

09,11

Термическое расширение и люминесцентные свойства триортогерманатов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$)

© О.А. Липина, Л.Л. Сурат, Я.В. Бакланова, И.Ф. Бергер, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: LipinaOlgaA@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 8 августа 2017 г.)

Впервые синтезированы твердые растворы состава $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$, $\Delta x = 0.1$). Соединения являются изоструктурными $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. По результатам низкотемпературных рентгенографических исследований выявлена анизотропия деформаций кристаллической решетки германата $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в интервале температур 80–298 К, рассчитаны коэффициенты линейного термического расширения. Изучены оптические свойства активированных фаз, установлено влияние концентрации допанта и длины волны возбуждающего излучения на люминесцентные характеристики полученных соединений.

Работа выполнена в рамках программы ФАНО № А16-116122810218-7-8.

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45394.245

1. Введение

Германаты являются интенсивно исследуемым классом неорганических соединений, используемых в качестве материалов в современной электронике, оптике, акустической электронике и лазерной физике [1–9]. Способность атомов германия соединяться между собой через атомы кислорода, образуя в зависимости от природы оксидов металлов и их соотношения с оксидом германия анионы различного строения, приводит к появлению многообразных видов структур. Как было продемонстрировано в работе Короткова [7], если отношение общего количества атомов кислорода к общему количеству атомов германия в химической формуле соединения не меньше трех, то в структуре соединения формируются изолированные анионы. Вид изолированного аниона может представлять собой как отдельные тетраэдры $[\text{GeO}_4]^{4-}$, так и многоатомные анионы кольцевого или цепочечного строения, образующиеся при объединении нескольких тетраэдров посредством мостиковых атомов кислорода: $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$, $[\text{Ge}_3\text{O}_9]^{6-}$ и $[\text{Ge}_4\text{O}_{12}]^{8-}$.

В 2006 г. в работе Yamane и соавт. [10] были впервые представлены результаты структурного исследования монокристалла $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, выращенного авторами из расплава. Особенности строения данного германата являются: 1) наличие в решетке соединения триортогруппы $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ и 2) частично разупорядоченное распределение атомов кальция и иттрия по трем кристаллографически неэквивалентным позициям. Позднее нами было проведено детальное исследование кристаллохимических особенностей морфотропного ряда $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, $RE = \text{La}-\text{Yb}$ [11], по результатам которого было установлено, что по мере увеличения кристаллического радиуса редкоземельного иона,

$CR(RE^{3+})$, координационное число равно 7, при переходе от $\text{CaPr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($CR(\text{Pr}^{3+}) = 1.198 \text{ \AA}$) к $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($CR(\text{La}^{3+}) = 1.24 \text{ \AA}$) [12], происходит существенная перестройка кристаллической структуры, характеризующаяся катионным упорядочением, изменением координационного окружения атомов Ca/RE и геометрии триортогруппы $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Наличие фазового перехода I рода обуславливает существование границ области устойчивости при формировании твердых растворов замещения между германатом $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и соединениями $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($RE = \text{Pr}-\text{Yb}$). Фазы, изоструктурные $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, формируются при значениях среднего $CR_{RE^{3+}}^{\text{VII}}$ больше, чем 1.21 \AA .

В настоящей работе установлена взаимосвязь между обнаруженными ранее структурными особенностями $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и его физическими свойствами. Предпринятые низкотемпературные рентгенографические исследования позволили изучить термическое поведение германата, исследовать возможность осуществления полиморфного превращения путем сжатия кристаллической ячейки при понижении температуры до 80 К. Помимо этого, авторами были изучены спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$, $\Delta x = 0.1$). Ионы Eu^{3+} являются одним из наиболее удобных люминесцентных зондов кристаллической структуры [13–16]: простая структура энергетических уровней и продолжительное время жизни возбужденных состояний значительно упрощают интерпретацию спектров и их использование для исследования локального окружения оптических центров. Замещение La^{3+} ионами Eu^{3+} в структуре $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ привело к образованию трех типов оптических центров, что позволило создать люминофоры с широкополосной эмиссией в оранжево-красной области спектра.

