

02

Кристаллическая структура, люминесценция и триболоминесценция комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$

© Б.В. Буквецкий, И.В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

690022 Владивосток, Россия

e-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 21.08.2018 г.

В окончательной редакции 21.08.2018 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Методом рентгеноструктурного анализа определена атомная структура кристаллов комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2 \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Quin — анион quinaldic acid, Dipy — 2, 2'-дипиридил), обладающего интенсивной люминесценцией и триболоминесценцией. Структура кристаллов соединения островного типа и представлена двумя обособленными и кристаллографически независимыми комплексными димерами, внешнесферными $[\text{NO}_3]^{-1}$ -группировками и молекулами воды. Обсуждены структурные аспекты формирования люминесцентных и триболоминесцентных свойств соединения; выявлена роль плоскостей скола при деструкции кристалла.

Ключевые слова: комплексы европия(III), кристаллическая структура, триболоминесценция, люминесценция

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48193.245-18

Исследование фото- и триболоминесценции (ТЛ) — свечения, возникающего при трении или разрушении кристаллов, — актуально как с фундаментальной (поиск путей превращения механической энергии в световую), так и с практической точек зрения в связи с разработкой высокочувствительных оптических сенсоров, используемых в различных областях науки и техники [1–6]. Такие сенсоры перспективны в целях мониторинга размера и расположения микротрещин в критических объектах (летательной техники, автомобилей, мостов и др.). ТЛ-датчики повреждений в составе высокоэффективных ТЛ-материалов могут провести простой в режиме реального времени мониторинг величины и расположения повреждений [7–13].

Авторы [14–16] предлагают несколько механизмов ТЛ: электризация при трении [14], электрический разряд между противоположно заряженными поверхностями разлома кристалла [15], пьезоэлектричество [16]. Некоторые авторы в результате анализа большого количества кристаллических структур утверждают, что ТЛ могут обладать только нецентросимметричные кристаллы [17,18]. Однако другими авторами [19,20] получен ряд центросимметричных кристаллов комплексов лантаноидов, обладающих ТЛ.

Одним из перспективных классов фото- и триболоминофоров являются интенсивно люминесцирующие комплексы лантаноидов [21–23]. Максимальной интенсивностью ТЛ среди лантанидсодержащих комплексов обладает тетраакис-добензоилметанат европия с морфолином, интенсивность ТЛ которого примерно в 8 раз выше в сравнении с тетраакис-добензоилметанатом европия с триэтиламмонием [24].

Интенсивная ТЛ авторами связывается с разупорядочиванием хелатных колец комплекса, нецентросимметричностью кристалла и статистическим разупорядочением элементов структуры в элементарной ячейке кристалла [25–26].

Однозначная интерпретация механизма возбуждения Ln^{3+} при ТЛ в настоящее время отсутствует, поэтому исследование взаимосвязи строения и ТЛ-свойств комплексных соединений РЗЭ весьма актуально.

В последнее время большое внимание уделяется изучению строения и спектроскопических свойств разнолигандных комплексных соединений европия(III) с ароматическими кислотами. Разнообразие состава и строения соединений лантаноидов с карбоновыми кислотами, многообразие их физико-химических свойств позволяют считать комплексные соединения с карбоновыми кислотами удобными модельными объектами для изучения связи между физико-химическими свойствами и структурой молекул составляющих их компонентов. Такая постановка позволяет использовать данные объекты для улучшения люминесцентных характеристик.

Сведения о синтезе и физико-химических свойствах соединений лантаноидов с хинальдиновой кислотой ограничены [27–31]. В [28,30] описаны синтез, спектроскопические характеристики комплексных соединений европия(III) островного и полимерного строения. Соединения были получены в аморфном состоянии. Хинальдиновая кислота имеет сходную структуру с пиколиновой кислотой, но более развитую систему сопряженных связей [4]. В связи с этим квантовый выход люминесцирующих хинальдинатов РЗЭ может быть выше, чем у пиколинатов.

В настоящей работе предлагается исследование атомной структуры кристаллов соединения состава $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4(\text{Dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**I**), где Quin — хинальдиновая кислота, Dipy — 2, 2'-дипиридил, обладающего интенсивной ТЛ и фотолюминесценцией.

