

Е. И. Сальникова (к.х.н., доц.)^{1,2}, А. В. Матигоров (зав. лаб.)¹,
Д. Г. Гуломов (студ.)¹, О. В. Андреев (д.х.н., проф., зав. каф.)¹

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

¹ Государственный аграрный университет Северного Зауралья, кафедра общей химии
625003, г. Тюмень, ул. Республики, 7; тел./факс (3452) 290181, e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

² Тюменский государственный университет, кафедра неорганической и физической химии
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, 10; тел./факс (3452) 597400, e-mail: e.i.salnikova@utmn.ru

E. I. Salnikova^{1,2}, A. V. Matigorov², D. G. Gulomov², O. V. Andreev²

SYNTHESIS, MORPHOLOGY OF PARTICLES, OPTICAL PROPERTIES OF $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

¹ Northern Trans-Ural State Agricultural University
7, Respubliki Str., 625003, Tyumen, Russia; ph. (3452) 290181, e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

² Tyumen State University
10, Semakova Str., 625003, Tyumen, Russia; ph. (3452) 597400, e-mail: e.i.salnikova@utmn.ru

Методом мокрой химии при совместном гидролизе сульфатов гадолиния, европия и мочевины в водно-этанольной смеси, дальнейшем отжиге в инертной атмосфере и последовательной обработке в потоке H_2 , H_2S получен твердый раствор $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})O_2S$, гексагональная, $a = b = 3.855 \text{ \AA}$, $c = 6.671 \text{ \AA}$. Исследование морфологии частиц полученного соединения показало, что образовавшиеся частицы имеют сферическую форму с размерами 220–550 нм. При возбуждении 466 нм данный оксисульфид показывает эффективную люминесценцию в красной области спектра на длине волны 625 нм.

Ключевые слова: восстановление; дифрактограмма; люминесценция; морфология частиц; оксиды; оксисульфиды; окосульфаты; оптические свойства; редкоземельные элементы; рентгенофазовый анализ; сульфаты; твердые растворы.

Авторы выражают свою благодарность PhD Se'miyou. A. Osseni за консультирование по методике получения сферических частиц.

Соединения Ln_2O_2S , легированные редкоземельными ионами, проявляют люминесцентные свойства, что определяет их практическое значение и целесообразность фундаментальных исследований^{1–5}. В ряду этих материалов выделяют оксисульфиды $Ln_2O_2S:Eu^{3+}$ ($Ln = La, Gd, Y$),

By wet chemistry method at joint hydrolysis of gadolinium, europium and urea sulfates in water-ethanol mixture, further annealing in inert atmosphere and sequential processing in H_2 , H_2S stream was obtained the solid solution, $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})O_2S$, hexagonal, $a = b = 3.855 \text{ \AA}$, $c = 6.671 \text{ \AA}$. The particles morphology investigation figures that compound particles have a spherical shape with dimensions of 220–550 nm. When excited at a wavelength of 466 nm, the compound exhibits effective luminescence in the red region of the spectrum at a wavelength of 625 nm.

Key words: luminescence; optical properties; oxides; oxysulfide; oxysulphides; particles morphology; rare earth elements; recovery; solid solutions; sulfates; X-ray diffraction; X-ray diffraction pattern.

The authors express their gratitude to PhD Se'miyou. A. Osseni for advising on the technique for producing spherical particles.

которые уже нашли применение при создании люминесцентных дисплеев, солнечных батарей, светодиодов^{6–9}, биосенсоров для получения изображений методом компьютерной и магнитно-резонансной томографии¹⁰. Активированные редкоземельными элементами оксисульфиды $Ln_2O_2S:Ln'$ являются люми-

Дата поступления 10.06.19

нофорами синего, зеленого и красного свечения. Высокая чувствительность позволяет прогнозировать их потенциальное применение как для создания оптических датчиков температуры, так и в качестве рентгенолюминофоров в экранах рентгеновских электронно-оптических преобразователей^{14–17}. Оксисульфид иттрия, легированный ионами европия ($Y_2O_2S:Eu^{3+}$), используется в ультрафиолетовых светодиодах путем смешивания с синими и зелеными люминофорами для получения белого света. В работе¹⁸ продемонстрировано влияние формы, размера и концентрации активатора (Eu^{3+}) на красную люминесценцию Y_2O_2S -люминофора. Методом расплавленной соли синтезированы люминофоры $Gd_2O_2S:Tb$ с различными флюсами соединений щелочных металлов, синтезированные, показали высокую яркость, монодисперсность и микронные характеристики¹⁹. Оксисульфид гадолиния, легированный ионами европия $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, испускает красный свет на длине волны 625 нм, при возбуждении лазером с длиной волны 377 нм. Получены образцы размером частиц 60–200 нм. Этот сферический монодисперсный образец оксисульфида гадолиния, легированного ионами европия, можно рассматривать как новый перспективный флуоресцентный образец для биомаркировки^{20–22}.

