

АКТУАЛЬНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ МАГНИТНЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2020 г. В.Б. Барановская, Ю.А. Карпов, К.В. Петрова, Н.А. Короткова

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 09.06.20 г., доработана 02.07.20 г., подписана в печать 24.08.20 г.

Аннотация: Рассмотрены современные тенденции применения редкоземельных металлов (РЗМ) в двух важнейших научно-технических сферах – производстве магнитных и люминесцентных материалов. Показано, что именно РЗМ придают этой продукции уникальные свойства. Систематизирована информация по содержанию матричных и легирующих компонентов, их влиянию на достижение требуемых характеристик наиболее востребованных магнитных материалов. Описаны перспективы новых комбинаций РЗМ в дальнейшем прогрессе производства магнитных материалов различного назначения. Наряду с традиционными композициями кобальт–самарий и неодим–железо–бор разработаны новые магнитные материалы с повышенными гистерезисными свойствами и температурно-временной стабильностью, синтезированы фазы с переменной валентностью, которые используются в качестве элементов памяти в информационных системах. Также рассмотрены и обобщены результаты исследований в другой важной области применения РЗМ – создании люминесцентных материалов. Люминофоры на основе соединений редкоземельных металлов используются в производстве ртутных ламп высокого давления с улучшенными характеристиками, рентгеновских экранов, люминесцентных ламп высокого и низкого давлений, экранов электронно-оптических преобразователей. Узкополосные люминофоры на основе соединений РЗМ представляют интерес для ламп, применяемых в растениеводстве, особенно для районов с холодным климатом, где круглогодичное выращивание растений возможно только при применении дополнительных источников излучения. Выявлены тенденции синтеза люминесцентных материалов с использованием различных РЗМ и их комбинаций. Акцентировано внимание на необходимости использования химически чистых прекурсоров РЗМ при создании таких материалов. Отмечена перспективность создания нанолюминофоров, а также совершенствования способов синтеза и методов диагностики.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, магнитные материалы, люминофоры, легирующие компоненты.

Барановская В.Б. – докт. хим. наук., вед. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИОНХ РАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 31). E-mail: baranovskaya@list.ru.

Карпов Ю.А. – докт. хим. наук, проф., акад. РАН, гл. науч. сотрудник лаборатории химического анализа ИОНХ РАН.

Петрова К.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник Центра коллективного пользования ИОНХ РАН.
E-mail: gkv007@mail.ru.

Короткова Н.А. – аспирант ИОНХ РАН. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

Для цитирования: Барановская В.Б., Карпов Ю.А., Петрова К.В., Короткова Н.А. Актуальные тенденции применения редкоземельных металлов и их соединений в производстве магнитных и люминесцентных материалов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 6. С. 4–23. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23.

Topical trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials

V.B. Baranovskaya, Yu.A. Karpov, K.V. Petrova, N.A. Korotkova

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow, Russia

Received 09.06.2020, revised 02.07.2020, accepted for publication 24.08.2020

Abstract: This review is devoted to the review of current trends in the use of rare-earth metals (REM) in two major scientific and technical fields – the production of magnetic and luminescent materials. The reviews show that it is REM that gives this product unique properties. The information on the content of matrix and alloying components, their influence on achieving the required characteristics of the most popular magnetic materials is systematized. The prospects of new combinations of rare-earth metals in the further progress of the production of magnetic materials for various purposes are shown. Along with the traditional cobalt-samarium and neodymium-iron-boron compositions, new magnetic materials with increased hysteresis properties and temperature-time stability have been developed, phases with variable valence have

been synthesized, which are used as memory elements in information systems. The article also reviews and summarizes the results of studies in another important area of REM application – the creation of luminescent materials. Phosphors based on compounds of rare earth metals are used in the production of high-pressure mercury lamps with improved characteristics, X-ray screens, high and low pressure fluorescent lamps, screens for electron-optical converters. Narrow-band phosphors based on REM compounds are of interest for lamps used in plant growing, especially for areas with a cold climate, where year-round plant growth is possible only with the use of additional radiation sources. The trends in the synthesis of luminescent materials using various rare-earth metals and their combinations are revealed. Attention is turned to the need to use chemically pure precursors of rare-earth metals in the creation of such materials. The prospects of creating nanophosphors, as well as the improvement of synthesis methods and diagnostic methods, are noted.

Key words: rare-earth metals, magnetic materials, phosphors, alloying components.

Baranovskaya V.B. – Dr. Sci. (Chem.), Leading researcher, Chemical analysis laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 31).
E-mail: baranovskaya@list.ru.

Karpov Yu.A. – Dr. Sci. (Chem.), Prof., Acad. of RAS, Chief researcher, Chemical analysis laboratory, IGIC RAS.

Petrova K.V. – Cand. Sci. (Eng.), Senior scientific, Multiple-Access Center, IGIC RAS. E-mail: gkv007@mail.ru.

Korotkova N.A. – Postgraduate student, IGIC RAS. E-mail: natalya.korotkova.95@mail.ru.

For citation: Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A., Petrova K.V., Korotkova N.A. Topical trends in the application of rare-earth metals and their compounds in the production of magnetic and luminescent materials. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 6. P. 4–23 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-6-4-23.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) — стратегическое направление научно-технического прогресса. Они составляют почти 20 % всех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева, из которых состоит окружающий нас мир. Обладая уникальными свойствами, РЗМ нашли широкое применение в атомной, электронной, машиностроительной, оборонной, химической, металлургической промышленности и во многих других отраслях современной науки и техники.

Количество исследований по применению РЗМ в различных сферах человеческой деятельности экспоненциально растет, в результате чего возникает необходимость в систематизации имеющейся информации, обобщении требований к современным материалам на основе РЗМ и методов их диагностики. Имеющийся материал слишком велик, чтобы изложить его в одной или нескольких статьях, нужна серия таких работ.

В качестве первого опыта авторы настоящей статьи провели обзор достижений и проблем применения РЗМ для производства высокоэффективных постоянных магнитов с уникальными свойствами и не менее уникальных и востребованных люминесцентных материалов.

Актуальные исследования в области производства постоянных магнитов NdFeB

Производство магнитов — крупнейшая область применения РЗМ. В табл. 1 обобщены исследова-

ния, направленные на улучшение свойств постоянных магнитов посредством применения РЗМ, за последние 3 года.

В настоящее время наиболее эффективным магнитом является NdFeB. Тем не менее многие современные технологии, например гибридные транспортные средства и ветрогенераторы, требуют применения магнитов с улучшенными характеристиками. Как видно из данных табл. 1, большинство исследований в настоящее время направлены на улучшение теплостойкости и коррозионной стойкости магнитов NdFeB. Эти свойства зависят от их микроструктуры и химического состава. Фактическая рабочая температура NdFeB является относительно небольшой из-за низкой температуры Кюри (около 312 °С), что приводит к быстрому снижению коэрцитивной силы при высоких температурах (более чем 200 °С). Для улучшения коэрцитивной силы и тепловой устойчивости магнитов NdFeB в основном применяются три способа:

- традиционное легирование тяжелыми редкоземельными элементами (РЗЭ), такими как Dy и Tb [1];
- межзерновое сложение (intergranular addition) [2];
- диффузия по границам зерен [3–5].

Как показал проведенный обзор, в настоящее время стремятся отказаться от первого способа улучшения свойств постоянных магнитов. В основном это обусловлено относительно высокой стоимостью Dy, Tb и других тяжелых РЗЭ, а также ограниченностью природных ресурсов.

Таблица 1. Исследования, направленные на улучшение свойств постоянных магнитов, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 1. Studies to improve the properties of permanent magnets, published for the period 2018–2020