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандного комплексного соединения состава $\text{Eu}_2(\text{Quin})_4(\text{Dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали следующие реактивы марки „Ч“: шестиводный нитрат европия(III), хинальдиновую кислоту, 2, 2'-дипиридил. Хинальдиновую кислоту перекристаллизовывали из 96% этанола. Комплексное соединение европия(III) **I** синтезировали при смешивании шестиводного нитрата европия(III) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хинальдиновой кислоты и 2, 2'-дипиридила (молярное соотношение 1:2:1) в 50% этаноле при нагревании. 10%-ным раствором NH_4OH pH раствора поддерживали равным 6.5–7.0. Выпавшие осадки отфильтровали, промывали водно-бензольной смесью, сушили на воздухе. Выход составил 85–87%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки, нерастворимые в воде, растворимые в большинстве неполярных и полярных растворителей.

Низкотемпературные спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Возбуждение осуществляли ртутной лампой ДРШ-250. Ошибка измерений не превышала $\pm 2.0\text{--}3.0 \text{ cm}^{-1}$. Шкала длин волн спектрометра СДЛ-1 выверялась по линиям гелий-неонового источника и дублета ртути 576 и 579 nm. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на приборе RF-5301 Shimadzu.

Рентгеноструктурное исследование кристаллов соединения **I** проведено в комплексе КАРРА АРЕХII CCD с использованием программ [32]. Структура определена прямым методом и уточнена по программам [33]. Положения атомов водорода органических лигандов комплексов рассчитаны и уточнены по модели „наездника“. Координаты атомов водорода молекул воды получены из синтезов электронной плотности. Основные кристаллографические характеристики исследуемого образца приведены в табл. 1. Основные межатомные расстояния и валентные углы приведены в табл. 2.

CIF-файл с информацией по исследованной структуре депонирован в CCDC под номерами 1544596 и может быть получен по адресу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Результаты и их обсуждение

При облучении ультрафиолетовым светом уже при комнатной температуре у полученного комплексного соединения европия(III) $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается

Таблица 1. Кристаллографические данные, характеристики рентгенодифракционного эксперимента структуры **I**.

Параметр	Value
Формула	$\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Eu}_2\text{N}_{10}\text{O}_{20}$
Молекулярная масса	1537.04
Температура	173(2) K
Длина волны	MoK_α (0.71073 Å)
Пространственная группа	$P \bar{1}$
<i>Unit cell dimensions</i>	
<i>a</i>	12.3102(2) Å
<i>b</i>	14.7028(3) Å
<i>c</i>	17.5629(3) Å
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{выч}}$, g/cm ³	1.692 g/cm ³
μ	2.146 mm ⁻¹
F(000)	1536
Размер кристалла	0.20 × 0.15 × 0.10 mm
Область сбора данных по θ	1.46–30.20°
Интервалы индексов	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, –19 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –23 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Измерено отражений	55985
Независимых отражений	16163 ($R_{\text{int}} = 0.0276$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	13780
Комплектность по θ до 30.20°	90.2%
Поглощение	On crystal faceting indexes
Метод уточнения	Full-matrix least-squares on F^2
Переменных уточнения	963
<i>S</i>	1.112
<i>R</i> -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0.0297$, $wR2 = 0.0586$
<i>R</i> -факторы по всем рефлексам	$R1 = 0.0390$, $wR2 = 0.0614$
Остаточная эл. пл. min/max	–0.808/0.729 e/Å ³

Таблица 2. Основные длины связей (Å) и валентные углы (°) в структуре **I**

Bond lengths	<i>d</i> , Å	Bond lengths es	<i>d</i> , Å
Eu(1)–O(2)	2.3646(12)	Eu(2)–O(7)#2	2.3298(14)
Eu(1)–O(6)	2.3718(14)	Eu(2)–O(9)	2.3566(15)
Eu(1)–O(3)	2.4204(13)	Eu(2)–O(8)	2.3738(15)
Eu(1)–O(5)	2.4429(15)	Eu(2)–O(10)	2.3829(16)
Eu(1)–O(1)	2.4543(15)	Eu(2)–O(12)	2.3855(15)
Eu(1)–O(4)	2.4839(14)	Eu(2)–O(11)	2.4625(17)
Eu(1)–N(3)	2.5821(17)	Eu(2)–N(6)	2.567(2)
Eu(1)–N(4)	2.6245(17)	Eu(2)–N(7)	2.610(2)
Eu(1)–O(6)#1	2.6761(13)	Eu(2)–C(31)	3.175(2)
Eu(1)–Eu(1)#1	4.0232(2)	Eu(2)–Eu(2)#2	4.3615(2)