Авторами настоящей работы ранее уже апробирован способ получения новых функциональных материалов $Ln_2O_2S:Ln'$ путем последовательной обработки порошков сульфатов редкоземельных элементов в потоке H_2 , H_2S . По сравнению с методами твердофазного синтеза этот способ отличает технологичность, производительность, возможность нарабатывать партии продукта от десятков до сотен грамм и возможность вести процесс как непрерывно, так и прерывать в любой момент, без каких-либо существенных отрицательных последствий^{23–26}.

Целью работы является синтез соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, исследование его люминесцентных свойств и морфологическая аттестация частиц полученного образца.

Материалы и методы

Нитраты гадолиния и европия получали воздействием азотной кислоты ($C(HNO_3) = 14.6$ моль/л, ультрачистый, Vekton Ltd., Россия), на товарные оксиды ГдО-Г и Ево-Ж с

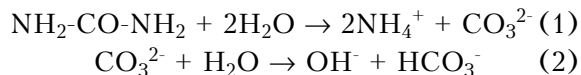
содержанием основного компонента 99.99%, из которых осаждением серной кислотой ($C(H_2SO_4) = 17.9$ моль/л, ультрачистый, Vekton Ltd., Россия) синтезировали сульфаты соответствующих РЗЭ. Мочевина (99%) приобретена у ОАО «Реактив» (Санкт-Петербург, Россия). Оптимальная концентрация, использованная в этом исследовании, для $[Ln^{3+}] = 5.69 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Концентрация мочевины составила 0.25 моль/л. Молярное отношение мочевины к Ln^{3+} равно $r = 22.3$. Полученные сульфаты в рассчитанных количествах 95% мол. $Gd_2(SO_4)_3$ и 5% мол. $Eu_2(SO_4)_3$ растворяли в 1 л деионизированной воды, затем добавляли еще 600 мл воды, 400 мл этанола, 15 г мочевины и нагревали до температуры 85 °С. Таким образом, в качестве растворителя использовалась смесь деионизированная вода-этанол с 20% об. этанола. Полученную смесь помещали в колбу с общим объемом 2 л и выдерживали в масляной бане при 85 °С при интенсивном перемешивании в течение 1.5 ч. Раствор становился постепенно белого цвета, что свидетельствовало о появлении мелких частиц, находящихся во взвешенном состоянии (эффект очень разбавленного молока). Суспензию охлаждали до комнатной температуры и центрифугировали в течение 10 мин при 6000 об/мин. Надосадочную жидкость раствора удаляли, а твердую фазу суспендировали в деионизированной воде для промывки. Твердое вещество сушили в печи при 80 °С в течение 12 ч. Полученное в результате синтеза вещество нагревали с комнатной температуры до 800 °С, а потом выдерживали в течение 2 ч (5 °С/мин) в потоке аргона с образованием $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2SO_4$ и небольшого количества $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ ²⁷. Соединение $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ было получено при обработке шихты при 650 °С в течение 5 ч в потоке H_2 , а затем при 1000 °С в течение 3 ч в потоке H_2S ²⁸.

Измерения рентгеновской дифрактометрии (XRD) были выполнены на рентгеновском дифрактометре DRON-7 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Морфологию частиц полученного продукта наблюдали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV. Люминесцентные свойства образца полученного оксисульфида были определены на спектрофлуориметре исследовательского класса Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3. Перед измерением порошки с целью пробоподготовки были нанесены между предметным и покровным стеклами.

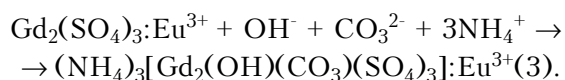
Результаты и их обсуждение

В процессе синтеза в реакционной смеси происходили следующие химические превращения.

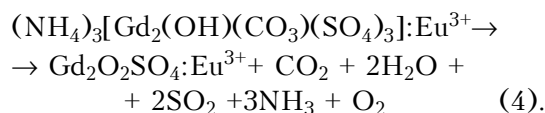
При совместном гидролизе мочевины протекали химические реакции:



В процессе взаимодействия сульфатов гадолиния (95% мол.) и европия (5% мол.) с образовавшимися при гидролизе мочевины ионами образуется комплексная соль гидроксокарбонатотрисульфатогдолиниат (III) аммония.