Методика эксперимента

Для приготовления твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$, $\Delta x = 0.1$) использовали $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaEu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, предварительно синтезированные прекурсорным методом [17]. Смесь исходных компонентов, взятых в стехиометрических количествах, тщательно перетирала, прессовали в таблетки и последовательно отжигали при температурах 800–1200°C с промежуточными перетираниями на воздухе. Конечная температура отжига составила 1250°C.

Идентификацию синтезированных соединений и контроль однофазности продуктов осуществляли методом рентгенофазового анализа. Все рентгенограммы были сняты на дифрактометре STADI-P (STOE), оснащенном линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в $\text{Cu K}\alpha_1$ излучении в интервале углов 2θ 5–120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний с параметром элементарной ячейки $a = 5.43075(5)$ Å. Идентификация фаз проведена с использованием карточки PDF2 (ICDD, 2009). Уточнение кристаллических структур соединений $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$, $\Delta x = 0.1$) проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программного пакета GSAS [18,19].

Для образца $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ были дополнительно проведены нейтронографические исследования при комнатной температуре. Измерения проводились с использованием нейтронного дифрактометра высокого разрешения D7a, входящего в состав комплекса уникальных научных установок ИФМ УрО РАН на исследовательском реакторе ИВВ-2М (г. Заречный). Нейтронограмма была снята в интервале углов 2θ 10–125° с шагом 0.05°.

При проведении низкотемпературных рентгенографических исследований германата $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ порошок помещали в кварцевый капилляр диаметром 0.3 mm, который затем устанавливали на держателе, обеспечивающем вращение образца. Охлаждение образца производилось с использованием низкотемпературной установки Cryostream Cooler (Oxford Cryosystems) с дополнительной системой осушки воздуха AD31 Dry Air Unit. Устройство позволяет генерировать внутренний поток газообразного азота, контролируемой температуры, направленный на образец, и внешний поток сухого воздуха ($v = 8$ l/min). Съемку проводили при постоянном вращении образца в интервале температур 80–298 K (температурные колебания не превышали 0.1 K).

Спектры возбуждения и люминесценции были получены при комнатной температуре с использованием импульсного флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse (Varian). В качестве источника возбуждения использовалась импульсная ксеноновая лампа мощностью 75 kW, длительность импульса составляла 2 μ s, частота импульсов 80 Hz, разрешение по длинам волн — 0.5 nm.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Термические свойства $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Согласно данным рентгеновской дифракции, германаты $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. По мере увеличения концентрации допанта происходит закономерное уменьшение параметров ячейки и объема (табл. 1), поскольку $CR(\text{Eu}^{3+}) < CR(\text{La}^{3+})$ [12]. Область растворимости для данного ряда соединений ограничена составом $\text{CaLa}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, содержащим 93.5 mass% фазы со структурой $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, параметры для которой перечислены в табл. 1, и 6.5 mass% фазы, изоструктурной $\text{CaEu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($a = 6.993(1)$ Å, $b = 6.964(1)$ Å, $c = 18.925(2)$ Å, $\beta = 107.36(1)^\circ$, $V = 879.7(2)$ Å³). Таким образом, было установлено, что минимальный объем ячейки, при котором возможно формирование фазы, изоструктурной лантансодержащему германату, равен 885.45 Å³, что составляет 98.5% от объема $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($V = 898.52(1)$ Å³).

Во всех триортогерманатах атомы кальция и редкоземельного элемента формируют чередующиеся вдоль направления [001] слои, параллельные плоскости (ab), связанные между собой посредством триортогрупп в трехмерный каркас (рис. 1). Предполагается, что заполнение катионных позиций в $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.0 \leq x \leq 0.6$) происходит в соответствии с кристаллохимической формулой, представленной ранее для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: $(\text{Ca}_{0.93}\text{La}_{0.07})^{\text{VI}}(\text{Ca}_{0.07}\text{La}_{0.93})^{\text{VII}}(\text{La}_{1.00})^{\text{VIII}}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [11], и, следовательно, наибольшую роль на люминесцентные свойства будет оказывать симметрия второго и третьего координационного многогранника. Наибольшей степенью симметричности из них обладает координационный полиэдр $\text{La}/\text{Eu}(3)\text{O}_8$, имеющий геометрию, близкую двухшапочной тригональной призме (рис. 1), что отличает данный ряд соединений от остального семейства триортогерманатов $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (Yb–Pr), изученных в работе [11].