Предложенное в работе техническое решение	Особенности исследования	Лит. источник
Добавка сплава $R_{80}Ga_{20}$, где R – Pr, Dy и Tb, для улучшения коэрцитивной силы горячедеформированных магнитов NdFeB	<p>Показан способ увеличения коэрцитивной силы (iH_c) горячих деформированных магнитов NdFeB (до 20 кЭ) за счет добавки сплава, содержащего PЗЭ, что дает возможность изготовления магнита NdFeB MQЗ увеличенной толщины для высокотемпературных применений.</p> <p>Для проведения исследований в коммерческие образцы порошка NdFeB MQU-F (размер частиц $d = 50\pm 250$ мкм) добавляли 2 мас.% порошка $R_{80}Ga_{20}$ ($d = 100\pm 200$ мкм), где R представляет собой Pr, Dy или Tb.</p> <p>Исследовали магнитные свойства и структуру в зависимости от применяемого PЗЭ и температуры отжига. Проведенные эксперименты показали, что коэрцитивная сила горячего деформированного магнита улучшается с 15,0 до 17,2–18,7 кЭ при легировании сплавом $R_{80}Ga_{20}$, но при этом максимальная магнитная энергия BH_{max} незначительно снижается с 41,5 до 34,1–38,7 кДж/м³.</p> <p>Магнит, легированный $Tb_{80}Ga_{20}$, демонстрирует более высокое значение $iH_c = 18,7$ кЭ среди легированных аналогов после отжига при $t = 600$ °С.</p>	[1]
Добавка Се-содержащего сплава для повышения коэрцитивной силы горячедеформированных магнитов NdFeB	<p>Добавка сплава $(Pr_{71}Nd_{27}Ce_2)_{70}Cu_{30}$ демонстрирует значительное улучшение коэрцитивной силы магнита NdFeB от 15,0 до 19,0 кЭ (и даже до 20,1 кЭ при использовании сплава с более высоким содержанием Се – $(Pr_{71}Nd_9Ce_{20})_{70}Cu_{30}$).</p> <p>Проведенные исследования показали, что это достигается за счет эффекта магнитной изоляции с Се-содержащей фазой на границе зерна и улучшения микроструктуры.</p> <p>Таким образом, разработан способ повышения коэрцитивной силы горячих деформированных магнитов NdFeB без использования более дорогих тяжелых редкоземельных элементов.</p>	[2]
Использование процесса диффузии по границам зерен (GBDP) – нанесение тонкой пленки DyZn на поверхность спеченного магнита NdFeB для улучшения коэрцитивной силы и тепловой стабильности	<p>Пленку DyZn на поверхности спеченного магнита NdFeB наносили методом магнетронного распыления постоянного тока. В результате достигнуто значительное увеличение коэрцитивной силы (с 1174,1 до 1711,4 кА/м) при небольшом снижении остаточного напряжения (с 1,20 до 1,19 Тл).</p> <p>За счет диффузии по границам зерен улучшается термостойкость магнитов NdFeB. Оптимизация микроструктуры и состав зернограничных фаз, а также сформированный переходный слой $(Nd, Dy)_2Fe_{14}B$ являются основными причинами значительного повышения внутренней коэрцитивной силы.</p>	[3]
Применение сплавов Pr–Al–Cu с низкой температурой плавления в процессе диффузии по границам зерен для увеличения коэрцитивной силы спеченных магнитов NdFeB	<p>В результате диффузионной обработки магнита (состав, мас. %: $Nd_{26,74}Pr_{4,68}Fe_{67,16}Co_{0,72}Mn_{0,17}Al_{0,12}Ga_{0,11}Si_{0,11}Cu_{0,09}Zr_{0,09}B_{bal}$) легкоплавкими сплавами $Pr_{70}Al_{10}Cu_{20}$, $Pr_{70}Al_{15}Cu_{15}$ и $Pr_{70}Al_{20}Cu_{10}$ коэрцитивная сила (размер образца магнита составлял $7 \times 7 \times 2$ мм) была увеличена с 1000 до 1360, 1615 и 1714 кА/м соответственно. Диффузионная обработка осуществлялась при $t = 800$ °С в течение 2 ч, а затем образцы отжигались 3 ч при 500 °С в вакуумной печи.</p> <p>Исследование образцов различной толщины показало, что коэрцитивность уменьшалась с увеличением толщины магнита, а ее повышение на 27 % было зафиксировано в магните толщиной 6 мм. Для больших блочных магнитов наилучшие результаты получены при диффузионной обработке сплавом $Pr_{70}Al_{20}Cu_{10}$: достигнуто увеличение коэрцитивной силы на 49 % для магнита размером 10×10 мм.</p> <p>Таким образом, легкоплавкие сплавы Pr–Al–Cu могут эффективно оптимизировать структуру границ зерен и улучшить коэрцитивность магнитов NdFeB.</p>	[4]
Использование процесса диффузии по границам зерен (GBDP) – нанесение пленки Pr/Dy–Zn для улучшения магнитных свойств и термостойкости постоянных магнитов NdFeB	<p>Поверхность магнита NdFeB покрывали пленками Pr/Dy–Zn (чистота коммерческих образцов составляла 99,9 % и 99,95 % соответственно) с использованием системы магнетронного распыления постоянного тока при комнатной температуре в течение 2 ч. Затем покрытые пленкой магниты подвергались термодиффузионной обработке при $t = 600\text{--}900$ °С в течение 1–11 ч и последующему отжигу при 450–550 °С в течение 2 ч в вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Па.</p> <p>Результаты показали, что коэрцитивность магнита после диффузионной обработки Pr–Zn возрастает с 963,96 до 1317,14 кА/м. Также наблюдалось улучшение термостабильности и микроструктуры за счет использования метода диффузии по границам зерен.</p>	[5]

Окончание таблицы 1

End of table 1

Предложенное в работе техническое решение	Особенности исследования	Лит. источник
<p>Исследование микроструктуры спеченных магнитов LRE–Fe–В (LRE – La, Ce и Y) для получения улучшенных магнитных характеристик</p>	<p>Систематически охарактеризовано поведение La, Ce и Y в течение всего металлургического процесса производства спеченных магнитов (Nd_{0,75}LRE_{0,25})_{30,5}Fe_{bal}Al_{0,1}Cu_{0,1}B₁ (LRE – La, Ce и Y), содержащих 25 мас.% La, Ce и Y, – литья полосы, спекания и отжига.</p> <p>Образцы для исследования изготавливали из чистых (99,9 %) Fe, Fe–В, Nd, La, Ce, Y, Cu и Al. Состав полученных магнитов был следующим, мас. %: Nd_{10,34}La_{3,58}Fe_{79,71}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03}, Nd_{10,34}Ce_{3,55}Fe_{79,74}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03} и Nd_{10,13}Y_{5,48}Fe_{78,14}Al_{0,24}Cu_{0,10}B_{6,03}.</p> <p>Исследования образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра, растрового электронного микроскопа и просвечивающего электронного микроскопа.</p> <p>Самые высокие магнитные характеристики продемонстрировал магнит на основе Y ($Br = 12,29$ кгс, $H_{cj} = 8,79$ кЭ, $BH_{max} = 35,28$ кДж/м³), а самые низкие – магнит на основе La ($Br = 12,48$ кгс, $H_{cj} = 6,19$ кЭ, $BH_{max} = 35,52$ кДж/м³). Оптимальными магнитными свойствами обладает Ce-содержащий магнит ($Br = 13,12$ кгс, $H_{cj} = 11,82$ кЭ, $BH_{max} = 39,86$ кДж/м³).</p> <p>Исследование микроструктуры магнитов Nd–La/Ce/Y–Fe–В выявило, что граница зерен Ce-содержащего магнита толще, чем у магнитов с Ce и Y, и составляет 4,2 нм.</p>	<p>[6]</p>
<p>Добавка 0,1 мас.% Ag для оптимизации микроструктуры, магнитных и механических свойств спеченного магнита NdFeB</p>	<p>Серебро в количестве 0,1 мас.% было добавлено в состав магнита NdFeB для изучения влияния Ag на микроструктурные изменения. В ходе исследования микроструктуры магнитов NdFeB и NdFeB + Ag с помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что они имеют двухфазную структуру с основной фазой Nd₂Fe₁₄B и обогащенной Nd-фазой между зёрнами. При этом Ag имеет тенденцию к распределению в обогащенной Nd-фазе.</p> <p>Показано, что добавка Ag приводит к увеличению коэрцитивной силы (H_{cj}) магнита NdFeB + Ag, а остаточное (Br) и максимальное энергетические произведения (BH_{max}) уменьшаются. При этом не наблюдалось значительного улучшения ударной вязкости образца NdFeB + Ag.</p> <p>Согласно фразографическим исследованиям оба магнитных материала демонстрируют хрупкое межзеренное и трещинное разрушение вдоль зёрна Nd₂Fe₁₄B.</p>	<p>[7]</p>
<p>Возможность улучшения свойств традиционных железосодержащих сплавов для создания магнитов без РЗЭ</p>	<p>Рассмотрены перспектива и современное состояние разработок магнитов на основе железа, не содержащих РЗЭ. Исследованы тонкие магнитные пленки, нанокompозиты и наноструктуры.</p> <p>Благодаря структурной инженерии и наноструктурированию удалось улучшить магнитные и механические характеристики сплава Fe–Co.</p>	<p>[8]</p>
<p>Технология 3D-печати образцов NdFeB</p>	<p>Аддитивное производство, или 3D-печать, изначально применялось как методика создания прототипов из пластика, что привело к успеху в получении изделий, используемых для обеспечения безопасности, и медицинских имплантатов. Сегодня возможно изготовление изделий любых желаемых формы, геометрии, конструкции и с требуемыми механическими свойствами. 3D-печать значительно упрощает производство магнитов в форме сетки, новое фазовое магнитное прототипирование, а также позволяет эффективно использовать редкоземельные элементы.</p> <p>В настоящее время с помощью этого метода развивается производство постоянных магнитов Nd–Fe–В. Однако при этом требуется разработка существенных дополнительных технологических приемов, чтобы получить необходимую структуру магнита, а именно, зёрна основной фазы NdFeB размером 0,1–10 мкм, что требуется для достижения достаточно высокой коэрцитивной силы образца. Для печатных магнитов NdFeB следующей целью будет попытка формирования микроструктуры путем направленной кристаллизации.</p>	<p>[9]</p>

Поэтому в последние годы большинство работ посвящены исследованиям двух других способов создания высокоэффективных магнитов — межзернового сложения (intergranular addition) [2] и диффузии по границам зерен [3—5].

Экономические и экологические преимущества вызвали огромный интерес к использованию в магнитах более дешевых и распространенных в земной коре РЗЭ, таких как La, Ce или Y, для частичной (или полной) замены Nd [6]. Достаточно высокие магнитные показатели и температуру Кюри ($T_C = 565$ К) имеют магниты $Y_2Fe_{14}B$. Однако, как отмечают ученые, достигнутые магнитные характеристики магнитов на основе Ce, La и Y все-таки значительно ниже теоретических. Как известно, магнитные свойства существенно зависят не только от состава, но и от структуры. Поэтому усилия многих ученых направлены на улучшение микроструктуры магнитов La/Ce / $Y_2Fe_{14}B$ [6].

Еще одним актуальным направлением исследований являются работы по улучшению механической прочности постоянных магнитов [7]. Несмотря на высокие магнитные свойства NdFeB, один из основных недостатков, который ограничивает их широкое применение, — это характерная хрупкость таких материалов. Из-за низкой прочности может произойти их разрушение во время промышленного применения. Как правило, магниты NdFeB имеют двухфазную структуру, состоящую из основной фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и фазы «Nd-rich» (обогащенной неодимом). Поскольку обогащенная Nd-фаза имеет меньшую прочность и более высокую пластичность, чем основная $Nd_2Fe_{14}B$, разрушение магнитов NdFeB обычно происходит по механизму межзеренного разрушения.

Чтобы улучшить механические свойства магнитов NdFeB и расширить их потенциальные области применения используются различные способы. Так, ударная вязкость спеченных магнитов NdFeB может быть повышена за счет увеличения объемной доли обогащенной Nd-фазы путем добавления небольшого количества Al, Ga, Cu и Nb. Ударопрочность магнитов NdFeB возрастает с увеличением содержания Nd и Dy, но снижается с повышением содержания Pr. Продолжаются исследования влияния добавок других элементов на механические свойства магнитов, например [7].

Экономические и экологические соображения также способствуют развитию разработок по созданию магнитов, не содержащих РЗЭ [8]. В этом направлении усилия ученых в основном направле-

ны на поиск технических решений для улучшения характеристик традиционных магнитных материалов, применяемых еще в прошлом веке, таких как высокоуглеродистая сталь, сплав Fe—Co, тройные сплавы Fe—Co—M (где M = Mo, W), Fe—Ni—Al и ряд сплавов AlNiCo. К настоящему времени благодаря структурной инженерии и наноструктурированию удалось улучшить магнитные и механические характеристики сплава Fe—Co [8]. Однако характеристики магнитов из традиционных материалов пока что далеки от свойств магнитов на основе РЗЭ.