При обработке данного соединения в потоке аргона при 800 °С, 2 ч по данным рентгенофазового анализа (РФА) получили оксо-сульфат гадолиния-европия (5% мол.):



В образовавшейся шихте зафиксирована примесь $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$, образующаяся по уравнению:



На основании полученных результатов можем представить эти соединения в виде стехиометрических формул $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$. На рис. 1а представлена дифрактограмма пробы образца после отжига в потоке аргона в течение 2 ч при 800 °С, где индицируются в основном рефлексы соединения $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (моноклинная, с параметрами элементарной ячейки (э.я.) $a = 3.9913 \text{ \AA}$, $b = 4.0945 \text{ \AA}$, $c = 13.02 \text{ \AA}$, $V = 212.79 \text{ \AA}^3$, что согласуется с данными PDF, 29-613 с небольшой примесью $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$, гексагональная, $a = b = 4.309 \text{ \AA}$, $c = 8.84 \text{ \AA}$, $V = 142 \text{ \AA}^3$ (PDF, 18-524). При обработке полученной

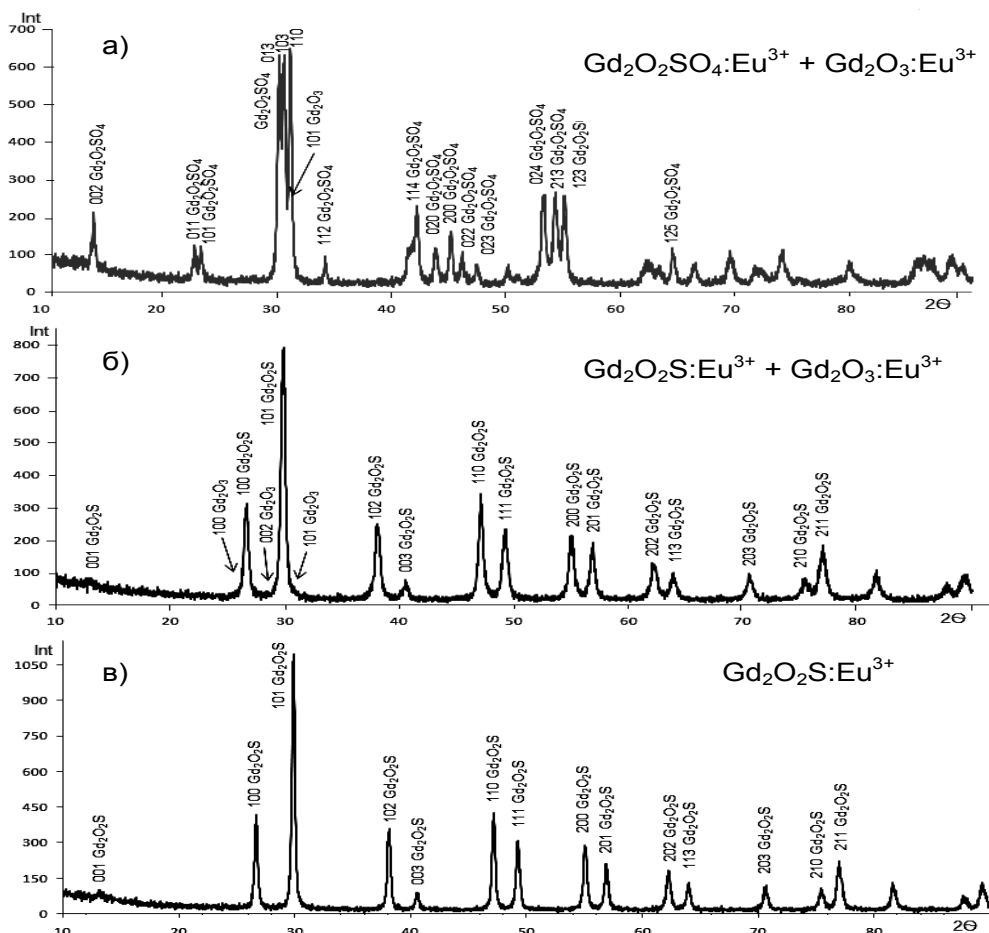
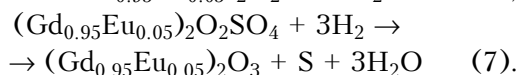
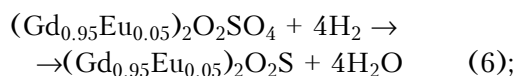


Рис. 1. Дифрактограммы проб образцов: а – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+} + \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$; б – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+} + \text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$; в – $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$

шихты в потоке H_2 по данным РФА образуется смесь твердых растворов оксисульфида и оксида гадолиния-европия. На основании этого можно составить уравнения химических реакций:

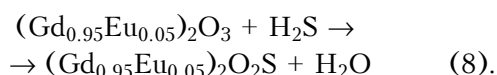


Эти уравнения являются конкурирующими и протекают параллельно.