интенсивная красная люминесценция. Спектр люминесценции **I** по характеру расщепления полос и интенсивностей переходов $^5D_0\text{--}^7F_j$ ($j = 1\text{--}4$) существенно не отличается от спектров люминесценции известных моноядерных комплексных соединений европия(III) (рис. 1). В спектре люминесценции

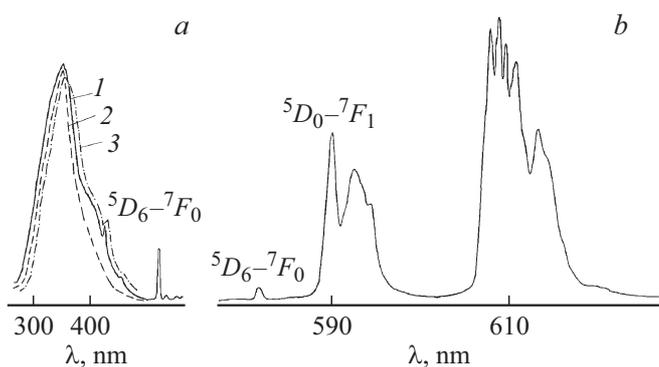


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции: (а) 1 — I, 2 — $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Dipr}$, 3 — $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и (б) фотолюминесценции I.

изучаемого комплексного соединения европия(III) наиболее интенсивны полосы, относящиеся к „сверхчувствительному“ электродипольному переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 612 \text{ nm}$), причем в области данного электродипольного перехода ($16160-16300 \text{ cm}^{-1}$) наблюдается пять компонент. Интенсивность полос,

соответствующих триплетному переходу ${}^5D_0-{}^7F_1$, на порядок ниже интенсивности полос электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Интенсивность полос электродипольного перехода ${}^5D_0-{}^7F_0$ незначительна. Наличие в спектре люминесценции полученного разнолигандного комплексного соединения европия(III) максимально возможного числа компонент штарковской структуры переходов ${}^5D_0-{}^7F_j$ ($j = 1, 2$), равного $2j + 1$, и большое расщепление уровня 7F_1 указывают на то, что симметрия центров люминесценции низкая, не выше C_{2v} . Спектры возбуждения люминесценции комплекса совпадают со спектром возбуждения гидрата европия(III) с хинальдиновой кислотой, что свидетельствует об эффективной внутримолекулярном переносе энергии с уровней хинальдиновой кислоты на ион европия(III). Также в спектре возбуждения люминесценции комплексного соединения проявляются полосы, обусловленные внутриконфигурационными $f-f$ -переходами иона европия(III).

Комплекс I проявляет достаточно интенсивное ТЛ-свойство, которое хорошо наблюдается визуально. При деструкции кристаллов соединения наблюдается интенсивная ТЛ красного цвета, которая соответствует переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$ иона европия. К сожалению, по техни-