Еще одним направлением разработок в области производства постоянных магнитов является изучение возможностей технологий 3D-печати [9]. Несмотря на то, что такие исследования начали проводить совсем недавно, можно заключить, что этот метод позволит значительно повысить значения остаточной намагниченности, генерируемого магнитного потока и в перспективе даст возможность приблизить свойства таких магнитов к характеристикам магнитов, изготовленных по традиционной технологии спекания.

Исследования других перспективных магнитных и диэлектрических материалов, содержащих РЗЭ

В последние годы интерес к магнитным и диэлектрическим материалам значительно вырос из-за их потенциального применения в промышленных, технологических и биомедицинских областях [10, 11]. В табл. 2 обобщены публикации, посвященные разработке перспективных материалов с применением РЗЭ, за последние 3 года.

Пристальное внимание исследователей привлекают к себе манганиты редкоземельных элементов со структурой перовскита по причине их необычных гальваномагнитных свойств, что делает эти материалы перспективными для применения в электронной технике. Кроме того, такие соединения также могут быть востребованы для топливных элементов, электролизеров кислород-содержащих газов и датчиков кислорода. Поэтому ряд работ посвящен синтезу и изучению структурных, магнитных и электрических свойств различных магнитных оксидов со структурой перовскита, легированных РЗЭ (La, Nd, Sm, Gd и Dy) [10, 11].

Также в последние годы проводятся исследования влияния легирования манганита лантана легкоплавкой добавкой Bi_2O_3 . Так, авторы [11] иссле-

Таблица 2. Исследования, посвященные разработке перспективных магнитных материалов на основе РЗЭ, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 2. Studies devoted to the development of advanced magnetic materials based on REE, published for the period 2018–2020

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
<p>Манганиты $\text{La}_{0,6}\text{R}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, легированные РЗЭ (R – La, Nd, Sm, Gd и Dy), со структурой перовскита</p>	<p>La_2O_3 (99,9 %), Nd_2O_3 (99,9 %), Sm_2O_3 (99,9 %), Gd_2O_3 (99,9 %), Dy_2O_3 (99,9 %)</p>	<p>Проведено сравнительное исследование образцов манганитов $\text{La}_{0,6}\text{R}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, легированных редкоземельными элементами (R – La, Nd, Sm, Gd и Dy), со структурой перовскита. Порошкообразные образцы $\text{La}_{0,6}\text{R}_{0,1}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (R – La, Nd, Sm, Gd и Dy) были получены золь-гель процессом Pechini.</p> <p>Все соединения однофазные и кристаллизуются в пространственной группе <i>Pbnm</i> с ромбической симметрией. Параметры и объем элементарной ячейки уменьшаются при замене La другими РЗЭ с меньшим ионным радиусом.</p> <p>Показано, что магнитные характеристики и свойства переноса электронов синтезированных соединений зависят от среднего ионного радиуса вводимых лантанид-ионов.</p> <p>Измерения температурной зависимости намагниченности показали, что все полученные соединения демонстрируют переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Температура, при которой происходит такое изменение намагниченности, падает пропорционально уменьшению ионного радиуса лантаноид-ионов. При этом температуры упорядочения (T_C) и замерзания (T_F) также снижаются.</p>	<p>[10]</p>
<p>Висмутсодержащий манганит лантана $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,1$)</p>	<p>La_2O_3 (ОСЧ)</p>	<p>Нанопорошки $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,1$) синтезированы золь-гель методом. Из них получены однофазные объемные образцы со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Показано, что причина значительного роста размера зерна с повышением x – объемная ионная диффузия Bi^{3+}.</p> <p>Из измерений температурных зависимостей мнимой части динамической магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ следует, что легированный висмутом LaMnO_3 выше 130 К является слабонеоднородным ферромагнетиком (ФМ), содержащим несколько ФМ-фаз, а ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла с температурой замерзания магнитных моментов ФМ-кластеров ≈ 115 К.</p>	<p>[11]</p>
<p>Наноферриты меди $\text{CuFe}_{1,85}\text{RE}_{0,15}\text{O}_4$, легированные РЗЭ (RE – La, Gd, Nd)</p>	<p>Нитраты лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %), гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %) и неодима $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %)</p>	<p>Для приготовления чистого наноферрита (CuFe_2O_4) и наноферрита ($\text{CuFe}_{1,85}\text{RE}_{0,15}\text{O}_4$), легированного редкоземельными элементами (La, Gd и Nd), использован сонохимический метод.</p> <p>Эффективность легирования редкоземельными ионами (La^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+}) подтверждена результатами рентгеновской дифракции. Размер кристалла наноферритов, легированных La, Nd, Gd, меньше, чем у нелегированных соединений. Изображения сканирующей электронной микроскопии показывают сферическую морфологию с агломерацией до некоторой удлиненности.</p> <p>Оптическая энергия запрещенной зоны чистых наноферритов меди составляет 1,72 эВ, а легированных РЗЭ – 5,01÷5,14 эВ.</p> <p>Показано, что за счет легирования РЗЭ намагниченность насыщения уменьшается, а остаточная намагниченность и коэрцитивная сила увеличиваются.</p> <p>Таким образом, улучшенные оптические, диэлектрические и магнитные свойства легированных редкоземельными элементами ферритов меди делают их перспективными материалами для продольных магнитных носителей записи на высокой частоте.</p>	<p>[12]</p>

Продолжение таблицы 2

Continuation of table 2

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Нанокompозиты редкоземельных ортоферритов (RFeO ₃) (R – Nd и Y) и магнетита (Fe ₃ O ₄)	Nd(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99,99 %, Aldrich), Y(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (99,99 %, Aldrich)	<p>Получены и охарактеризованы индивидуальные нанокompозиты редкоземельных ортоферритов (RFeO₃) (R – Nd и Y) и магнетита (Fe₃O₄). Ортоферриты RFeO₃ были синтезированы золь-гель методом и добавлены во время синтеза магнетита в трех различных номинальных концентрациях: RFeO₃/Fe₃O₄ = 90/10, 50/50 и 10/90.</p> <p>С использованием мессбауэровской спектроскопии подтверждены суперпарамагнитные свойства полученных наноразмерных композитов при комнатной температуре. Анализ VSM показал, что намагниченность насыщения ортоферрита улучшается с увеличением содержания магнетита.</p> <p>Композиты имеют среднее распределение размеров частиц (5–50 нм) и максимальную удельную скорость поглощения (55 Вт/г) после 30 мин воздействия переменного магнитного поля 220 Э.</p> <p>Результаты показали, что нанокompозиты с концентрациями RFeO₃/Fe₃O₄ = 50/50 и 10/90 имеют идеальные характеристики для магнитной пиротерапии в диапазоне $t = 41 \pm 46$ °C и, следовательно, являются многообещающими системами для выявления и лечения онкологических заболеваний.</p>	[13]
Редкоземельные титанаты Ho ₂ Ti ₂ O ₇ и Yb ₂ Ti ₂ O ₇	Химически чистые оксиды Ho ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ и TiO ₂	<p>Проведено сравнение магнитных свойств нанокompозитных и объемных образцов фрустрированных магнитов. В качестве объектов исследования выбраны Ho₂Ti₂O₇ и Yb₂Ti₂O₇.</p> <p>Синтез объемных соединений Yb₂Ti₂O₇ и Ho₂Ti₂O₇ со структурой пирохлорного типа был выполнен твердофазным методом. Образцы нанокompозитов получены путем пропитки межсферических пустот опаловых матриц частицами титаната с размерами менее 50 нм.</p> <p>Изучены кривые намагниченности и температурные зависимости магнитной восприимчивости. Установлено, что магнитные свойства объемных титанатов и нанокompозитных титанатов существенно различаются.</p> <p>Показано, что намагниченность нанокompозитного титаната с частицами Ho₂Ti₂O₇ в области 30 кЭ меньше намагниченности объемного титаната. При этом разница не пропорциональна объемной доле титаната в нанокompозите, а значительно сильнее. Для нанокompозитного титаната с частицами Yb₂Ti₂O₇ уменьшение намагниченности примерно пропорционально доле титаната в нанокompозите.</p> <p>Кривые намагничивания нанокompозитных и объемных образцов титаната значительно различаются. В первом случае они имеют петлю гистерезиса как минимум при температуре 2 К, тогда как во втором – она отсутствует.</p> <p>Для объемных титанатов Ho₂Ti₂O₇ и Yb₂Ti₂O₇ закон Кюри–Вейса приближенно выполняется в интервале $T = 2 \pm 50$ К, но отклонения являются существенными в более широком диапазоне температур, тогда как для нанокompозитных титанатов существует разница между измеренными температурными зависимостями восприимчивости в слабом поле 100 Э при охлаждении и нагревании.</p>	[14]
Титанат европия EuTiO ₃	Eu ₂ O ₃	<p>Проведены исследования по получению титаната европия EuTiO₃ по технологии твердофазного спекания оксида европия (Eu₂O₃) и диоксида титана (TiO₂) в присутствии механоактивированного углерода.</p> <p>Представлены результаты измерения петли гистерезиса полученного EuTiO₃ на вибрационном магнитометре.</p>	[16]