На рис. 16 представлена дифрактограмма пробы образца после обработки в потоке водорода в течение 4 ч при 650 °С, где индицируются, в основном, рефлексы соединения $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (гексагональная, $a = b = 3.931 \text{ \AA}$, $c = 7.417 \text{ \AA}$, $V = 99.0 \text{ \AA}^3$ (PDF 26-1422) с небольшой примесью $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$, гексагональная $a = b = 3.845 \text{ \AA}$, $c = 6.744 \text{ \AA}$, $V = 86.37 \text{ \AA}^3$. Таким образом, обработка шихты в потоке водорода происходит с протеканием окислительно-восстановительной реакции и приводит к образованию в шихте смеси оксисульфида $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ и оксида $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$.

При обработке смеси $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ и $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ в потоке H_2 по результатам РФА получен однофазный образец твердого раствора оксисульфида гадолиния-европия $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ (гексагональная, $a = b = 3.855 \text{ \AA}$, $c = 6.671 \text{ \AA}$, $V = 85.87 \text{ \AA}^3$ (рис. 1в).

Сульфидирование примеси оксида протекает по реакции:



Исследование морфологии полученных частиц с помощью растрового электронного

микроскопа показало, что частицы имеют сферическую форму с размерами от 220 до 550 нм (рис. 2а). На рис. 2б представлена гистограмма распределения частиц в % по размерам.

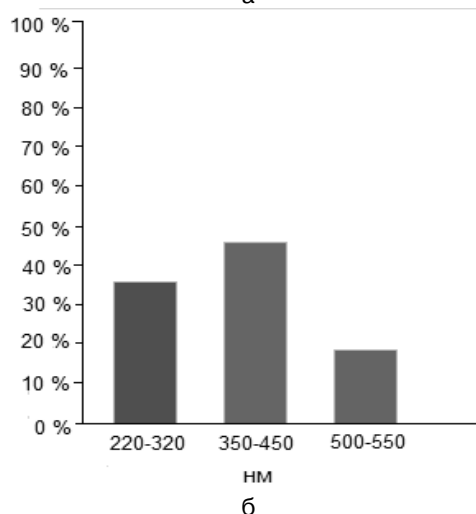
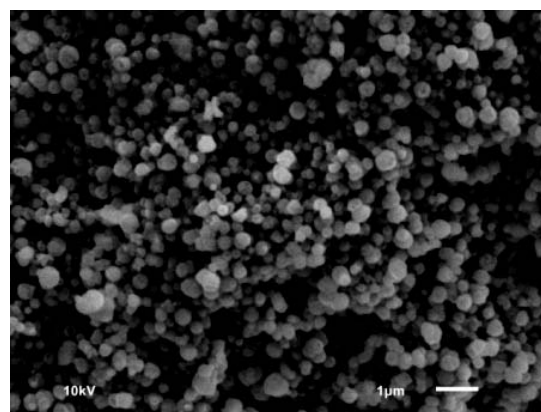


Рис. 2. а – Частицы соединения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$; б – гистограмма распределения частиц по размерам

Образец полученного соединения исследован на наличие у него оптических свойств. На рис. 3 приведены спектры возбуждения и люминесценции образца твердого раствора $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$.

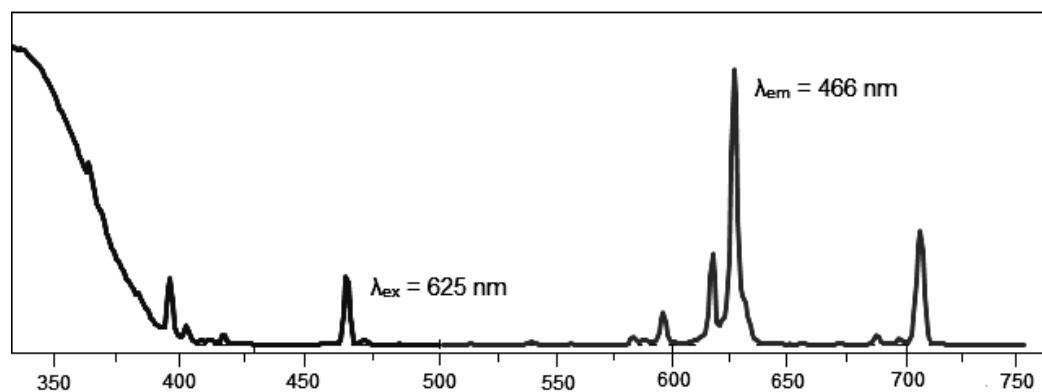


Рис. 3 Спектры возбуждения и эмиссии люминофора $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