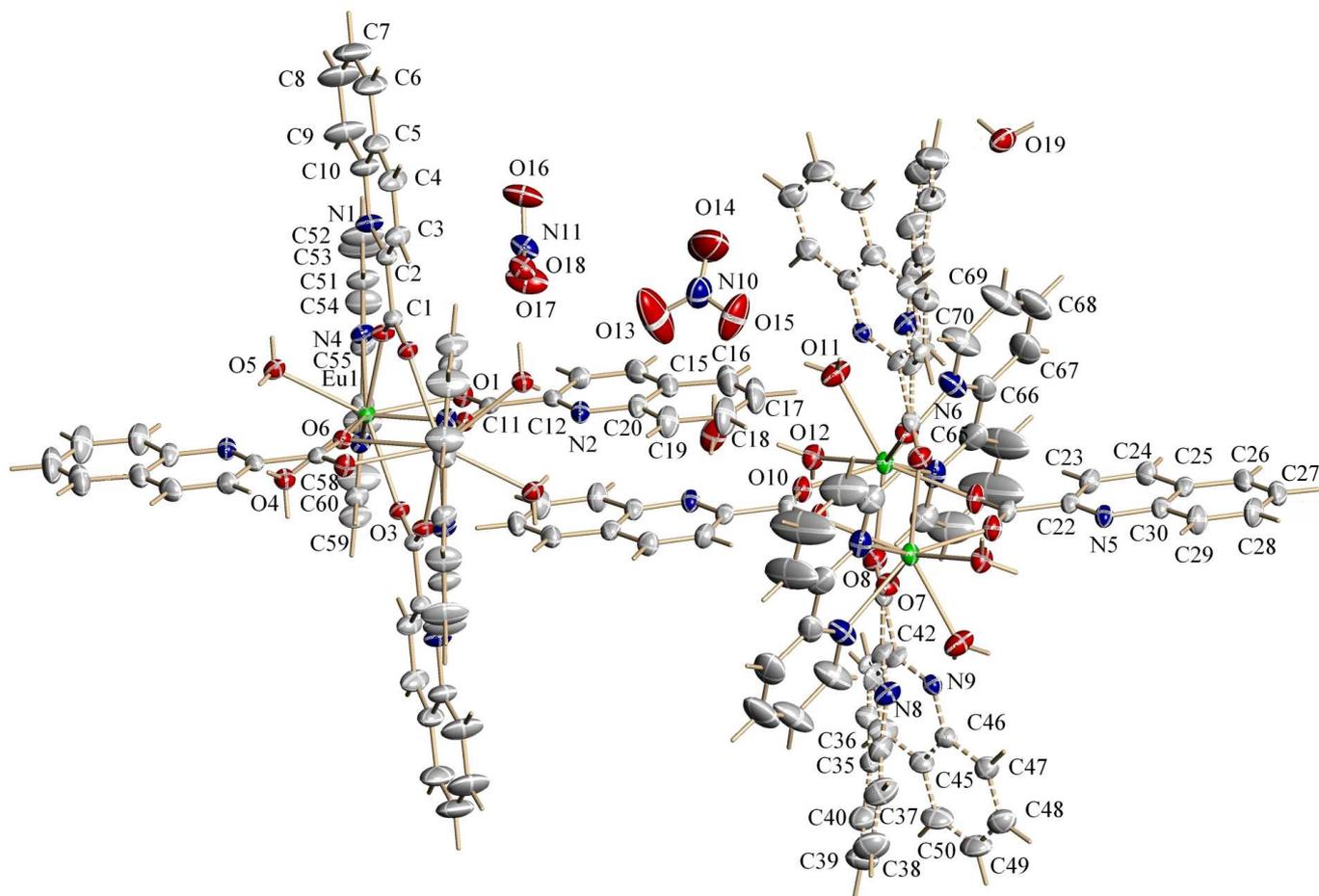


Рис. 2. Атомная структура I.