Окончание таблицы 2

End of table 2

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Интерметаллиды R–Au (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu)	Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu	<p>Рассмотрены различные физические свойства интерметаллидов R–Au (R – Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu) структуры CsCl – структурные, тепловые, магнитные, термодинамические, термоэлектрические и упругость. Эти материалы имеют высокие точки плавления, а также высокую твердость среди известных интерметаллидов лантаноидов.</p> <p>Приведено описание их физических свойств. В ходе исследования получены справочные данные для будущей экспериментальной/теоретической работы с этими наименее изученными материалами, что поможет выявить пробелы в текущем состоянии знаний о данных соединениях.</p>	[17]
Бориды редкоземельных элементов	–	<p>Бориды РЗЭ демонстрируют интересные и разнообразные магнитные свойства. Электронно-дефицитные атомные каркасы бора представляют собой хорошую комбинацию с редкоземельными атомами, которые относительно локализованы и вносят вклад во внешнюю оболочку электронов для стабилизации различных образовавшихся структур.</p> <p>Редкоземельные бориды – соединения с особенно интересными физическими характеристиками, такими как тяжелые фермионы, кондоизоляторы, топологические изоляторы. Также в статье описаны и другие физические свойства боридов – полярно-индуцированный ферромагнетизм и магнитное квадрупольное упорядочение.</p> <p>Показано, что сверхпроводимость возникает в редкоземельных боридов только в LuB₁₂ при довольно низких температурах (~0,4 К). Причины этой особенности также подробно обсуждаются авторами.</p>	[18]
Бориды редкоземельных элементов	–	<p>Рассмотрено несколько интересных физических свойств редкоземельных боридов, обусловленных особенностями их кристаллической структуры. Экспериментально показано, что 20-гранный кластер B₁₂ усиливает магнитное взаимодействие в слабых магнитных системах.</p> <p>Существует интерес к потенциалу боридов как высокотемпературным термоэлектрическим материалам для использования в электростанциях. Бор-икосаэдрические соединения обычно имеют большие коэффициенты Зеебека. Бориды также обладают относительно небольшой теплопроводностью, несмотря на обычно сильную ковалентную связь.</p> <p>Описаны возможные механизмы снижения решеточной теплопроводности в боридов. Исследовано несколько боридов с улучшенными термоэлектрическими свойствами.</p>	[19]
Высокоэнтропийные интерметаллические соединения на основе SmCo ₅	РЗЭ и Co (>99,9 %)	<p>Исследована зависимость конфигурационной энтропии от структуры и магнитных свойств следующих соединений: SmCo₅, (Sm_{1/2}Nd_{1/2})Co₅, (Sm_{1/3}Nd_{1/3}Y_{1/3})Co₅ и (Sm_{1/4}Nd_{1/4}Y_{1/4}Tb_{1/4})Co₅. Образцы были приготовлены путем дуговой плавки в защитном ультрааргоновом газе.</p> <p>Показано, что единая фаза со структурой типа CaCu₅ образуется в (Sm_{1/2}Nd_{1/2})Co₅, (Sm_{1/3}Nd_{1/3}Y_{1/3})Co₅ и (Sm_{1/4}Nd_{1/4}Y_{1/4}Tb_{1/4})Co₅. Высокая энтропия проявляется у соединения (Sm_{1/4}Nd_{1/4}Y_{1/4}Tb_{1/4})Co₅.</p> <p>Установлено, что с увеличением эквиатомного отношения редкоземельных элементов конфигурационная энтропия возрастает и вызывает уменьшение параметров решетки и объемы элементарной ячейки.</p> <p>Морфологические изображения показывают, что зерна растут и агломерируют с легирующими эквиатомными редкоземельными элементами Y и Tb. Это вызывает снижение коэрцитивной силы.</p> <p>Выявлено, что намагниченность образца не может достигать насыщения в пределах максимального поля 30 кЭ при комнатной температуре, кривая намагничивания соответствует модели Ланжевена для SmCo₅ и (Sm_{1/2}Nd_{1/2})Co₅ и модифицированной модели Ланжевена для (Sm_{1/3}Nd_{1/3}Y_{1/3})Co₅ и (Sm_{1/4}Nd_{1/4}Y_{1/4}Tb_{1/4})Co₅ соответственно.</p> <p>Исследования соединений Sm–Nd, Sm–Nd–Y и Sm–Nd–Y–Tb показали, что намагниченность увеличивается при замене Nd на Sm и уменьшается при введении Y и Tb в эквиатомном соотношении с Sm. Это означает, что конфигурационная энтропия мало влияет на процесс намагничивания при комнатной температуре.</p>	[20]

довали микроструктуру и магнитные состояния LaMnO_3 при его слабом легировании ионами Bi^{3+} . Измерения температурных зависимостей показали, что выше 130 К висмут, содержащий манганит лантана $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0,025 \leq x \leq 0,1$), является слабонеоднородным ферромагнетиком, однако ниже 130 К наблюдается переход в состояние спинового стекла.

Значительное внимание материаловедов и инженеров привлекают также ферриты из-за их уникальных оптомагнитных и диэлектрических свойств. В зависимости от структуры различают несколько видов ферритовых материалов: феррит-шпинели, феррит-гранаты, ортоферриты и гексаферриты. Наиболее перспективными являются магнитомягкие ферриты, которые легко намагничиваются и размагничиваются [12]. Эти ферриты имеют высокую намагниченность, тонкую петлю гистерезиса, низкое коэрцитивное поле и небольшие потери энергии. Следовательно, применение магнитомягких ферритов очень полезно в технологических устройствах и уменьшает проблемы с электромагнитными помехами.

Ферриты меди (CuFe_2O_4) являются уникальным примером магнитомягких материалов. Благодаря высокой проницаемости, механической твердости, низкому удельному электросопротивлению и химической стабильности они используются в магнитно-резонансной томографии, магнитном охлаждении и медицинской диагностике. Проведенные в ряде работ исследования показывают, что магнитные и диэлектрические свойства ферритов могут быть улучшены за счет введения ионов РЗМ (La^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} и др.) [12].

Еще одним перспективным классом этих соединений являются редкоземельные ортоферриты RFeO_3 ($\text{R} - \text{Nd}$ и Y) [13]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам они находят применение в фотокатализаторах, приводимых в действие видимым светом, газовых сепараторах, катодах в твердооксидных топливных элементах, сенсорных и магнитооптических материалах. Кроме того, недавние исследования [13] показали перспективность использования наночастиц этих соединений в наногибридных композитах для пиротерапии.

Повышенный интерес исследователей в настоящее время вызывают также низкотемпературные магнитные свойства редкоземельных титанатов со структурой пирохлора, в основном за счет реализации состояния «спинового льда» [14]. Свойства

ми спинового льда обладают титанаты диспрозия $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и гольмия $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Исследуются также другие соединения, которые потенциально могут проявлять подобные свойства, например $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и др. Магнитные характеристики материала в состоянии спинового льда можно описать концепцией существования и движения «магнитных монополей» [14, 15]. Эти необычные магнитные состояния реализуются при сверхнизких температурах, как правило менее 1 К. Несмотря на то, что такие температуры пока не очень удобны для практических применений, проводятся новые эксперименты с монополями, которые позволят лучше понять динамику магнитных дефектов в веществе. И, возможно, в будущем эти разработки все-таки найдут практическое применение, например в технологиях на основе спинтроники.

Объектом подробных экспериментальных и теоретических исследований также является титанат европия со структурой перовскита EuTiO_3 . Он способен проявлять свойства мультиферроика, что характеризует его как потенциального кандидата для использования в многофункциональных устройствах как гражданского, так и военного назначения. Полученные авторами [16] результаты позволяют отнести данный сплав как к магнито-твердым, так и магнитомягким материалам, однако для его эффективного практического применения необходимы дальнейшие исследования.

Интерметаллиды с высокой температурой плавления являются привлекательными материалами для высокотемпературных применений. Перспективные соединения этого типа — интерметаллиды золота и лантаноидов $\text{R}-\text{Au}$ ($\text{R} - \text{Ce}$, Pr , Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb и Lu). Благодаря их электрическим и тепловым свойствам они широко применяются в электронной промышленности. Недавно проведенные исследования показали [17], что эти соединения обладают высокими твердостью и термической стойкостью, а следовательно, могут быть использованы в высокотемпературных технологиях, таких как автомобильные двигатели, авиационная и аэрокосмическая техника, магнитоотрицательные устройства, а также спинтроники.

Перспективным классом соединений РЗЭ являются бориды [18, 19]. Редкоземельные бориды обладают богатым спектром физических свойств. Их электронные и магнитные физические характеристики зависят от валентности редкоземельных атомов, а также от структуры $4f$ -оболочек. К редко-

земельным боридам можно отнести немагнитные материалы (например, LuB_4 и LaB_6), сверхпроводники (LuB_{12}), плотные кондосоединения (CeB_6), ферромагнитный полуметалл (EuB_6), системы с переменной валентностью, которые также могут рассматриваться как кондоизоляторы (SmB_6 , YbB_{12}). Кроме того, существуют различные виды редкоземельных боридов — дибориды, тетрабориды, гексабориды, додекабориды и даже изолирующие высшие бориды и т.д., магнитные и электрические свойства которых активно исследуются учеными.

Еще одним перспективным применением РЗЭ является создание высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), которые содержат не менее 4—5 различных компонентов. Классическими примерами ВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равных атомных долях. Кристаллическая решетка таких сплавов, состоящая из атомов элементов с разными электронным строением и размерами, существенно искажена. Вследствие этого ВЭС обладают рядом улучшенных физических свойств, в том числе и механических. Для них характерны благоприятное сочетание прочности и пластичности, высокая устойчивость как к термическим, так и механическим воздействиям. К настоящему времени изучено множество различных ВЭС (FeCoNiCr , FeCoNiCrMn , NbMoTaW , NbMoTaVW , HfNbTaTiZr и др.).

В последнее время исследования сосредоточены на ВЭС, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру. При этом ключевую роль в улучшении физических характеристик этих соединений играют РЗЭ (DyGdHoTbY , DyGdLuTbY , DyGdLuTbTm и др.) [20]. Тем не менее, несмотря на высокие характеристики разработанных высокоэнтропийных материалов, исследования носят пока чисто научный характер и направлены на установление закономерностей влияния различных факторов на свойства получаемых соединений.

Актуальные исследования в области люминесцентных материалов на основе РЗЭ

В настоящее время ведутся активные работы по синтезу новых перспективных материалов с высокими люминесцентными характеристиками. Как видно из табл. 3, в течение последних нескольких лет люминесцентные материалы, в которых используются оксиды кремния или алюминаты в

качестве неорганических матриц, привлекли значительное внимание [21]. Такие материалы перспективны для применения в оптических зондах, освещении, лазерах, технике обнаружения подделок и фальсификаций и др. Однако использование РЗЭ, в частности Eu^{3+} и Tb^{3+} , в этих основах затруднено, поскольку они не могут быть присоединены к такой матрице напрямую из-за их различной поляриности. Поэтому в течение последних нескольких лет усилия ученых направлены на разработку способов получения этих соединений [22—24]:

- синтез мезопористых наночастиц оксида кремния;
- нековалентная привитая сополимеризация с поверхностью оксида кремния;
- ковалентная связь комплексов РЗЭ с оксидом кремния;
- метод выращивания на затравке комплексов РЗЭ с последующим введением в оболочку диоксида кремния;
- модифицирование поверхности диоксида кремния с помощью катионных поверхностно-активных веществ с последующим присоединением комплексов РЗЭ и др.

