л раствору NH_4HCO_3 при постоянном перемешивании. Полученный осадок $BaCO_3 : Eu^{3+}$ отделяли центрифугированием, промывали два раза дистиллированной водой и сушили на воздухе в течение 12 ч при 80 °С.

Синтез иодида бария. Смесь порошков $BaCO_3 : Eu^{3+}$ и NH_4I , взятых в стехиометрическом соотношении, измельчали в агатовой ступке и переносили в кварцевую лодочку, которую помещали в кварцевую трубку, и пропускали аргон в течение 10 мин. Затем трубку выдерживали 30 мин в трубчатой печи, предварительно нагретой до 400 °С. После этого образец охлаждали до комнатной температуры. Прогрев и охлаждение проводили в непрерывном токе аргона. Полученный светло-серый порошок помещали в герметичный светонепроницаемый контейнер. Образец обозначали как BaI_2 .

Суммарный процесс можно описать следующим уравнением:



Синтез легкоплавкого стекла. Для получения стеклянной матрицы состава 60 мас. % BaO и 40 мас. % V_2O_5 в качестве исходных реагентов использовали $BaCO_3$ и H_3BO_3 . H_3BO_3 брали с 15 % избытком. Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях в электрической печи при 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Выработку стекол осуществляли путем отливки расплава на металлическую пластину. Полученные стекла были прозрачными и бесцветными.

Синтез стеклокерамики. Смесь порошка BaI_2 и тонкоизмельченного стекла BaO– V_2O_5 , взятых в массовом соотношении 0; 5; 10; 25 и 50 мас. % BaI_2 , в кварцевой лодочке помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали аргон в течение 10 мин. После этого трубку помещали в трубчатую печь, предварительно нагретую до 200 °С, и выдерживали в течение 15 мин для удаления влаги, затем прогревали еще 15 мин при 900 °С. После синтеза образцы стеклокерамик извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе. Обозначения образцов в зависимости от содержания порошка BaI_2 (мас. %):

№ образца	BaI_2 , мас. %
Образец 1	0
Образец 2	5
Образец 3	10
Образец 4	25
Образец 5	50

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean (Нидерланды) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне 10–70 для 2θ . Чтобы предотвратить контакт образца иодида бария с парами воды из воздуха, его помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексами с максимумами при 2θ 21,5° и 23,8°. Обработку полученных рентгенограмм с последующим расчетом параметров элементарной ячейки проводили в программах *WinPLOTR-2006* и *DICVOL06* пакета *FullPROF*.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметре FluoroMax-2 (Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все СЛ и СВЛ записывали при температуре 298 К.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограмме образца BaI_2 (рис. 1) наблюдаются как рефлексы, характерные для BaI_2 (PDF № 73–1849), так и слабоинтенсивные – для $BaI_2 \cdot H_2O$ (PDF № 39–1300). Наличие на рентгенограммах рефлексов для кристаллогидрата может быть обусловлено взаимодействием образца с парами воды, выделяемыми в процессе синтеза (см. (1)), при перемещении его в контейнер. Слабоинтенсивные рефлексы для фазы $BaI_2 \cdot H_2O$, по сравнению с фазой BaI_2 , свидетельствуют о незначительном содержании ее в образце.

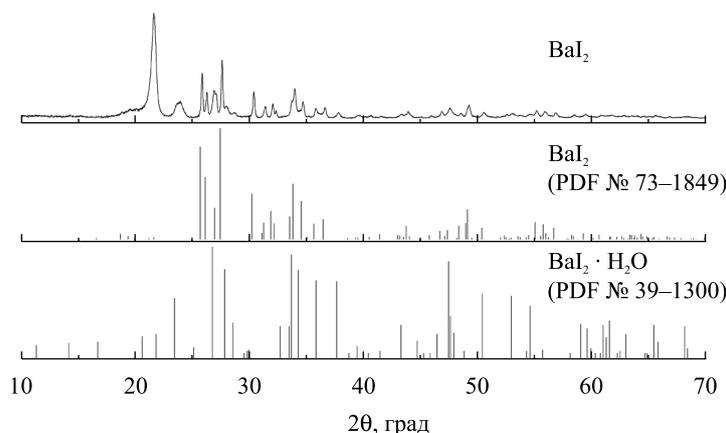


Рис. 1. Рентгенограмма порошка BaI_2 . Уширенные рефлексы с максимумами при 21,5° и 23,8° относятся к полиэтиленовой пленке