При проведении низкотемпературных рентгенографических исследований в интервале температур 80–298 K для германата $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ фазовых переходов обна-

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток твердых растворов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$, $\Delta x = 0.1$) (пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$)

x	a , Å	b , Å	c , Å	β , °	V , Å ³
0.0	6.96323(5)	7.10757(5)	19.4214(1)	110.6362(4)	898.52(1)
0.1	6.9499(1)	7.0949(1)	19.3809(4)	110.597(1)	894.56(4)
0.2	6.9439(1)	7.0839(1)	19.3724(3)	110.629(5)	891.83(4)
0.3	6.9494(1)	7.0766(1)	19.3590(4)	110.646(2)	890.90(4)
0.4	6.9378(1)	7.0728(1)	19.3554(4)	110.669(3)	888.63(4)
0.5	6.9306(1)	7.0641(1)	19.3553(4)	110.657(1)	886.68(3)
0.6	6.9316(1)	7.0597(1)	19.3434(3)	110.7023(7)	885.45(2)

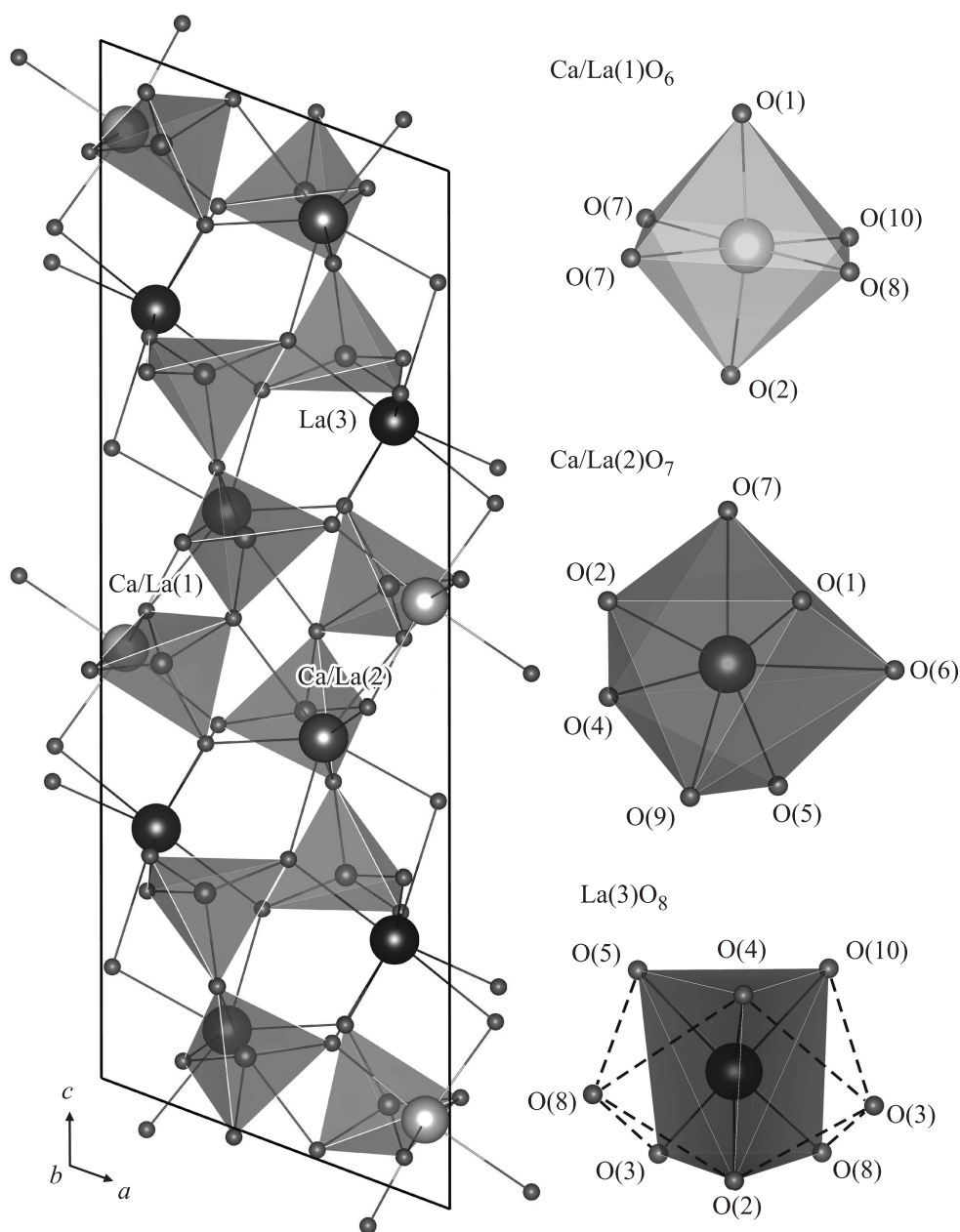


Рис. 1. Вид кристаллической структуры $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ вдоль направления $[010]$ и координационное окружение катионных позиций.

ружено не было; параметры и объем ячейки линейно уменьшались с понижением температуры. При 80 К объем ячейки составлял 99.6% от первоначального объема (табл. 2, рис. 2), что больше величины 98.5%, необходимой для осуществления полиморфного превращения. Значение линейных и объемного коэффициентов теплового расширения α_L для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ рассчитывали по следующему уравнению:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right) \text{K}^{-1},$$

где L — параметр или объем элементарной ячейки, Å или Å³; T — температура образца во время съемки, К;