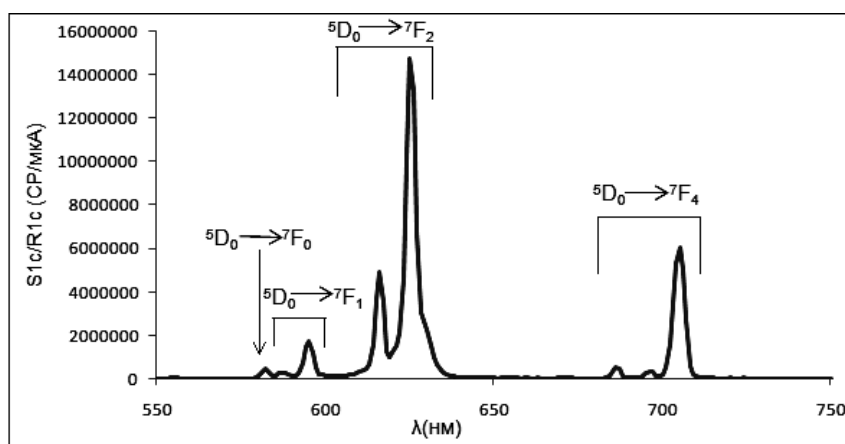


Рис. 4. Спектр люминесценции $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$

На рис. 4 показан спектр излучения $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ при возбуждении 466 нм. Здесь присутствуют все переходы $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ и 4) иона Eu^{3+} при возбуждении ультрафиолетовым излучением и самая сильная полоса излучения центрирована на 625 нм.

Таким образом, методом мокрой химии при гидролизе сульфатов гадолиния (95% мол.), европия (5% мол.) и мочевины в водно-этанольном растворе, дальнейшем отжиге в инертной атмосфере, последовательной обработки в потоке H_2 , H_2S получено индивидуальное химическое соединение, представляющее собой твердый раствор замещения с формулой $(Gd_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$, гексагональная, пр.гр. P3m1 с параметрами э.я. $a = b =$

$= 3.855 \text{ \AA}$; $c = 6.671 \text{ \AA}$. По данным растровой электронной микроскопии все частицы полученного соединения имеют сферическую форму с размерами от 220 до 550 нм. Выявлена эффективная люминесценция окси-сульфида при возбуждении 466 нм на длине волны 625 нм, что соответствует красной области спектра.

Практическое значение данной работы состоит в том, что полученный твердый раствор $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$, благодаря своим уникальным оптическим свойствам (собственного свечения в окне прозрачности биологических тканей), а также небольшим размерам и сферической форме частиц, может служить предшественником для создания биомаркеров.

Литература

1. Biondo V., Sarvezuk P.W.C., Ivashita F.F., Silva K.L., Paesano A. Jr., Isnard O. Geometric magnetic frustration in RE_2O_2S oxysulfides (RE = Sm, Eu and Gd) // *Materials Research Bulletin*.— 2014.— V.54.— Pp.41-47.
2. Yang L., Wang J., X. Dong, G. Liu, Yu W. Synthesis of $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique // *Journal of Materials Science*.— 2013.— V.48, №2.— Pp.644-650.
3. Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X. A novel strategy to synthesize $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.— 2014.— V.25, №12.— Pp.5388-5394.
4. Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. Fabrication of $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ hollow nanofibers by sulfurization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.— 2015.— V.26, №2.— Pp.677-684.
5. Zhao Q., Zheng Y., Guo N., Jia Y., Qiao H., Lv W., You H. 3D-hierarchical $Lu_2O_2S:Eu^{3+}$ micro/

References

1. Biondo V., Sarvezuk P.W.C., Ivashita F.F., Silva K.L., Paesano A. Jr., Isnard O. [Geometric magnetic frustration in RE_2O_2S oxysulfides (RE = Sm, Eu and Gd)]. *Materials Research Bulletin*, 2014, v.54, pp.41-47.
2. Yang L., Wang J., X. Dong, G. Liu, Yu W. [Synthesis of $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique]. *Journal of Materials Science*, 2013, vol.48, no.2, pp.644-650.
3. Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X. [A novel strategy to synthesize $Gd_2O_2S:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol.25, no.12, pp.5388-5394.
4. Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. [Fabrication of $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ hollow nanofibers by sulfurization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, vol.26, no.2, pp.677-684.