Интенсивность фотолюминесценции ионов РЗЭ может быть усилена с помощью некоторых сенсibilизаторов и модификаторов поверхности [25, 26]. Так, ионы некоторых РЗЭ эффективно передают свою энергию возбуждения другим РЗЭ-ионам. Передача энергии может как улучшить интенсивность фотолюминесценции иона РЗЭ, так и привести к генерации белого света путем настройки концентраций иона-донора и иона-акцептора. Передача энергии между примесными ионами играет важную роль в таких процессах, как сенсibilизация и тушение люминесценции.

Механизмы передачи энергии между ионами РЗМ в кристаллофосфорах описаны в обзорах [27, 28]. Они зависят от многих факторов: вида и концентрации ионов РЗЭ, структуры кристаллической решетки, температуры и др. В различных кристаллических решетках лантаноиды могут выступать и как доноры, и как акцепторы энергии. Сведения об ионах лантаноидов, между которыми наблюдается передача энергии, приведены в табл. 4. Из ее данных видно, что ион Ce^{3+} может быть донором энергии для ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , а ему могут передавать энергию ионы Eu^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} . Поэтому наличие примесей этих элементов в основе люминофора, например в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, может

Таблица 3. Исследования в области люминесцентных материалов на основе РЗЭ, опубликованные в период 2018–2020 гг.

Table 3. Studies in the field of luminescent materials based on REE, published for the period 2018–2020

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Люминесцентный материал на основе оксида кремния $\text{SiO}_2@CTAB@Eu(DBM)_3phen$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %)	<p>Синтезирован новый люминесцентный материал на основе оксида кремния $\text{SiO}_2@CTAB@Eu(DBM)_3phen$. Для модификации поверхности SiO_2 использовано катионное поверхностно-активное вещество ЦТАБ. Затем комплекс РЗЭ ($\text{Eu}(\text{DBM})_3phen$) был присоединен к модифицированным микросферам SiO_2.</p> <p>Результаты исследования показали, что полученные люминофоры имеют пик излучения при длине волны 360 нм. Интенсивность люминесценции увеличивалась при добавлении 7–17 мас. % $\text{Eu}(\text{DBM})_3phen$. Между тем комплексы $\text{SiO}_2@CTAB@Eu(DBM)_3phen$ могут сохранять свою люминесценцию в щелочном растворе с $\text{pH} = 8-12$. Кроме этого, они продемонстрировали выдающуюся термостойкость от 120 до 270 °С.</p> <p>Полученный люминесцентный материал $\text{SiO}_2@CTAB@Eu(DBM)_3phen$ потенциально пригоден для синтеза функциональных полимерных композитов или может быть востребован в медицинской диагностике.</p>	[21]
$\text{LiLaMo}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}, \text{R}$ ($\text{R} - \text{Bi}^{3+}$ и Sm^{3+})	Eu, Sm	<p>Серия люминофоров $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}, \text{R}$ ($\text{R} - \text{Bi}^{3+}$ и Sm^{3+}) синтезирована методом высокотемпературной твердотельной реакции на воздухе. Люминофор $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}$ с возбуждением на длине волны 395 нм демонстрирует красный свет в диапазоне $\lambda = 525-725$ нм, при этом интенсивность фотолюминесценции может быть увеличена в ~ 2,35 раза при использовании сенсibilizаторов – ионов Bi^{3+} или Sm^{3+}. Оптимальные концентрации ионов Eu^{3+}, Bi^{3+} и Sm^{3+} составляют 4 %.</p> <p>Экспериментальные результаты показали, что люминофоры $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{3+}, \text{R}$ ($\text{R} - \text{Bi}^{3+}$ и Sm^{3+}) могут использоваться в качестве потенциально красных излучающих материалов для белых светодиодов на основе ближнего ультрафиолета ($\lambda \sim 395$ нм) или синего света ($\lambda \sim 465$ нм).</p>	[25]
Вольфрамат гадолиния, легированный $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Ho, Yb	<p>Исследовано влияние добавки ионов Li^+ на частоту преобразования люминофора вольфрамата гадолиния, легированного $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. В нем образуются две моноклинные кристаллические фазы Gd_2WO_6 и $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$. Люминофоры, легированные $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, демонстрируют интенсивное излучение с повышением частоты (UC) при возбуждении с 976 нм. Добавление иона Li^+ значительно увеличивает интенсивность эмиссии UC.</p> <p>Также установлено, что при введения Li^+ поляриность петли гистерезиса изменяется.</p> <p>Эти люминофоры могут быть перспективны для оптических переключающих устройств.</p>	[26]
Литий-силикатный синий люминофор $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$	CeO_2 (>99,99 %)	<p>Щелочно-земельные силикаты, легированные РЗЭ, широко известны в области люминесцентных материалов.</p> <p>В работе исследован литий-силикатный синий люминофор $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$. Его излучение происходит из двух разных люминесцентных центров. Кроме того, $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7: \text{Ce}^{3+}$ демонстрирует сильное синее излучение при $\lambda \sim 415$ нм с высоким квантовым выходом и стабильное излучение при высокой температуре и непрерывной электронной лучевой бомбардировке.</p> <p>Таким образом, это исследование дает новое понимание для разработки высокоэффективных и высокочистых трихроматических люминофоров.</p>	[29]

Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Люминофор NaCaGaSi ₂ O ₇ :Ce ³⁺ /Tb ³⁺	Tb ₄ O ₇ (99,99 %), CeO ₂ (99,99 %)	<p>Разработан люминофор NaCaGaSi₂O₇:Ce³⁺/Tb³⁺ синие-зеленого свечения для работы в ближних ультрафиолетовых светодиодах белого свечения (WLED).</p> <p>Для проведения исследований методом высокотемпературной твердофазной реакции были синтезированы образцы люминофоров NaCaGaSi₂O₇:Ce³⁺, NaCaGaSi₂O₇:Tb³⁺ и NaCaGaSi₂O₇:Ce³⁺/Tb³⁺.</p> <p>Результаты исследования показали, что передача энергии между Ce³⁺ и Tb³⁺ в матрице происходит в основном по диполь-дипольному механизму, критические расстояния ионных пар (R_c) были рассчитаны методом спектрального перекрытия.</p> <p>Выявлено, что интенсивность эмиссии Ce³⁺ и время жизни распада уменьшаются с увеличением концентрации Tb³⁺ в образцах NaCaGaSi₂O₇:Ce³⁺/Tb³⁺. Полученный люминофор имеет широкую полосу возбуждения – от 230 до 410 нм.</p> <p>Разработанный материал NaCaGaSi₂O₇:Ce³⁺/Tb³⁺ перспективен для применения в светодиодном освещении и дисплеях.</p>	[30]
Гибридный материал на основе оксида графена и РЗЭ Eu–TTA–PMA/GOS	Чистый EuCl ₃	<p>Авторы данной работы взяли за сложную задачу – синтезировать высокоэффективные люминесцентные гибридные материалы на основе оксида графена и редкоземельных элементов с высокими люминесцентными характеристиками. Ее трудность связана с сильным эффектом гашения флюоресценции оксидом графена.</p> <p>Разработанный материал Eu–TTA–PMA/GOS продемонстрировал более сильную интенсивность свечения, более длительный срок службы и лучшую термостойкость, чем у чистых комплексов Eu³⁺.</p> <p>Этот материал имеет много потенциальных применений, например биосенсоры и оптические материалы.</p>	[31]
Новые гибридные люминесцентные материалы на основе РЗЭ	—	<p>Представлены последние исследования в области многокомпонентных люминесцентных материалов на основе РЗМ.</p> <p>Рассмотрены новейшие многокомпонентные гибриды редкоземельных элементов, в том числе неорганические и органические полимерные гибриды, гибриды с пористыми узлами типа «hostguest», соединения типа «ядро–оболочка», наноккомпозиты, гибридные гели, полимерные гибриды и другие специальные соединения. Описаны возможные недостатки и преимущества этих соединений.</p>	[32]
Люминофоры AZrO ₃ (A – Ba, Ca, Sr), легированные РЗЭ	—	<p>Рассматриваются люминофоры на основе циркония (CaZrO₃, BaZrO₃ и SrZrO₃), легированные РЗЭ, синтезированные различными способами.</p> <p>Проведено сопоставление различных типов люминофоров на основе циркония. Приводятся способы синтеза, характеристики, оптические свойства и обсуждены области их применения, например для дисплеев и датчиков.</p>	[33]

Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
Фотолюминесцентные материалы, легированные РЗЭ	—	<p>Описаны структура и оптические свойства различных фотолюминесцентных материалов, легированных редкоземельными элементами.</p> <p>Показано, что на интенсивность фотолюминесценции существенное влияние оказывают структурные изменения люминофоров. Рассмотрены различные процессы, влияющие на эти изменения.</p> <p>Исследовано влияние на свойства люминофоров условий синтеза, процесса отжига, концентрации донорных и акцепторных ионов, времени реакции, сенсibilизаторов и модификаторов поверхности.</p> <p>Обсуждаются будущие возможности для изменения структуры и свойств люминофоров. Также рассматриваются новые химически синтезированные люминофоры, легированные редкоземельными элементами.</p>	[34]
Галоидные соединения на основе РЗЭ	ReCl_3 (Re – Sc, Y, La)	<p>Разработка новых экологически чистых люминесцентных материалов имеет огромное значение для производства полупроводников, датчиков и дисплеев. Авторы синтезировали серию галоидных соединений на основе редкоземельных элементов Sc, Y и La с использованием метода твердофазного синтеза: $\text{Rb}_8\text{CuSc}_3\text{Cl}_{18}$, $\text{Rb}_8\text{CuY}_3\text{Cl}_{18}$, $\text{Rb}_8\text{AgSc}_3\text{Cl}_{18}$ и Rb_2LaCl_5.</p> <p>Полученные результаты показали, что $\text{Rb}_8\text{CuSc}_3\text{Cl}_{18}$ дает синее фотолюминесцентное излучение. В этом соединении два иона Cu (I) соединены с тремя редкоземельными галоидными октаэдрами, образуя кластер. Появление Cu(I) галоидного кластера открывает новую стратегию для создания перспективных люминофоров.</p>	[35]
$\text{TiO}_2:\text{Nd}-\text{Al}$	Nd_2O_3	<p>Показано, что совместное легирование алюминием и неодимом улучшает характеристики тонкопленочных материалов диоксида титана (TiO_2). Для проведения исследования были изготовлены тонкие пленки $\text{TiO}_2:\text{Nd}$ и $\text{TiO}_2\text{Nd}-\text{Al}$ на подложке Si, используя технику лазерной абляции.</p> <p>Показано, что совместное легирование Al и Nd усиливает излучение Nd^{3+} при косвенном возбуждении через узкополосные фотоны и снижает его при прямом возбуждении. Установлено также, что добавки Al и Nd вызывают изменения в кристаллическом поле вокруг иона РЗЭ.</p> <p>Исследования образцов показали, что Al подавляет нерадикационное возбуждение ионов Nd^{3+} в TiO_2. Подавление безызлучательных процессов считается результатом редуцированной кластеризации, которая способствует снятию возбуждения посредством миграции энергии и, таким образом, имеет важное значение для повышения эффективности инфракрасных светодиодных материалов.</p>	[36]
Высокодисперсные формы оксида цинка, легированного РЗЭ	Tm, Er, Eu, Yb, Sm, Ho, Nd, Pr	<p>Легирование ZnO редкоземельными и 4d-переходными элементами является популярным методом манипулирования оптическими характеристиками систем ZnO.</p> <p>Исследованы свойства порошков оксида цинка, легированных РЗМ, полученных по различным технологиям. Изучены работы по получению описанных структур. Определены критерии подбора лучших технологических параметров роста тонких пленок.</p>	[37]

Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
<p>Нанокристаллический люминофор Y_2O_3, легированный Tb^{3+}</p>	<p>Tb</p>	<p>Нанолуминофор Y_2O_3, легированный Tb^{3+}, был получен методом синтеза в реакциях горения.</p> <p>Исследование методами рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) выявило нанокристаллическую природу образца. В спектре поглощения ультрафиолетового излучения, видимого и ближнего инфракрасного излучения нанолуминофора наблюдалось большое количество полос, обусловленных зоной переноса заряда и электронными переходами $4f-4f$ иона Tb^{3+}.</p> <p>Нанолуминофор Y_2O_3, легированный Tb^{3+}, излучает интенсивный зеленый свет. Оптимальная интенсивность излучения достигается при концентрации 1 мол. % Tb^{3+}.</p> <p>Отжиг синтезированного люминофора при более высокой температуре повышает интенсивность излучения до 5 раз. Это связано с увеличением кристалличности образца, уменьшением поверхностных дефектов и центров оптического тушения.</p> <p>Согласно диаграмме СIE образцы Y_2O_3, легированные Tb^{3+}, имеют фотохромную природу (цветовую перестройку) с изменением концентрации иона Tb^{3+} и длины волны возбуждения.</p> <p>Проведенные исследования показали, что отожженный материал имеет увеличенный срок службы.</p> <p>Таким образом, полученный материал может быть использован в фотохромных дисплеях и фотонных устройствах.</p>	<p>[38]</p>
<p>Люминофоры $Gd_2(MoO_4)_3$, легированные $Ho^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$</p>	<p>Ho, Tm, Yb</p>	<p>Синтезированы люминофоры на основе $Gd_2(MoO_4)_3$, легированные ионами трех РЗЭ: $Ho^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ традиционным золь-гель методом. Обнаружено, что люминофоры могут излучать интенсивное свечение синего (475 нм), зеленого (542 нм) и красного (660 нм) цветов с повышением частоты при лазерном возбуждении $\lambda = 980$ или 915 нм. В частности, цвет излучения люминофоров можно настроить от красного до лавандового, регулируя мощность непрерывных лазеров с длиной волны 980 или 915 нм.</p> <p>Кроме того, исследована люминесценция с повышением частоты при возбуждении импульсным лазером с $\lambda = 980$ нм. Цвет излучения изменяется от зеленого до синего и от зеленого до желтого в зависимости от частоты и ширины импульса.</p> <p>Комбинируя вышеперечисленные методы, реализуются многоцветный и белый свет, что указывает на потенциальное применение этих материалов в цветных дисплеях с динамическим отображением.</p>	<p>[39]</p>
<p>$ZnWO_4$, легированный $Tm^{3+}, Yb^{3+}, Mg^{2+}$</p>	<p>Tm, Yb</p>	<p>Синтезирован люминофор $ZnWO_4$, легированный Tm^{3+}, Yb^{3+} и Mg^{2+}, методом твердофазной реакции.</p> <p>Присутствие иона Mg^{2+} улучшает кристалличность и размер частиц люминофора.</p> <p>Благодаря ионам Tm^{3+}, Yb^{3+} люминофор демонстрирует фотолюминесценцию с повышением частоты. При возбуждении с $\lambda = 976$ нм люминофор имеет синее свечение с увеличенной частотой и излучение в ближней инфракрасной области. В присутствии иона Mg^{2+} интенсивность излучения возрастает до 2 раз.</p>	<p>[40]</p>

Продолжение таблицы 3

Continuation of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
YVO ₄ , легированный Tm ³⁺ /Yb ³⁺ /Zn ²⁺	Tm, Yb	<p>Люминофоры метаванадата иттрия (YVO₄), легированные Tm³⁺/Yb³⁺/Zn²⁺, получены с помощью химического соосаждения и твердофазного метода.</p> <p>При возбуждении диодным лазером непрерывного действия на длине волны 980 нм у образца YVO₄, легированного Tm³⁺, Yb³⁺ и Zn²⁺, наблюдалось увеличение синего свечения примерно в 3000 по сравнению с люминофором YVO₄, легированным только Tm³⁺, и в 40 раз по сравнению с люминофором YVO₄, легированным Tm³⁺ и Yb³⁺.</p> <p>Исследование эмиссии с понижением частоты (DC) показало увеличение примерно в 50 раз для синей полосы в люминофорах, легированных тремя РЗЭ, по сравнению с образцами с добавкой одного элемента.</p> <p>Разработанные люминофоры могут быть использованы в люминесцентной спектроскопии, устройствах отображения и ультрафиолетовых чиповых светодиодах.</p>	[41]
BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ : :Li ⁺ /Tm ³⁺ /Er ³⁺ /Yb ³⁺	Tm, Er, Yb	<p>Люминофоры BaBi₂Nb₂O₉:Li⁺/Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ были успешно синтезированы высокотемпературным твердофазным методом. Благодаря содержанию Tm³⁺ и Li⁺ они демонстрируют белое свечение с повышением частоты. Кроме того, белый свет получен при введении 2 % Li, 0,5 % Tm³⁺, 0,05 % Er³⁺ и 8 % Yb³⁺.</p> <p>Таким образом, соединение BaBi₂Nb₂O₉ перспективно в качестве матрицы для люминофоров, генерирующих «красное–зеленое–синее» свечение.</p>	[42]
Нанокристаллический люминофор Y ₂ O ₃ , легированный Sm ³⁺	Sm	<p>Люминофор Y₂O₃, легированный Sm³⁺, получен синтезом в реакциях горения. Он излучает красновато-оранжевый цвет с центром на λ = 606 нм благодаря переходу 4G_{5/2} → 6H_{7/2} при возбуждении с различными длинами волн – 238, 363, 407, 424 и 464 нм. Интенсивность излучения отожженного люминофора повышается до 3 раз.</p> <p>Улучшение интенсивности фотолюминесценции связано с увеличением кристалличности, размера частиц и уменьшением центров оптического гашения. Срок службы уровня 4G_{5/2} увеличивается в отожженном люминофоре.</p> <p>Таким образом, нанокристаллический люминофор Y₂O₃, легированный Sm³⁺, может быть перспективен для дисплеев и фотонных устройств.</p>	[43]
ZnGa ₂ O ₄ , легированный Er ³⁺ /Yb ³⁺ /Li ⁺	Er, Yb	<p>Впервые ярко выраженная красная люминесценция наблюдалась в люминофоре ZnGa₂O₄, легированном Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺, синтезированным методом твердофазной реакции.</p> <p>Спектры поглощения имеют большое количество пиков в ультрафиолетовой и ближней видимой областях спектра из-за ионов Er³⁺ и Yb³⁺.</p> <p>Люминофор ZnGa₂O₄, легированный Er³⁺/Yb³⁺, проявлял излучение с повышением частоты зеленого, красного цветов при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм. Исследования показали зависимость цвета люминофора в зависимости от концентрации ионов Er³⁺ и мощности падающего излучения.</p> <p>Интенсивность люминесценции люминофора, легированного Er³⁺/Yb³⁺, была увеличена более чем в 2 раза благодаря добавке Li⁺. Предполагается, что увеличение интенсивности свечения связано с увеличением кристалличности и размера частиц люминофора. Время жизни уровней 4S_{3/2} и 4F_{9/2} также увеличилось в присутствии ионов Li⁺.</p> <p>Люминофор ZnGa₂O₄, легированный Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺, может быть использован в устройствах фотонного, оптического нагрева и измерения температуры.</p>	[44]

Окончание таблицы 3

End of table 3

Объекты исследования	Используемые РЗЭ и их соединения	Особенности исследования	Лит. источник
<p>Наноразмерные люминофоры $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ (M – Y, Gd) и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$</p>	<p>Y_2O_3, Gd_2O_3, Eu_2O_3 (99,99 %)</p>	<p>Разработан способ получения новых сложнооксидных нанолюминофоров путем испарения электронным пучком в вакууме или атмосфере аргона красно-оранжевых кристаллофосфоров РЗЭ составов $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ (M – Y, Gd) и $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$.</p> <p>Предположительно обнаружено восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в электронном пучке за счет разрыва связи Si(Ge)–O в тетраэдрах SiO_4 и GeO_4 в процессе испарения образцов и захвата высвободившегося электрона ионами Eu^{3+}.</p> <p>Изучены спектрально-люминесцентные характеристики поликристаллических люминофоров $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ (M – Y, Gd), $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ и полученных на их основе наноразмерных люминофоров. Установлено, что при переходе от объемного образца $\text{Ca}_2\text{Y}_{8(1-x)}\text{Eu}_{8x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ к нанопорошку величина ширины запрещенной зоны (E_g) увеличивается. Обнаружена модификация КР-спектров при переходе образцов люминофоров в наноразмерное состояние. Полученные наноразмерные люминофоры имеют синее свечение, а на основе германата – белое.</p>	[45]

Таблица 4. Передача энергии между ионами РЗЭ [27]

Table 4. Energy transfer between REE ions [27]

Ион – акцептор энергии	Ион – донор энергии
Ce^{3+}	Eu^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+}
Pr^{3+}	Nd^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+}
Nd^{3+}	Er^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+}
Sm^{3+}	Dy^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}
Eu^{3+}	Er^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}
Tb^{3+}	Ce^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}
Dy^{3+}	Er^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+}
Ho^{3+}	Tm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}
Er^{3+}	Ho^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}
Tm^{3+}	Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+}
Yb^{3+}	Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}

существенно изменять оптические характеристики люминесцентных составов.