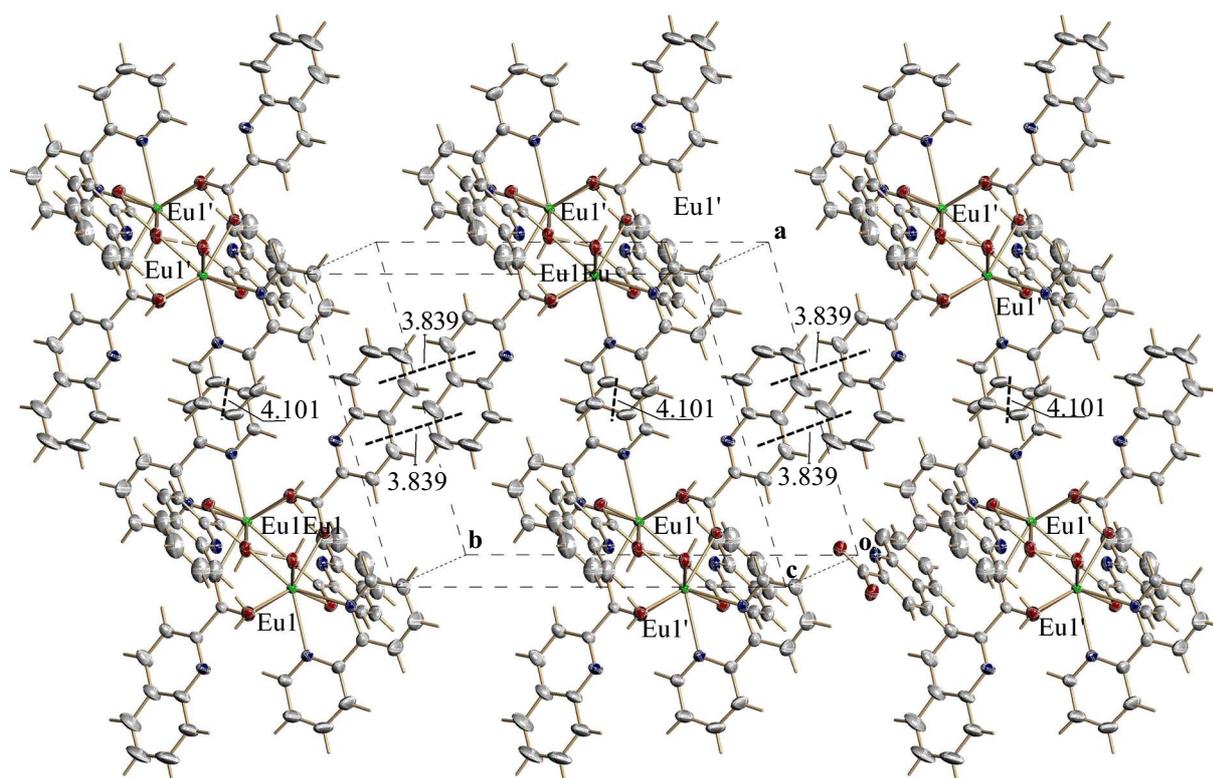


Рис. 3. Элементарный слой структуры Eu(2)-димер вдоль оси *c*.

ческим причинам записать спектр ТЛ не представилось возможным. Однако исследование атомной структуры соединения даёт ясный ответ на причинно-следственные связи явления ТЛ в I.

Атомная структура кристаллов соединения I показана на рис. 2, 3. Атомная структура кристаллов соединения I представлена двумя кристаллографически независимыми центросимметричными комплексными димерными образованиями состава $\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{2H}_2\text{O}_2\text{Dipy}_2$ с расстояниями Eu(1)–Eu(1') и Eu(2)–Eu(2') соответственно равными 4.023 и 4.362 Å, двумя отдельными NO_3^- группировками и некоординированной молекулой воды. В рамках К.Ч. 8 один атом кислорода от каждой из четырёх молекул хинальдиновой кислоты, два атома азота от дипиридила и два кислорода молекул воды образуют вокруг каждого европия несколько искажённую квадратную антипризму состава $[\text{EuO}_6\text{N}_2]$ (рис. 2, 3). Таким образом, четвёрки молекул хинальдиновой кислоты путем бидентатного вхождения атомами кислорода в координационные сферы двух соседних атомов Eu объединяют их попарно с указанными выше расстояниями, середины которых совпадают с центрами симметрии. Комплексные димеры достраиваются двумя парами молекул дипиридила и двумя парами молекул воды. Размноженные трансляциями в направлениях кристаллографических осей *a* и *b* комплексные димерные образования выстраиваются в бесконечные элементарные слои повторяемости на уровне „*c*“ из Eu(1)- и на уровне „*c*“/2

из Eu(2)-димеров. Развёртка структуры элементарного слоя из Eu(1)-димеров в плоскости (001) показана на рис. 2. Аналогичная развёртка структуры элементарного слоя из Eu(2)-димеров, параллельная слою из Eu(1)-димеров, в направлении кристаллографической оси *c* показана на рис. 3. На этом рисунке хорошо видно, что одна из бидентатных молекул хинальдиновой кислоты Eu(2)-димера вследствие упаковочного фактора в слое в направлении $[\bar{1}10]$ распределена по двум положениям с фактором замещённости позиций атомов 0.5. Eu(1)-димеры, внутри означенного слоя, кроме традиционного для островных образований ван-дер-ваальсовского взаимодействия „сшиты“ и π – π -стэкинг-взаимодействием. Так, π – π -стэкинг взаимодействие между фенильными кольцами молекул хинальдиновой кислоты соседних Eu(1)-димеров сшивает их в направлении $[\bar{1}10]$ в бесконечную цепь, а такое же взаимодействие в направлении $[110]$ между дипиридилами соседних цепей сшивает их в бесконечный слой (рис. 4). Параметры π – π -стэкинг-взаимодействия выражены независимыми расстояниями между центроидами в областях перекрытия фенильных колец для хинальдиновой кислоты, равными 3.839 Å, для дипиридила — 4.101 Å при расстояниях между плоскостями фенильных колец молекул, равных для хинальдиновой кислоты 3.577 Å и для дипиридила 3.305 Å. Трёхмерное построение структуры соединения I достигается путём чередования слоев в направлении кристаллографической оси *c*, каждый из которых по-