$\partial L/\partial T$ — тангенсы углов наклона температурных зависимостей параметров на рис. 2.

Тепловое расширение германата анизотропно: коэффициенты линейного теплового расширения $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$ составляют $6.4 \cdot 10^{-6}, 4.1 \cdot 10^{-6}, 8.4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ соответственно, что свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между атомами в катионных слоях, при этом триортогруппа, связывающая данные слои, является достаточно гибкой и позволяет решетке растягиваться по направлению $[001]$ (рис. 1). При понижении температуры происходит сокращение расстояний Ge(1)–Ge(2) и Ge(2)–Ge(3), в то время как угол Ge(1)–Ge(2)–Ge(3) изменяется незначительно (табл. 2). Подробно вопрос

Таблица 2. Результаты уточнения данных рентгеновской порошковой дифракции для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, полученных при различных температурах

	T, K			
	80	100	200	298*
$a, \text{Å}$	6.9510(3)	6.9518(2)	6.9561(1)	6.96323(5)
$b, \text{Å}$	7.0989(4)	7.0996(2)	7.1025(2)	7.10757(5)
$c, \text{Å}$	19.373(1)	19.3784(6)	19.3936(4)	19.4214(1)
$\beta, ^\circ$	110.556(2)	110.560(1)	110.586(1)	110.6362(4)
$V, \text{Å}^3$	895.1(1)	895.50(6)	896.97(5)	898.52(1)
$R_{wp}, \%$	4.43	3.07	1.91	1.96/3.56
$R_p, \%$	3.47	2.32	1.45	1.47/2.84
χ^2	1.099	1.002	1.023	1.077
$R(F^2), \%$	5.06	3.74	2.44	2.51/6.59
Угол Ge(1)–Ge(2)–Ge(3), $^\circ$	116.145(3)	116.154(2)	116.164(1)	116.177(1)
Длина связи Ge(1)–Ge(2), Å	3.3540(1)	3.35464(8)	3.35623(6)	3.35786(5)
Длина связи Ge(2)–Ge(3), Å	3.2164(2)	3.21727(8)	3.21995(6)	3.22288(6)