Авторы [25] синтезировали люминофор $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8$, легированный Eu^{3+} , Sm^{3+} и Bi^{3+} , методом твердофазного синтеза при высокой температуре. Полученный люминофор продемонстрировал интенсивное красное понижающее преобразование фотолюминесценции за счет переноса энергии от ионов Sm^{3+} и Bi^{3+} к Eu^{3+} . В работе [26]

исследовано влияние ионов Li^+ на частоту преобразования и внутреннюю оптическую бистабильность вольфрамата гадолиния, легированного Ho^{3+} и Yb^{3+} . Введение ионов Li^+ увеличивает интенсивность УС-излучения такого люминофора.

В настоящее время большое внимание исследователей привлекает изучение люминофоров в нанокристаллическом состоянии (сложные оксиды, фосфаты, ванадаты, титанаты, молибдаты, фто-

риды и т.д.) [38, 45, 46]. Нанолюминофоры, т.е. нанокристаллические диэлектрические материалы, легированные некоторыми редкоземельными ионами, могут демонстрировать новые, а в ряде случаев улучшенные оптические свойства по сравнению с традиционными люминофорами. При этом возможно целенаправленно изменять оптические и люминесцентные свойства нанолюминофоров, используя размерные эффекты, что может оказаться очень важным для практических применений.

Перспективными являются наночастицы, легированные фторидами РЗЭ. В частности, синтезированы и исследованы оптические свойства и структура наночастиц LaF_3 , легированных Eu , Er , Nd , Ho , Ce^{3+} , Tb^{3+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, и NaYF_4 , легированных $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ или $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, а также частиц $\text{YF}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YF}_3:\text{Tb}^{3+}$, $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} и др. [46]. Такие материалы обычно имеют низкую энергию фононов, что приводит к малой вероятности безызлучательного распада и, следовательно, к высокой интенсивности свечения по сравнению с большинством других неорганических матриц.

С появлением методов синтеза коллоидных растворов люминесцентных нанокристаллов, легированных РЗЭ, возможна реализация их уникальных оптических свойств в биотехнологических применениях. Например, эти материалы становятся потенциальными кандидатами для использования в качестве биологических меток. Также путем синтеза в реакциях горения авторами [38] получен оксидный нанолюминофор на основе Y_2O_3 , активированный ионами Tb^{3+} , который излучает интенсивный зеленый свет и может быть использован в фотохромных дисплеях и фотонных устройствах.

При легировании нанолюминофора Y_2O_3 ионами Sm^{3+} получено красновато-оранжевое свечение с пиком на длине волны 606 нм [43]. Такой материал также может быть перспективен для дисплеев и фотонных устройств. Авторы [45] разработали способ получения сложнооксидных силикатных и германатных нанолюминофоров, содержащих ионы Eu^{3+} ($\text{Ca}_2\text{Y}(\text{Gd})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$). Установлено, что при переходе из кристаллического в наноаморфное состояние эти люминофоры изменяют цвет фотолюминесценции с красно-оранжевого на синий и белый. Такие материалы перспективны для конструирования LED-устройств.

Неорганические люминофоры, легированные РЗЭ, широко используются в светодиодах (WLED)

и дисплеях полевой эмиссии (FED) из-за их высокой яркости, стабильности и экологичности. С целью улучшения световых характеристик светодиодов и дисплеев, таких, например, как световая эффективность, цветность и срок эксплуатации, продолжают работы по созданию новых высокоэффективных люминофоров [29, 30]. В последние годы многие исследования в этой области посвящены литийсодержащим щелочно-земельным силикатам ($\text{Li}-\text{M}-\text{Si}-\text{O}$). Авторы [29] для активации этих люминофоров использовали ионы Ce^{3+} . Также ведутся разработки новых люминофоров на основе оксида/диоксида циркония, например CaZrO_3 и SrZrO_3 , легированных Gd^{3+} и Eu^{3+} [33]. Такие материалы наиболее перспективны для дисплеев FED и плазменных дисплейных панелей. Кроме того, предложены способы повышения эффективности инфракрасных светодиодных тонкопленочных материалов на основе TiO_2 , в частности за счет двойного легирования с использованием Al и Nd [36].

Высокоэффективные люминофоры, легированные РЗЭ, изготавливаются на основе микро- и наноструктурированного ZnO [37]. Этот материал имеет большие перспективы для создания полностью интегрированного дисплея с полевой эмиссией. Легирование редкоземельными металлами данного полупроводника открывает перспективы создания светоизлучающих приборов (LED) на заданную длину волны как в видимой (при легировании Tm , Er и Eu), так и ближней инфракрасной (при легировании Yb , Sm и Er) областях спектра. Приборы на основе ZnO , легированного Er , Ho , Nd и Pr , могут работать при повышенных температурах и воздействиях ионизирующих излучений, поскольку температурный спад внутрицентровых переходов обратно пропорционален величине ширины запрещенной зоны. Однако все потенциальные улучшенные характеристики могут быть достигнуты лишь при высокой эффективности легирования полупроводниковой матрицы [37].

Интересные оптические свойства демонстрируют люминофоры, легированные тремя РЗЭ, например: YVO_4 , легированный $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, или $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, легированный $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, или $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, легированный $\text{Li}^+/\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, и др. [39—42] Они излучают свечение с настраиваемым цветом, что приводит к генерации белого света, перспективного в устройствах отображения, чиповых светодиодах и т.п.

Ряд публикаций за последние годы посвя-

шен синтезу новых гибридных соединений ($\text{NaCaGaSi}_2\text{O}_7 : \text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, Eu—ТТА—PMA/GOS и др.), пригодных для использования в светодиодах и оптических материалах [30—32]. В работе [35] показана возможность синтеза галоидных соединений на основе меди и редкоземельных элементов (Sc, Y, La), демонстрирующих синее фотолюминесцентное излучение, пригодное для использования в датчиках и дисплеях. Однако, несмотря на большие успехи, достигнутые в области люминесцентных гибридных редкоземельных материалов, практическое их использование пока затруднено, поскольку необходимы дальнейшие исследования их микроструктуры и свойств, а также усовершенствование способов синтеза [34].

Заключение

В представленном литературном обзоре охарактеризованы две важные сферы практического применения РЗМ, их соединений и сплавов в современных отраслях науки и техники — создание магнитных и люминесцентных материалов. Уникальные физические и химические характеристики РЗМ делают их привлекательными для использования в инновационных направлениях производства, поэтому сферы их применения расширяются высокими темпами. Однако следует отметить, что возможности такого применения могут быть реализованы при условии обеспечения определенных требований к исходным компонентам и конечной продукции по химическому составу — содержанию матричных, легирующих компонентов, сопутствующих элементов и примесей. Только при обеспечении этих требований может быть достигнуто необходимое качество материалов, и для этого нужно создать соответствующие методы диагностики и контроля. Поэтому следующим важным шагом должна быть разработка рациональных технических требований к их составу и созданию методов целевого определения технологически важных компонентов и примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

Funding: *The study was supported by the grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180).*

Литература/References

1. Lee Y.I., Wong Y.J., Chang H.W., Chang W.C. Magn coercivity enhancement of hot-deformed NdFeB magnets by doping $\text{R}_{80}\text{Ga}_{20}$ (R = Pr, Dy, Tb) alloys. *Mater.* 2019. Vol. 478. P. 43—47.
2. Chang H.W., Lee Y. I., Liao P.H., Chang W.C. Significant coercivity enhancement of hot deformed NdFeB magnets by doping Ce-containing $(\text{PrNdCe})_{70}\text{Cu}_{30}$ alloys powders. *Scripta Mater.* 2018. Vol. 14615. P. 222—225.
3. Li J., Guo C., Zhou T., Qi Z., Zhu M. Effects of diffusing DyZn film on magnetic properties and thermal stability of sintered NdFeB magnets. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2018. Vol. 454. P. 215—220.
4. Zeng H., Liu Z., Li W., Zhang J., Guo B. Significantly enhancing the coercivity of NdFeB magnets by ternary Pr—Al—Cu alloys diffusion and understanding the elements diffusion behavior. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2019. Vol. 4711. P. 97—104.
5. Li J., Huang X., Zeng L., Ouyang B., Zhong Z. Tuning magnetic properties, thermal stability and microstructure of NdFeB magnets with diffusing Pr—Zn films. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. Vol. 4115. P. 81—87.
6. Fan X., Ding G., Chen K., Guo S., Yan A. Whole process metallurgical behavior of the high-abundance rare earth elements LRE (La, Ce and Y) and the magnetic performance of $\text{Nd}_{0.75}\text{LRE}_{0.25}\text{—Fe—B}$ sintered magnets. *Acta Mater.* 2018. Vol. 1541. P. 343—354.
7. Chen H., Yang X., Sun L., Yu P., Luo L. Effects of Ag on the magnetic and mechanical properties of sintered NdFeB permanent magnets. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2019. Vol. 4851. P. 49—53.
8. Li D., Li Y., Pan D., Zhang Z., Choi C.J. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials. *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2019. Vol. 4691. P. 535—544.
9. Popov V., Koptyug A., Radulov I., Maccari F., Muller G. Prospects of additive manufacturing of rare-earth and non-rare-earth permanent magnets. *Proc. Manufact.* 2018. Vol. 21. P. 100—108.
10. Choudhary N., Verma M.K., Sharma N.D., Sharma S., Singh D. Correlation between magnetic and transport properties of rare earth doped perovskite manganites $\text{La}_{0.6}\text{R}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (R = La, Nd, Sm, Gd, and Dy) synthesized by Pechini process. *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 24215. Art. 122482.
11. Тарасенко Т.Н., Линник А.И., Вальков В.И., Бурховецкий В.В., Кравченко З.Ф., Каменев В.И., Мазур А.С. Особенности микроструктуры и магнитных свойств твердых растворов $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при слабом легировании висмутом ($x = 0,025 \div 0,1$). *Труды КИЦ РАН. Химия и материаловедение.* 2018. Т. 9. No. 2. С. 743—748. Tarasenko T.N., Linnik A.I., Valkov V.I., Burkhovetsky V.V., Kravchenko Z.F., Kamenev V.I., Mazur A.S. Features of the microstructure and magnetic properties of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$