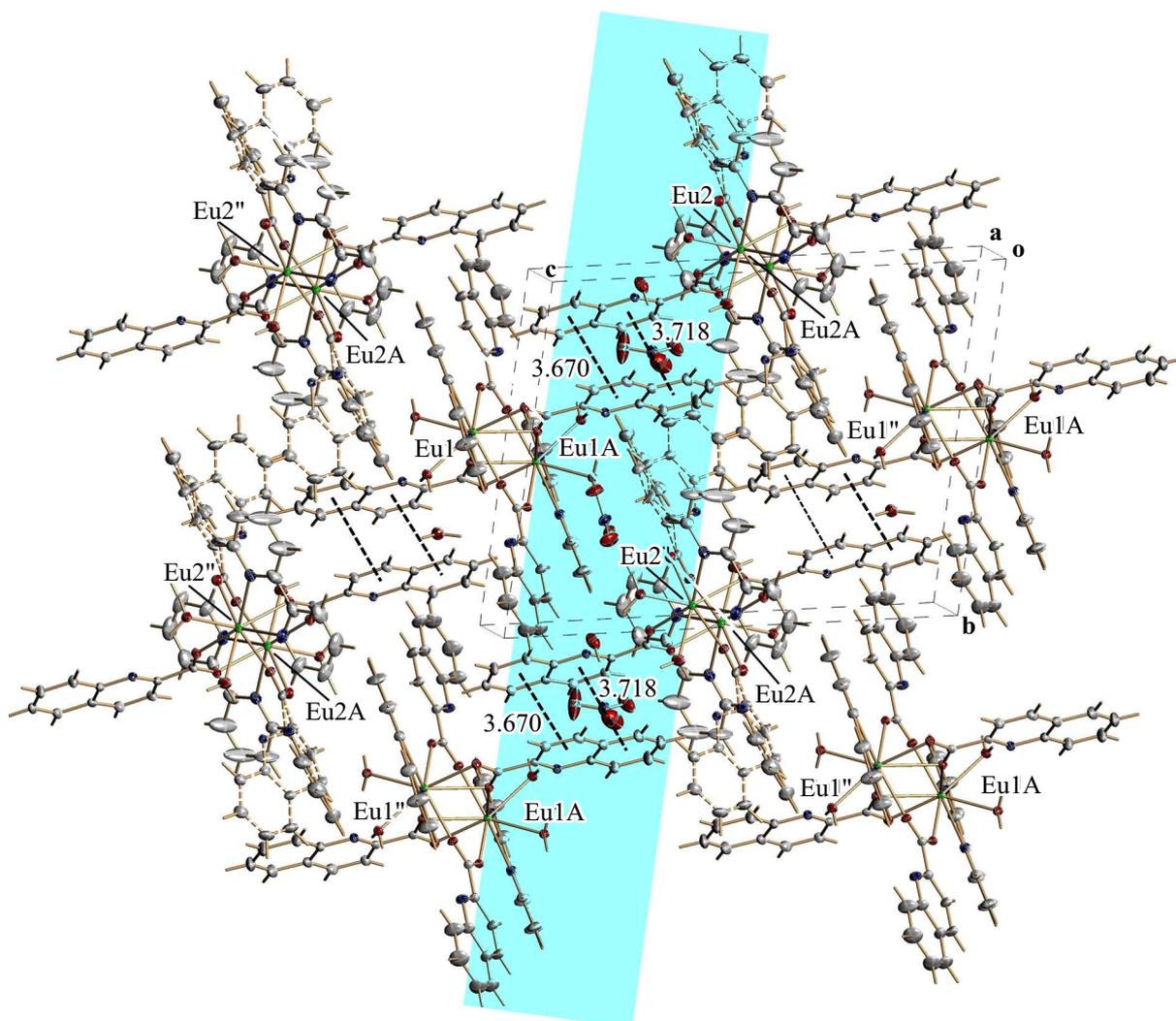


Рис. 4. Проекция структуры кристаллов соединения **I** в направлении кристаллографической оси *c*.