- nano-structures: controlled synthesis and luminescence properties // *CrystEngComm*.— 2012.— V.14, №20.— Pp.6659-6664.
6. Yang Y., Mi C., Yu F., Su X., Guo C., Li G., Zhang J., Liu L., Liu Y., Li X. Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from Yb³⁺/Er³⁺ codoped La₂O₂S phosphor // *Ceramics International*.— 2014.— V.40, №7, Part A.— Pp.9875-9880.
 7. Erasmus L.J.B., Swart H.C., Terblans J.J, Kroon R.E. // Measuring the optical thermometry properties of La₂O₂S: Eu phosphor material // *Proceedings of SALP*.— 2016.— №7.— Pp.422-427.
 8. Kumar G.A., Pokhrel M., Martinez A., Dennis R.C., Villegas I.L., Sardar D.K. Synthesis and spectroscopy of color tunable Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ phosphors with intense emission // *Journal of Alloys and Compounds*.— 2012.— V.513.— Pp.559-565.
 9. Wang H., Xing M., Luo X., Zhou X., Fu Y., Jiang T., Peng Y., Ma Y., Duan X. Upconversion emission colour modulation of Y₂O₂S:Yb, Er under 1.55 μm and 980 nm excitation // *Journal of Alloys and Compounds*.— 2014.— V.587.— Pp.344-348.
 10. Yang L., Wang J., Dong X., Liu G., Yu W. Synthesis of Y₂O₂S:Eu³⁺ luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique // *Journal of Materials Science*.— 2013.— V.48, №2.— Pp.644-650.
 11. Lu X., Yang M., Yang L., Ma Q., Dong X., Tian J. Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ nanofibers: novel fabrication technique, structure and up-conversion luminescent characteristics // *Journal of Materials Science: Mater Electron*.— 2015.— V.26.— Pp.4078-4084.
 12. Jiang G., Wei X., Chen Y., Duan C., Yin M., Yang B., Cao W. Luminescent La₂O₂S:Eu³⁺ nanoparticles as non-contact optical temperature sensor in physiological temperature range // *Materials Letters*.— 2015.— №143.— Pp.98-100.
 13. Tan S., Paglieri S. N., Li D. Nano-scale sulfur-tolerant lanthanide oxysulfide/oxysulfate catalysts for water-gas-shift reaction in a novel reactor configuration // *Catalysis Communications*.— 2016.— V.73.— Pp.16-21.
 14. Silver J., Yan X., Fern G.R., Wilkinson N. Cathodoluminescent images and spectra of single crystals of Y₂O₂S:Tb³⁺ and Gd₂O₂S:Tb³⁺ nanometer sized phosphor crystals excited in a field emission scanning transmission electron microscope // *Journal of Physics: Conference Series*.— 2015.— V.619.— P.012049.
 15. Manashirov O. Ya., Georgobiani A. N., Gutan V. B., Zvereva E. M., Lobanov A. N. Multifunctional AntiStokes Y₂O₂S Based White Phosphors // *Inorganic Materials*.— 2012.— V.48, №7.— Pp.721-726.
 16. Hakmeh N., Chlique Ch., Merdrignac-Conanec O., Fan B., Chevir F., Zhang X., Fan X., Qiao X. Combustion synthesis and up-conversion luminescence of La₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ nanophosphors // *Journal of Solid State Chemistry*.— 2015.— V.226.— Pp.255-261.
 17. De Crom N., Devillers M. A new continuous two-step molecular precursor route to rare-earth oxysulfides Ln₂O₂S // *Journal of Solid State Chemistry*.— 2012.— V.191.— Pp.195-200.