Fig. 1. XRD pattern of BaI_2 sample. Broaden reflections with maxima at 21.5° and 23.8° refers to polyethylene film

Расчетные значения параметров элементарной ячейки для BaI_2 (табл. 1) хорошо согласуются с табличными данными для BaI_2 (PDF № 73–1849). Ввиду незначительного содержания фазы $BaI_2 \cdot H_2O$ в образце расчет параметров элементарной ячейки для нее не производился.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки
синтезированного BaI_2

Table 1

Parameters of the cell unit
of the synthesized BaI_2 sample

Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
Pmmm	10,685 1 (3)	8,912 8 (2)	5,300 7 (2)

Рентгенограммы образцов стеклокерамики с различным содержанием порошка BaI_2 представлены на рис. 2, а. Образцы 1–4 являются рентгеноаморфными, что, очевидно, связано с растворением частиц иодида бария стеклянной матрицей в процессе синтеза. Для образца 5 (рис. 2, б) на рентгенограмме наблюдаются рефлексы, характерные для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ (PDF № 31–0145) и для BaI_2 (PDF № 73–1849).

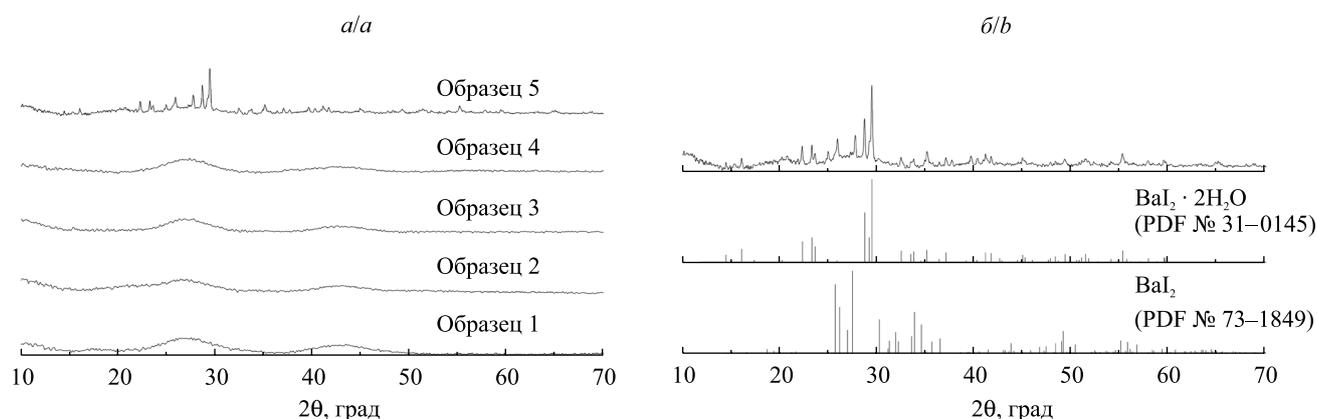


Рис. 2. Рентгенограммы образцов стеклокерамики с различным содержанием порошка BaI_2 (а) и образца стеклокерамики с содержанием порошка BaI_2 50 мас. % (б)

Fig. 2. XRD patterns of glass-ceramic samples with varying content of BaI_2 powder (а). XRD pattern of glass-ceramic sample with content of BaI_2 powder 50 wt. % (б)

Большая интенсивность рефлексов для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ указывает на доминирование этой фазы в образце. Данный эффект может быть обусловлен увеличением площади поверхности стеклокерамики при ее измельчении для подготовки к рентгенофазовому анализу, что приводит к гидратации частиц иодида бария парами воды из атмосферы. Тем не менее присутствие на рентгенограмме рефлексов, характерных для BaI_2 , указывает на возможность использования стеклокерамик для предупреждения контакта BaI_2 с парами воды.

Рассчитанные параметры элементарной ячейки согласуются с табличными данными для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ (PDF № 31–0145) и BaI_2 (PDF № 73–1849) (табл. 2).