строен только из Eu(1)- или Eu(2)-димеров. Действием размещенных в межслойном пространстве NO₃-группировок и молекул воды посредством водородных связей O–H···O и N–H···O, а также ван-дер-ваальсовским взаимодействием завершается трёхмерная архитектура построения соединения **I**.

Нельзя не отметить важнейшую особенность построения такой архитектуры. Вместе с явным послойным строением соединения одна из молекул хинальдиновой кислоты как у Eu(1)-, так и у Eu(2)-димеров ориентирована в направлении соседнего слоя (рис. 4). При этом протяжённость таких выходов из слоя составляет величину половины периода *c*.

Таким образом, с учётом центросимметричности комплексных европиевых димеров и встречных выходов от них в направлении друг друга хинальдиновой кислоты образуется бесконечная в направлении [011] цепочка π–π-стекинг-взаимодействующих комплексных димерных образований. Параметры π–π-стекинг-взаимодействия в такой цепочке выражены расстояниями меж-

ду центроидами в областях перекрытия фенильных колец хинальдиновой кислоты, соответственно равных 3.718 и 3.670 Å при расстоянии между плоскостями фенильных колец молекул, равном 3.397 Å. Такое понимание описания структуры можно считать весьма условным (структура островного типа), однако нам это удобно с целью описания процесса возникновения явления ТЛ в соединении в рамках принятой нами модели. Таким образом, внутри класса островных соединений условно (по „укладке“ элементов строения соединения в структуре) настоящее соединение можно отнести к подклассу слоистых.

В связи с исследованием в соединениях свойства ТЛ в ряде наших работ [34,35] подняты вопросы особенностей строения соединений, отвечающих таким свойствам. Показано, что свойство ТЛ вещества сопровождается особенностями строения соединения, когда структура его, во-первых, содержит кристаллографически строгую плоскость спайности кристалла, по которому при деструкции проходит растрес-