- solid solutions upon weak doping with bismuth ($x = 0.025 \pm 0.1$). *Trudy KNTs RAN. Khimiya i materialovedenie*. 2018. Vol. 9. No. 2. P. 743–748 (In Russ.).
12. Kanna R.R., Sakthipandi K., Seeni S.M. Maraikkayar M.A., Lenin. N. Doping effect of rare earth (lanthanum, neodymium and gadolinium) ions on structural, optical, dielectric and magnetic properties of copper nanoferrites. *J. Rare Earths*. 2018. Vol. 36. P. 1299–1309.
 13. Oliveira A., Hneda M.L., Fernandez-Outon L.E., Barros de Sousa E.M., Ardisson J.D. Synthesis and characterization of nanocomposites based on rare earth orthoferrites and iron oxides for magnetic hyperthermia applications. *Ceram. Inter*. 2019. Vol. 45. P. 17920–17929.
 14. Nemytova O.V., Piir I.V., Koroleva M.S., Perov D.V., Rinkevich A.B. Magnetic properties of nanocomposite and bulk rare earth titanates $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Magnetism and Magnetic Mater*. 2020. Vol. 49415. Art. 165800.
 15. Castelnovo C., Moessner R., Sondhi S.L. Magnetic monopoles in spin ice. *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 42–45.
 16. Черепов В.В., Кропачев А.Н., Будин О.Н. Получение титаната европия EuTiO_3 способом твердофазного спекания и изучение его магнитных свойств. *Труды КНЦ РАН. Химия и материаловедение*. 2019. Т. 10. С. 408–411.
Cherepov V.V., Kropachev A.N., Budin O.N. Obtaining europium titanate EuTiO_3 by solid phase sintering and studying its magnetic properties. *Trudy KNTs RAN. Khimiya i materialovedenie*. 2019. Vol. 10. P. 408–411 (In Russ.).
 17. Ahmad S., Ahmad R., Ahmad I. Physical properties and possible applications of gold-based rare earth intermetallics (R-Au): A review. *J. Magnetism and Magnetic Mater*. 2019. Vol. 49015. Art. 165477.
 18. Gabani S., Flachbart K., Siemensmeyer K., Mori T. Magnetism and superconductivity of rare earth borides. *J. Alloys Compd*. 2020. Vol. 821. Art. 153201.
 19. Mori T. Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: Boron cluster and layered compounds. *J. Solid State Chem*. 2019. Vol. 275. P. 70–82.
 20. Guo X., Guo Y. Effects on structure and magnetic properties of SmCo_5 based intermetallic compounds by increasing configuration entropy from binary to quaternary equiatomic rare earths at Sm site. *J. Alloys Compd*. 2020. Vol. 81315. Art. 152230.
 21. Shen S., Kang M., Lu A., Chen K., Sun R. Synthesis of silica/rare-earth complex hybrid luminescence materials with cationic surfactant and their photophysical properties. *J. Phys. Chem. Sol*. 2019. Vol. 133. P. 79–84.
 22. Moretti E., Bellotto L., Basile M., Malba C., Enrichi F., Benedetti A., Polizzi S. Investigation on the effect of $\text{Tb}(\text{dbm})_3\text{phen}$ on the luminescent properties of $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ -containing mesoporous silica nanoparticles. *Mater. Chem. Phys*. 2019. Vol. 142. P. 445–452.
 23. Moretti E., Talon A., Storaro L., Alessia Le Donne, Binetti S., Benedetti A., Polizzi S. Concentration quenching and photostability in $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ embedded in mesoporous silica nanoparticles. *J. Lumin*. 2014. Vol. 146. P. 178–185.
 24. Huang J., Zhou L., Lan Y., Gong F., Li Q., Sun J. Synthesis and luminescence properties of the red phosphor $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ for white light-emitting diode application. *Centr. Eur. J. Phys*. 2011. Vol. 9. P. 975–979.
 25. Cao R., Liao C., Xiao F., Zheng G., Hu W., Guo Y., Ye Y. Emission enhancement of $\text{LiLaMo}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by co-doping with Bi^{3+} and Sm^{3+} ions. *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 149. P. 574–580.
 26. Yadav R.V., Singh A.K., Bahadur A., Yadav T.P., Yadav R.S., Rai S.B. Effect of Li^+ on frequency upconversion and intrinsic optical bistability of $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped gadolinium tungstate phosphor. *J. Phys. Chem. Sol*. 2018. Vol. 119. P. 138–146.
 27. Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев: Наук. думка, 1976.
Poluektov N.S., Efrushina N.P., Gava S.A. Determination of trace amounts of lanthanides by luminescence of crystalline phosphors. Kiev: Naukova Dumka, 1976 (In Russ.).
 28. Ермолаев В.П., Бодунов Е.И., Сवेशникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977.
Ermolaev V.P., Bodunov E.I., Sveshnikova E.B. Shakhverdov T.A. Non-radiative energy transfer of electronic excitation. Leningrad: Nauka, 1977 (In Russ.).
 29. Wu Q., He Z., Huang Q., Zhao Q., Zhou J. The electronic structure, site occupancy and luminescent properties of Ce^{3+} activated $\text{Li}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ blue phosphor. *Ceram. Inter*. 2020. Vol. 46. No. 4. P. 4511–4518.
 30. Li Q., Cheng L., Zhang W., Xie J., Zhang X. Luminescence properties and energy transfer investigations of Ce^{3+} and Tb^{3+} co-doped $\text{NaCaGaSi}_2\text{O}_7$ phosphors. *Appl. Radiation and Isotopes*. 2019. Vol. 150. P. 175–181.
 31. Zhang X., Zhang W., Li Y., Li C. Hybrid luminescent materials of graphene oxide and rare-earth complexes with stronger luminescence intensity and better thermal stability. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 140. P. 150–156.
 32. Li Q., Yan B. Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials. *J. Rare Earths*. 2019. Vol. 37. P. 113–123.
 33. Tripathi S., Tiwari R., Shrivastava A.K., Singh V.K., Dubey V. A review reports on rare earth activated AZrO_3 (A = Ba, Ca, Sr) phosphors for display and sensing applications. *Optik*. 2018. Vol. 157. P. 365–381.

34. Yadav R.S., Rai S.B., Dhoble S.J. Recent advances on morphological changes in chemically engineered rare earth doped phosphor materials. *Progr. Sol. State Chem.* 2020. Vol. 57. Art. 100267.
35. Lin J., Kang J., Quan L.N., Lin Z., Kong Q., Lai M., Yu S., Wang L., Wang L.W., Toney M.F., Yang P. Copper(I)-based highly emissive all-inorganic rare-earth halide clusters. *Mater.* 2019. Vol. 1. No. 1. P. 180–191. DOI: 10.1016/j.matt.2019.05.027.
36. Murayama M., Yoda K., Komuro S., Crowe I.F., Zhao X. Effect of Al co-doping on the luminescence properties of Nd³⁺-doped TiO₂ thin films. *J. Luminescence.* 2019. Vol. 216. Art. 116656.
37. Кемелбекова А.Е., Мухамедшина Д.М. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка легированных редкоземельными элементами (обзор). *Комплексное использование минерального сырья.* 2019. Т. 311. No. 4. С. 12–18.
Kemalbekova A.E., Muhamedshin D.M. Synthesis of finely dispersed forms of zinc oxide doped with rare earth elements (review). *Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya.* 2019. Vol. 311. No. 4. P. 12–18 (In Russ.).
38. Sagar R., Shyam Y., Rai B. Concentration and wavelength dependent frequency downshifting photoluminescence from a Tb³⁺ doped yttria nano-phosphor: A photochromic phosphor. *J. Phys. Chem. Sol.* 2018. Vol. 114. P. 179–186.
39. Hao H., Lu H., Ao G., Song Y., Wang Y., Zhang X. Tunable emission color of Gd₂(MoO₄)₃:Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ phosphors via different excitation condition. *Dyes and Pigments.* 2018. Vol. 148. P. 298–305.
40. Yadav R.S., Dhoble S.J., Rai S.B. Enhanced photoluminescence in Tm³⁺, Yb³⁺, Mg²⁺ tri-doped ZnWO₄ phosphor: Three photon upconversion, laser induced optical heating and temperature sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2018. Vol. 273. P. 1425–1434.
41. Yadav M., Mondal M., Mukhopadhyay L., Rai V.K. Intense blue upconversion emission and intrinsic optical bistability in Tm³⁺/Yb³⁺/Zn²⁺ tridoped YVO₄ phosphors. *Methods Appl. Fluoresc.* 2018. Vol. 6. No. 2. Art. 025001.
42. Façanha M.X., João F.F. do Carmo, Tasso P.C. do Nascimento, Sales O., Santos W.Q., Gouveia-Neto A.S., Carlos J. da Silva, Sombra A.S.B. A novel white-light emitting BaBi₂Nb₂O₉: Li⁺/Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ upconversion phosphor. *J. Luminescence.* 2018. Vol. 204. P. 539–547.
43. Yadav R.S., Rai S.B. Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of Sm³⁺ doped Y₂O₃ nano-crystalline phosphor. *Optics Laser Technol.* 2019. Vol. 111. P. 169–175.
44. Yadav R.S., Bahadur A., Rai S.B. Concentration and pump power-mediated color tunability, optical heating and temperature sensing via TCLs of red emission in an Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺ co-doped ZnGa₂O₄ phosphor. *RSC Advances.* 2019. Vol. 9. P. 40092–40108.
45. Зуев М.Г., Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Васин А.А., Бакланова И.В. Новые наноразмерные люминофоры, полученные испарением силикатов и германатов РЗЭ. *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. No. 5. С. 1003–1011.
Zuev M.G., Ilves V.G. Sokovnin Y.S., Vasin A.A., Baklanova I.V. New nanoscale phosphors obtained by evaporation of REE silicates and germanates. *Fizika tverdogo tela.* 2019. Vol. 61. No. 5. P. 1003–1011 (In Russ.).
46. Vetrone F., Capobianco J.A. Lanthanide-doped fluoride nanoparticles: luminescence, upconversion, and biological applications. *Int. J. Nanotechnol.* 2008. Vol. 5. P. 9–12.