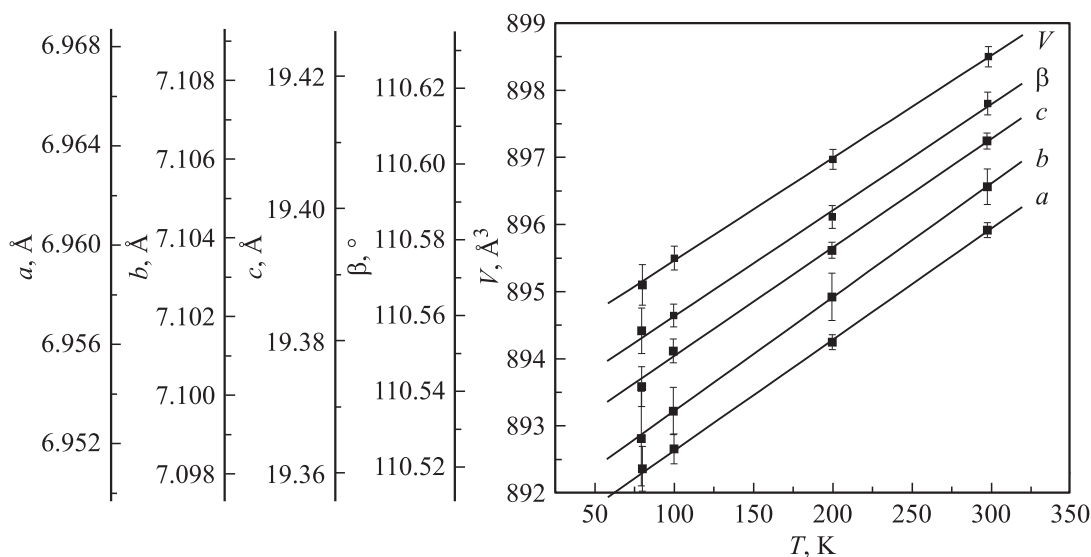
Примечание: * — Представленные значения получены при совместном использовании рентгеновских и нейтронных порошковых дифракционных данных; критерии качества расчета приведены в формате рентген/нейтроны.

анизотропии был рассмотрен в работе [20] на примере слоистых и цепочечных структур, в результате чего было выявлено, что взаимодействие между атомами, лежащими внутри слоя или цепочки, сильнее взаимодействия между слоями или цепочками. В связи с этим коэффициент расширения вдоль цепочки (или слоя) всегда меньше коэффициента расширения в направлении, перпендикулярном к ней.

Величина объемного коэффициента теплового расширения (КТР) для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ составила $17.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Близким к данному значению объемного КТР обладают бронзы, аустенитная нержавеющая сталь, литые и кованные сплавы с высоким содержанием меди и т.д. [21].

Полученные данные могут быть в дальнейшем использованы при создании композитных материалов.

3.2. Спектрально-люминесцентные свойства. На рис. 3 приведены спектры люминесценции и возбуждения для состава $\text{CaLa}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, обладающего наибольшей интенсивностью эмиссии при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$. В спектрах возбуждения, в ультрафиолетовой области присутствует широкая полоса, характерная для многих кислородсодержащих соединений, активированных Eu^{3+} [22,23]. Кроме полосы переноса заряда (СТВ) в спектрах присутствуют пики в области длин волн 310–430 nm, соответствующие внутриатомным $f-f$ переходам. Необходимо отме-

**Рис. 2.** Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (величина ошибки равняется трем стандартным отклонениям).

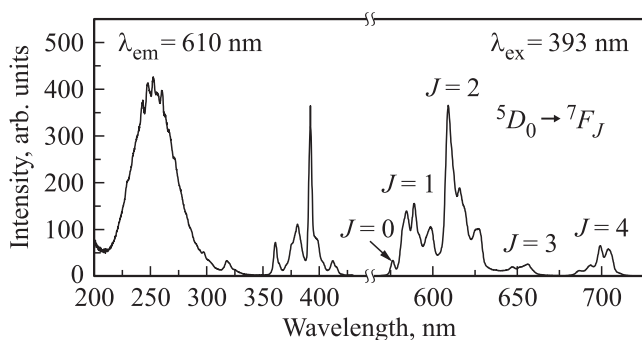


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$) и возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$) германата $\text{CaLa}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