Таблица 2

Параметры элементарных ячеек синтезированного образца стеклокерамики
с содержанием порошка BaI_2 50 мас. %

Table 2

Parameters of the cell units of the synthesized glass-ceramic sample
with content of BaI_2 powder 50 wt. %

Соединение	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$
$BaI_2 \cdot 2H_2O$	P2/m	11,129 6 (176)	7,615 1 (4)	8,643 4 (4)	90,000 0	112,412 0 (97)	90,000 0
BaI_2	Pmmm	10,711 0 (5)	8,906 6 (6)	5,303 0 (3)	90,000 0	90,000 0	90,000 0

Как видно из табл. 2, значение параметров ячейки для BaI_2 отличается от таковых в порошке, что, вероятнее всего, связано со взаимодействием BaI_2 со стеклянной матрицей. Это может проявляться как диффузией Ba^{2+} в (из) структуры BaI_2 , так и диффузией Γ в стеклянную матрицу.

СЛ и СВЛ полученного образца BaI_2 представлены на рис. 3. Уширенная полоса СВЛ от 255 до 400 нм обусловлена переходом $Eu^{2+} 4f \rightarrow 5d$ [6].

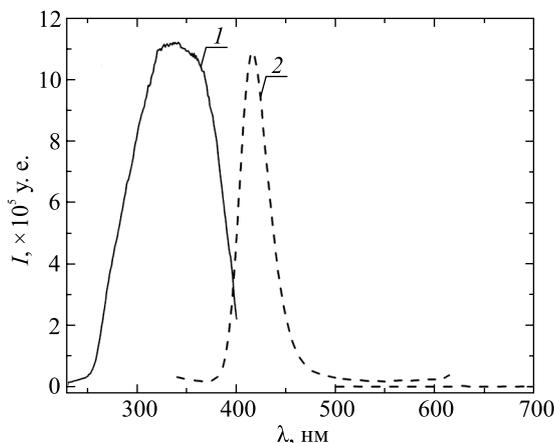


Рис. 3. СВЛ ($\lambda_{изл} = 415$ нм) (1) и СЛ ($\lambda_{возб} = 320$ нм (2) и $\lambda_{возб} = 393$ нм (3)) порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$
 Fig. 3. PLE ($\lambda_{em} = 415$ нм) (1) and PL spectra ($\lambda_{ex} = 320$ нм (2) and $\lambda_{ex} = 393$ нм (3)) for the $BaI_2 : Eu^{2+}$ powder

Как видно из рис. 3, СЛ порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$ представляет собой симметричную узкую полосу с максимумом при 415 нм. Данная полоса соответствует люминесценции Eu^{2+} в BaI_2 , который представляет собой доминирующую фазу в образце. Также на СК присутствует слабоинтенсивная полоса, характерная для Eu^{3+} , с максимумом при 625 нм, что свидетельствует о наличии незначительного количества Eu^{3+} в образце иодида бария [9; 10].

СВЛ образцов стеклокерамик (рис. 4, а) состоят из нескольких полос с максимумами при 320; 350; 370 и 393 нм, что указывает на распределение Eu^{2+} по нескольким излучающим центрам [6].

СЛ образцов стеклокерамик (рис. 4, б) носят сложный характер и состоят из неразрешенных при комнатной температуре полос с максимумами при 415; 460; 485 и 515 нм.

Известно, что положение полосы люминесценции Eu^{2+} зависит от его кристаллического окружения [11]. Так, полоса с максимумом при 415 нм является характерной для Eu^{2+} в структуре BaI_2 , что под-