 5. Zhao Q., Zheng Y., Guo N., Jia Y., Qiao H., Lv W., You H. [3D-hierarchical Lu₂O₂S:Eu³⁺ micro/nano-structures: controlled synthesis and luminescence properties]. *CrystEngComm*, 2012, vol.14, no.20, pp.6659-6664.
 6. Yang Y., Mi C., Yu F., Su X., Guo C., Li G., Zhang J., Liu L., Liu Y., Li X. [Optical thermometry based on the upconversion fluorescence from Yb³⁺/Er³⁺ codoped La₂O₂S phosphor]. *Ceramics International*, 2014, vol.40, no.7, part A, pp.9875-9880.
 7. Erasmus L.J.B., Swart H.C., Terblans J.J, Kroon R.E. [Measuring the optical thermometry properties of La₂O₂S: Eu phosphor material]. *Proceedings of SALP*, 2016, no.7, pp.422-427.
 8. Kumar G.A., Pokhrel M., Martinez A., Dennis R.C., Villegas I.L., Sardar D.K. [Synthesis and spectroscopy of color tunable Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ phosphors with intense emission] *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol.513, pp.559-565.
 9. Wang H., Xing M., Luo X., Zhou X., Fu Y., Jiang T., Peng Y., Ma Y., Duan X. [Upconversion emission colour modulation of Y₂O₂S:Yb, Er under 1.55 μm and 980 nm excitation]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol.587, pp.344-348.
 10. Yang L., Wang J., Dong X., Liu G., Yu W. [Synthesis of Y₂O₂S:Eu³⁺ luminescent nanobelts via electrospinning combined with sulfurization technique]. *Journal of Materials Science*, 2013.— vol.48, no.2, pp.644-650.
 11. Lu X., Yang M., Yang L., Ma Q., Dong X., Tian J. [Y₂O₂S:Yb³⁺, Er³⁺ nanofibers: novel fabrication technique, structure and up-conversion luminescent characteristics]. *Journal of Materials Science: Mater Electron*, 2015, vol.26, pp.4078-4084.
 12. Jiang G., Wei X., Chen Y., Duan C., Yin M., Yang B., Cao W. [Luminescent La₂O₂S:Eu³⁺ nanoparticles as non-contact optical temperature sensor in physiological temperature range]. *Materials Letters*, 2015, no.143, pp.98-100.
 13. Tan S., Paglieri S. N., Li D. [Nano-scale sulfur-tolerant lanthanide oxysulfide/oxysulfate catalysts for water-gas-shift reaction in a novel reactor configuration]. *Catalysis Communications*, 2016, vol.73, pp.16-21.
 14. Silver J., Yan X., Fern G.R., Wilkinson N. [Cathodoluminescent images and spectra of single crystals of Y₂O₂S:Tb³⁺ and Gd₂O₂S:Tb³⁺ nanometer sized phosphor crystals excited in a field emission scanning transmission electron microscope]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, vol.619, p.012049.
 15. Manashirov O. Ya., Georgobiani A. N., Gutan V. B., Zvereva E. M., Lobanov A. N. [Multifunctional AntiStokes Y₂O₂S Based White Phosphors]. *Inorganic Materials*, 2012, vol.48, no.7, pp.721-726.
 16. Hakmeh N., Chlique Ch., Merdrignac-Conanec O., Fan B., Chevir F., Zhang X., Fan X., Qiao X. [Combustion synthesis and up-conversion luminescence of La₂O₂S:Er³⁺, Yb³⁺ nanophosphors]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol.226, pp.255-261.
 17. De Crom N., Devillers M. [A new continuous two-step molecular precursor route to rare-earth oxysulfides Ln₂O₂S]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol.191, pp.195-200.

18. Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. Fabrication of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers by sulfurization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers // *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*.— 2015.— V.26, №2.— Pp.677-684.
19. Xing M.-M., Cao W.-H., Pang T., Ling X.-Q., Chen N. Preparation and characterization of monodisperse spherical particles of X-ray nanophosphors based on $Gd_2O_3:Tb$ // *Chinese Science Bulletin*.— 2009.— V.54.— Pp.2982-2986.
20. Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X. A novel strategy to synthesize $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor // *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*.— 2014.— V.25, №12.— Pp.5388-5394.
21. Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Dujardin Ch., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Leclercq M., Baaziz H., Cussac D., Santran V., Mauricot R. New nanoplatform based on $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro biolabelling // *Journal of Materials Chemistry*.— 2011.— V.21, №45.— Pp.18365-18372.
22. Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Perriat P., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Garcia R., Mayer F., Djanashvili K., Peters J.A., Magdeleine E., Gros-Dagnac H., Celsis P., Mauricot R. Gadolinium oxysulfide nanoparticles as multimodal imaging agents for T 2-weighted MR, X-ray tomography and photoluminescence // *Nanoscale*.— 2014.— V.6, №1.— Pp.555-564.
23. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Denisenko Yu.G., Kovenskii I.M. Synthesis and Upconversion Luminescence Spectra of $(Y_{1-x}Yb_xEr_y)_2O_3$ // *Inorganic Materials*.— 2017.— V.53, №2.— Pp.200-206.
24. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Kovenski I.M. Preparation of Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Dy, Y, Er, Lu$) in flowing hydrogen and hydrogen sulfide // *Inorganic Materials*.— 2014.— V.50.— Pp.1018-1023.
25. Andreev O.V., Denisenko Yu.G., Sal'nikova E.I., Khritokhin N.A., Zyryanova K.A. Specifics of Reactions of Cerium Sulfate and Europium Sulfate with Hydrogen // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.— 2016.— V.61, №3.— Pp.296-301.
26. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Kovenskii I.M. Kinetic Schemes of Chemical Transformations and Particle Morphology upon Interaction between $Ln_2(SO_4)_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) and Hydrogen // *Russian Journal of Physical Chemistry A*.— 2016.— V.90, №1.— Pp.25-30.
27. Osseni S.A., Denisenko Yu.G., Fatombi J.K., Sal'nikova E.I., Andreev O.V. Synthesis and characterization of $Ln_2O_3SO_4$ ($Ln = Gd, Ho, Dy$ and Lu) nanoparticles obtained by coprecipitation method and study of their reduction reaction under H_2 flow // *Journal of Nanostructure in Chemistry*.— 2017.— №7.— Pp.337-343.
28. Патент №2554202С2 РФ. Способ получения порошков соединений диоксосульфидов редкоземельных элементов Ln_2O_3S и твердых растворов на их основе $Ln'_2O_3S-Ln''_2O_3S$ ($Ln, Ln', Ln''=Gd-Lu, Y$) / Андреев П.О., Сальникова Е.И. // Б.И.— 2015.— №18.
18. Han L., Pan M., Lv Y., Gu Y., Wang X., Li D., Kong Q., Dong X. [Fabrication of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers by sulfurization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ hollow nanofibers]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2015, vol.26, no.2, pp.677-684.
19. Xing M.-M., Cao W.-H., Pang T., Ling X.-Q., Chen N. [Preparation and characterization of monodisperse spherical particles of X-ray nanophosphors based on $Gd_2O_3:Tb$]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, vol.54, pp.2982-2986.
20. Lu X., Yang L., Ma Q., Tian J., Dong X. [A novel strategy to synthesize $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ luminescent nanobelts via inheriting the morphology of precursor]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, vol.25, no.12, pp.5388-5394.
21. Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Dujardin Ch., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Leclercq M., Baaziz H., Cussac D., Santran V., Mauricot R. [New nanoplatform based on $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ core: synthesis, characterization and use for in vitro biolabelling]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, no.5, pp.18365-18372.
22. Osseni S.A., Lechevallier S., Verelst M., Perriat P., Dexpert-Ghys J., Neumeyer D., Garcia R., Mayer F., Djanashvili K., Peters J.A., Magdeleine E., Gros-Dagnac H., Celsis P., Mauricot R. [Gadolinium oxysulfide nanoparticles as multimodal imaging agents for T 2-weighted MR, X-ray tomography and photoluminescence]. *Nanoscale*, 2014, vol.6, no.1, pp.555-564.
23. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Denisenko Yu.G., Kovenskii I.M. [Synthesis and Upconversion Luminescence Spectra of $(Y_{1-x}Yb_xEr_y)_2O_3$]. *Inorganic Materials*, 2017, vol.53, no.2, pp.200-206.
24. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Kovenski I.M. [Preparation of Ln_2O_3 ($Ln = Gd, Dy, Y, Er, Lu$) in flowing hydrogen and hydrogen sulfide]. *Inorganic Materials*, 2014, vol.50, pp.1018-1023.
25. Andreev O.V., Denisenko Yu.G., Sal'nikova E.I., Khritokhin N.A., Zyryanova K.A. [Specifics of Reactions of Cerium Sulfate and Europium Sulfate with Hydrogen]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol.61, no.3, pp.296-301.
26. Andreev P.O., Sal'nikova E.I., Andreev O.V., Kovenskii I.M. [Kinetic Schemes of Chemical Transformations and Particle Morphology upon Interaction between $Ln_2(SO_4)_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) and Hydrogen]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2016, vol.90, no.1, pp.25-30.
27. Osseni S.A., Denisenko Yu.G., Fatombi J.K., Sal'nikova E.I., Andreev O.V. [Synthesis and characterization of $Ln_2O_3SO_4$ ($Ln = Gd, Ho, Dy$ and Lu) nanoparticles obtained by coprecipitation method and study of their reduction reaction under H_2 flow]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2017, no.7, pp.337-343.
28. Andreev P.O., Sal'nikova E.I. *Sposob polucheniya poroshkov soyedineniy diokso sulfidov redkozemel'nykh elementov Ln_2O_3S i tverdykh rastvorov na ikh osnove $Ln'_2O_3S-Ln''_2O_3S$ ($Ln, Ln', Ln''=Gd-Lu, Y$)* [A method of obtaining powders of compounds of diokso sulphides of rare-earth elements Ln_2O_3S and solid solutions based on them $Ln'_2O_3S-Ln''_2O_3S$ ($Ln, Ln', Ln''=Gd-Lu, Y$)]. Patent RF, no. 2554202C2, 2015.