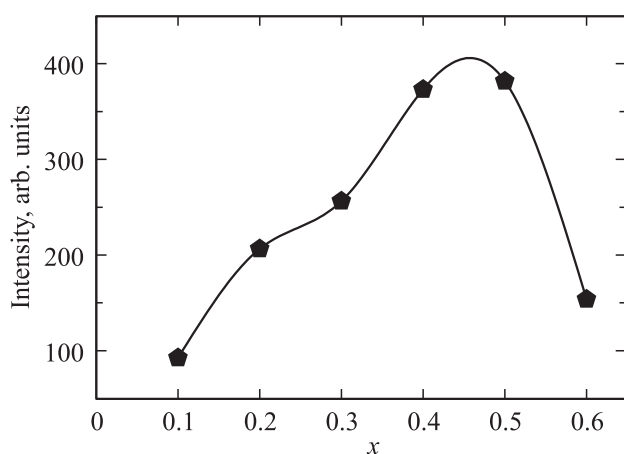


Рис. 4. Концентрационные зависимости интенсивности линии при 610 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$) для $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$, $\Delta x = 0.1$).

тить высокую эффективность возбуждения излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), которая возрастает по мере увеличения концентрации допанта, для составов с $x = 0.4$ и 0.5 соотношение $I_{393 \text{ nm}}/I_{250 \text{ nm}} \sim 1$. Таким образом, в качестве источника возбуждения образцов может быть использован коммерческий фиолетовый светодиод с $\lambda_{\text{ex}} = 385-410 \text{ nm}$.

Спектры люминесценции образцов ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$) состоят из слабо структурированных полос, связанных с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Интенсивности данных переходов по-разному зависят от симметрии локального окружения иона Eu^{3+} . Ионы европия занимают в решетке $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ три позиции $4e$ с точечной группой симметрии C_1 , поэтому наибольшей интенсивностью обладают полосы в области $604-640 \text{ nm}$, обусловленные электрическим дипольным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, в то время как ряд линий в области $580-604 \text{ nm}$, связанных с переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, имеют значительно меньшую интенсивность [13,14]. Для данной серии был рассчитан коэффициент асимметрии, равный отношению интегральных интенсивностей электрического дипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и магнитного дипольного перехода

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $A_{\text{Eu}} = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$. Проведенное исследование показало, что при замещении La^{3+} на Eu^{3+} симметрия центров свечения остается неизменной, для всех составов значение A_{Eu} постоянно и составляет 1.8. Полученное значение меньше величины 2.3, опубликованной ранее для твердых растворов $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.8$, $\Delta x = 0.1$) [6].

Асимметричная линия, наблюдаемая в диапазоне $570-580 \text{ nm}$, обусловлена невырожденным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ее наличие в спектрах люминесценции $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ свидетельствует о расположении ионов европия в низкосимметричных позициях [15,24]. Ширина данной полосы (FWHM) составляет 1.8 nm (53 cm^{-1}). Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ традиционно используется для определения количества неэквивалентных позиций в оптической матрице [25-27]. Формально количество полос, наблюдаемых в спектральной области, соответствующей данному переходу, должно совпадать с количеством позиций, в которых Eu^{3+} имеет различное локальное окружение. Однако, если структурные различия между позициями незначительные, что наблюдается и в нашем случае, энергетическая разница между пиками в области перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ будет небольшой, и разделить их станет невозможно.

Исследования концентрационной зависимости были проведены для полосы, соответствующей переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$). Максимум интенсивности линии наблюдается для состава с x , равным 0.5, дальнейшее увеличение содержания допанта приводит к уменьшению интенсивности эмиссии, связанному с концентрационным тушением (рис. 4).

3. Заключение

С использованием твердофазного метода синтеза впервые получены твердые растворы $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$), изоструктурные $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Образцы кристаллизуются в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/c$, $Z = 4$. По результатам низкотемпературных рентгенографических исследований, проведенных для $\text{CaLa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в интервале температур $80-298 \text{ K}$, определены коэффициенты линейного теплового расширения, свидетельствующие о наличии сильного взаимодействия между атомами в катионных слоях. Величина объемного КТР составила $17.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$). Спектры люминесценции состоят из слабо структурированных полос в области длин волн $540-730 \text{ nm}$, связанных с переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в ионе европия. Максимум интенсивности наблюдается для линии при 610 nm , обусловленной переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Наиболее эффективное возбуждение осуществляется для состава $\text{CaLa}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$).