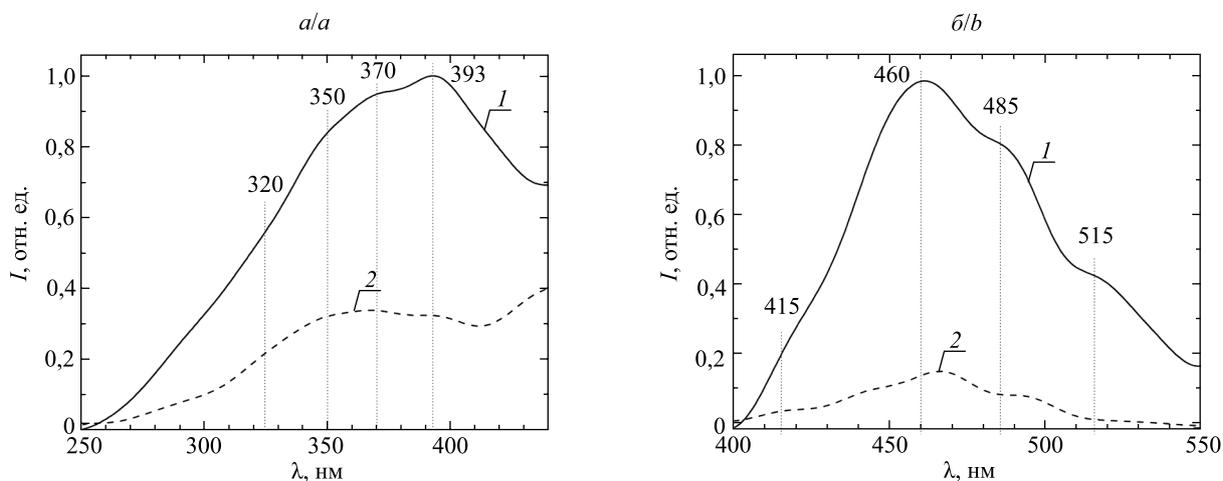


Рис. 4. СВЛ ($\lambda_{изл} = 465$ нм) (а) и СЛ ($\lambda_{возб} = 360$ нм) (б) образцов стеклокерамики с содержанием порошка $BaI_2 : Eu^{2+}$ 50 мас. % (1) и 25 мас. % (2)
 Fig. 4. PLE ($\lambda_{em} = 465$ нм) (а) and PL spectra ($\lambda_{ex} = 360$ нм) (б) for the samples of glass-ceramic with content of $BaI_2 : Eu^{2+}$ powder 50 wt. % (1) and 25 wt. % (2)

тверждается СЛ образца BaI_2 (см. рис. 3). Полосы люминесценции с максимумами при 485 и 515 нм, вероятнее всего, связаны с люминесценцией Eu^{2+} в структуре EuI_2 , формирующегося в процессе синтеза [12]. Отсутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных для EuI_2 (см. рис. 1 и 2), может быть следствием его малого содержания в образце. Возможная причина увеличения интенсивности полосы с максимумом при 485 нм – кислородные центры, образующиеся в результате гидролиза образцов как собственной кристаллизационной водой, так и водой, выделяющейся в процессе синтеза (1) [8; 13; 14]. Таким образом, полосу люминесценции с максимумом при 460 нм как наиболее интенсивную можно отнести к люминесценции Eu^{2+} в структуре $BaI_2 \cdot 2H_2O$.

Заключение

В работе предложен метод формирования стеклокерамик на основе порошка BaI_2 . Исследованы их структурные и СЛ-свойства. Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие в образце стеклокерамики соединений BaI_2 и $BaI_2 \cdot 2H_2O$. Большая интенсивность рефлексов для $BaI_2 \cdot 2H_2O$ указывает на доминирование этой фазы в образце. В то же время сохранение рефлексов для BaI_2 свидетельствует о возможности использования стеклокерамик для предупреждения контакта порошка иодида бария, активированного Eu^{2+} , с парами воды. СЛ образцов стеклокерамики носят сложный характер и представлены набором полос с максимумами при 415; 460; 485 и 515 нм, которые связаны с переходами, соответствующими люминесценции Eu^{2+} в структуре BaI_2 , структуре $BaI_2 \cdot 2H_2O$ и структуре EuI_2 , и наличием кислородных центров.