Рентгенографические исследования проведены в ЦКП „Рентгеноструктурный анализ“ при ИХТТ УрО РАН.

Список литературы

- [1] A.A. Kaminskii, E.L. Belokoneva, B.V. Mill, Yu.V. Pisarevskii, S.E. Sarkisov, I.M. Silvestrova, A.V. Butashin, G.G. Khodzhabagyan. *Phys. Status Solidi A* **86**, 345 (1984).
- [2] Е.Л. Белоконева. *Успехи химии* **63**, 559 (1994).
- [3] V.G. Zubkov, I.I. Leonidov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, L.A. Perelyaeva, I.V. Baklanova, O.V. Koryakova. *J. Lumin.* **129**, 1625 (2009).
- [4] I.I. Leonidov, V.G. Zubkov, A.P. Tyutyunnik, N.V. Tarakina, L.L. Surat, O.V. Koryakova, E.G. Vovkotrub. *J. Alloys Compd.* **509**, 1339 (2011).
- [5] J.H. Zhang, F. Kong, X. Xu, J.G. Mao. *J. Solid State Chem.* **195**, 63 (2012).
- [6] O.A. Lipina, L.L. Surat, M.A. Melkozerova, A.P. Tyutyunnik, I.I. Leonidov, V.G. Zubkov. *J. Solid State Chem.* **206**, 117 (2013).
- [7] A.S. Korotkov. *J. Solid State Chem.* **218**, 141 (2014).
- [8] J. Yeon, J.B. Hardaway, A.S. Sefat, A.M. Latshaw, H.-C. zur Loye. *Solid State Sci.* **34**, 24 (2014).
- [9] M. Yang, G. Deng, T. Hou, X. Jia, Y. Wang, Q. Wang, B. Li, J. Liu, X. Liu. *Opt. Mater.* **64**, 152 (2017).
- [10] H. Yamane, R. Tanimura, T. Yamada, J. Takahashi, T. Kajiwara, M. Shimada. *J. Solid State Chem.* **179**, 289 (2006).
- [11] O.A. Lipina, L.L. Surat, A.P. Tyutyunnik, I.I. Leonidov, E.G. Vovkotrub, V.G. Zubkov. *Cryst. Eng. Commun.* **17**, 3333 (2015).
- [12] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
- [13] G.S. Ofelt. *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [14] B.R. Judd. *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [15] K. Binnemans, C. Görlner-Warland. *J. Rare Earths* **14**, 173 (1996).
- [16] P.A. Tanner. In: *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects* / Ed. P. Hänninen, H. Härmä. Springer Series on Fluorescence. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2011). P. 183–233.
- [17] О.А. Липина, Л.Л. Сурат, М.А. Мелкозерова, А.П. Тютюнник, И.И. Леонидов, В.Г. Зубков. *Оптика и спектроскопия* **116**, 751 (2014).
- [18] B.H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [19] A.C. Larson, R.B. Von Dreele. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos, NM (2004). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748.
- [20] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел*. Наука, М. (1974). 291 с.
- [21] *ASM Ready Reference: Thermal Properties of Metals*. ASM International. (2002). 560 p.
- [22] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **111**, 89 (2005).
- [23] L. Van Pieterson, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink. *Phys. Rev. B* **65**, 045133 (2002).
- [24] W.C. Nieuwpoort, G. Blasse. *Solid State Commun.* **4**, 227 (1996).
- [25] J.-C.G. Bünzli. In: *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice* / Ed. G.R. Choppin, J.-C.G. Bünzli. Elsevier, Amsterdam. (1989). P. 219–294.
- [26] Y.R. Shen, C.M. Li, V.C. Costa, K.L. Bray. *Phys. Rev. B* **68**, 014101 (2003).
- [27] D. Pasiński, J. Sokolnicki. *J. Alloys Compd.* **695**, 1160 (2017).