Библиографические ссылки

1. Oh JH, Eo YJ, Yoon HC, Huh YD, Do YR. Evaluation of new color metrics: Guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(36):8326–8348. DOI: 10.1039/c6tc02387h.
2. Sun CC, Chang YY, Yang TH, Chung T-Y, Chen C-C, Lee T-X. Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. *Journal of Solid State Lighting*. 2014;1(1):19. DOI: 10.1186/s40539-014-0019-0.
3. Li G, Tian Y, Zhao Y, Lin J. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(23):8688–8713. DOI: 10.1039/c4cs00446a.
4. Peng Y, Guo X, Li R, et al. Thermally stable WLEDs with excellent luminous properties by screen-printing a patterned phosphor glass layer on a microstructured glass plate. *Applied Optics*. 2017;56(12):3270–3276. DOI: 10.1364/AO.56.003270.
5. Wu ZC, Liu J, Hou WG, Xu J. A new single-host white-light-emitting $BaSrMg(PO_4)_2$: Eu^{2+} phosphor for white-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;498(2):139–142. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.136.
6. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF_2 embedded glass-ceramics and observation of $Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.
7. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of $BaI_2 \cdot nH_2O$ powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.
9. Tret'yak EV, Shevchenko GP, Solomakha TA, Korzhik MV. Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption, and luminescence of BaI_2 : Eu^{2+} , Eu^{3+} . *Inorganic Materials*. 2017;53(3):307–312. DOI: 10.1134/S0020168517030116.
10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
11. Danilkin MI, Belousov AP, Klimonskii SO, Kuznetsov VD, Lust AL, Nikiforov VN, et al. Formation of Eu^{2+} and Eu^{3+} centers in synthesis of CaF_2 : Eu luminophores. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007;74(6):858–865. DOI: 10.1007/s10812-007-0133-5.
12. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated Eu^{2+} iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.
13. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri GA, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI_2 and SrI_2 : Eu^{2+} . *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.
14. Vistovskyy VV, Zhyshkovych AV, Chornodolskyy YM, Myagkota OS, Gloskovskii A, Gektin AV, et al. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(19):1943061–1943067. DOI: 10.1063/1.4831953.

References

1. Oh JH, Eo YJ, Yoon HC, Huh YD, Do YR. Evaluation of new color metrics: Guidelines for developing narrow-band red phosphors for WLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4(36):8326–8348. DOI: 10.1039/c6tc02387h.
2. Sun CC, Chang YY, Yang TH, Chung T-Y, Chen C-C, Lee T-X. Packaging efficiency in phosphor-converted white LEDs and its impact to the limit of luminous efficacy. *Journal of Solid State Lighting*. 2014;1(1):19. DOI: 10.1186/s40539-014-0019-0.
3. Li G, Tian Y, Zhao Y, Lin J. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs. *Chemical Society Reviews*. 2015;44(23):8688–8713. DOI: 10.1039/c4cs00446a.

4. Peng Y, Guo X, Li R, et al. Thermally stable WLEDs with excellent luminous properties by screen-printing a patterned phosphor glass layer on a microstructured glass plate. *Applied Optics*. 2017;56(12):3270–3276. DOI: 10.1364/AO.56.003270.
5. Wu ZC, Liu J, Hou WG, Xu J. A new single-host white-light-emitting BaSrMg(PO₄)₂ : Eu²⁺ phosphor for white-light-emitting diodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;498(2):139–142. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.03.136.
6. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline BaF₂ embedded glass-ceramics and observation of Eu²⁺ → Eu³⁺ energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.
7. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Science*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of BaI₂ · nH₂O powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.
9. Tret'yak EV, Shevchenko GP, Solomakha TA, Korzhik MV. Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption, and luminescence of BaI₂ : Eu²⁺, Eu³⁺. *Inorganic Materials*. 2017;53(3):307–312. DOI: 10.1134/S0020168517030116.
10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
11. Danilkin MI, Belousov AP, Klimonskii SO, Kuznetsov VD, Lust AL, Nikiforov VN, et al. Formation of Eu²⁺ and Eu³⁺ centers in synthesis of CaF₂ : Eu luminophores. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2007;74(6):858–865. DOI: 10.1007/s10812-007-0133-5.
12. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated Eu²⁺ iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.
13. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri GA, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of SrI₂ and SrI₂ : Eu²⁺. *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.
14. Vistovskyy VV, Zhyshkovich AV, Chornodolskyy YM, Myagkota OS, Gloskovskii A, Gektin AV, et al. Self-trapped excitation and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(19):1943061–1943067. DOI: 10.1063/1.4831953.

Статья поступила в редакцию 11.01.2019.
Received by editorial board 11.01.2019.