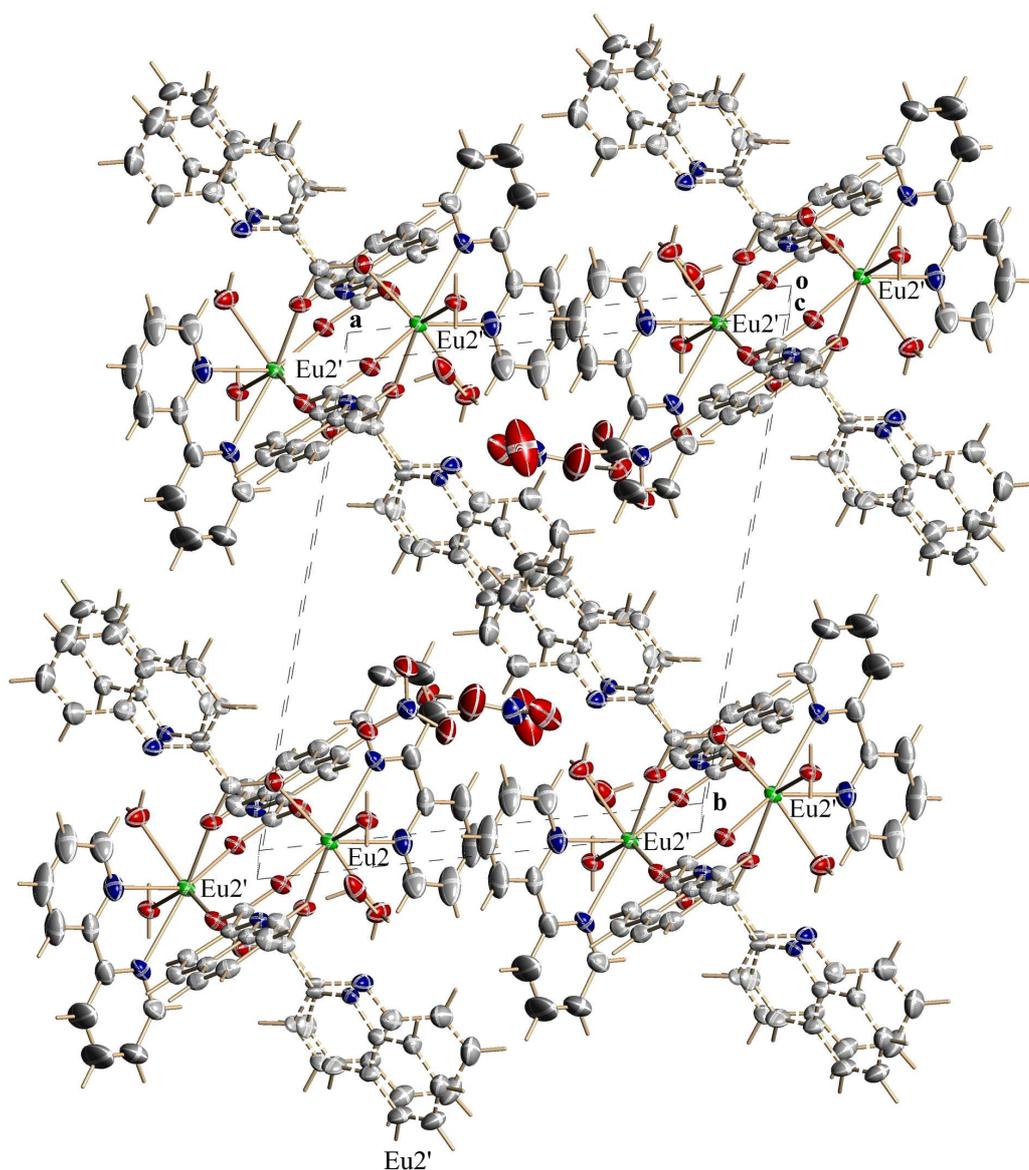


Рис. 5. Проекция структуры элементарного слоя повторяемости кристаллов соединения **I** в направлении кристаллографической оси **b**. Голубым цветом выделено пространство зоны деструкции в кристалле.

квивание, и, во-вторых, имеется выход в эту зону деструкции элементов строения соединения, несущих на себе заряд. Здесь в качестве примера приведено сравнительное исследование строения трёх комплексных соединений РЗЭ: двух триболоминофоров $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{ГМФА})_3$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{БТФА})_2(\text{ТФФО})_2$ [36,37] с комплексом $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Dbm})_2(\text{ТФФО})_2$ [38], у которого ТЛ-свойство отсутствует. Анализ показал, что если структуры триболоминофоров имеют слоистое строение и содержат плоскости спайности с выходом в них зарядонесущих лигандов, то в случае комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(\text{Dbm})_2(\text{ТФФО})_2$ такие плоскости не наблюдаются [37].

В случае соединения **I** плоскость скола легко просматривается: она проходит через места залегания $[\text{NO}_3]^{-1}$ -

группировок и нейтральных молекул воды между слоями из комплексных $\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2$ -катионов. В самом деле, размноженные трансляциями в направлениях кристаллографических осей **a** и **b** комплексные катионы выстраиваются в кристаллографически строгий слой с образованием таких же строгих его границ (рис. 5). Исключение могут составить молекулы хинаялидиновой кислоты, которые участвуют в образовании описанной выше цепочки комплексных катионов в направлении $[0\bar{1}1]$ и далеко выходят за пределы таких границ. Однако это вряд ли портит картину, так как они легко могут быть представлены утраченными в процессе деструкции скола, проходящего по этим местам пространства.

В этих же работах [34,35] введены понятия „зоны деструкции“ и „ширины зоны деструкции“ в кристалле

при раскалывании кристалла вследствие механического воздействия. Границы таких зон и ширины их там естественно определены поверхностями, проходящими через центральные атомы молекулярных комплексов, теряющих при деструкции кристалла зарядонесущие молекулы.

В нашем случае зарядообразование на поверхностях сколов кристаллов в процессе деструкции предполагается как за счет разрушения зарядонесущих лигандов комплексного катиона, так и за счет случайного и неравномерно остаточного распределения зарядонесущих $[\text{NO}_3]^{-1}$ -группировок на каждой из противоположащих поверхностях сколов. Можно утверждать, что при механическом воздействии растрескивание кристаллов будет проходить, прежде всего, по этим естественно выделенным местам пространства в кристалле, названных нами плоскостями скола между слоями из обособленных комплексных $\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2$ -катионов, параллельных плоскости (001) (голубое выделение на рис. 4). Очевидно, что растрескивание кристалла по такой схеме будет наиболее вероятным и даже единственно возможным среди всех сколов, которые должны удовлетворять изложенным выше критериям, и может приводить к возникновению нескомпенсированного заряда на поверхностях скола и, тем самым, формировать ТЛ-свойство. Ширина зоны деструкции настоящего соединения составляет величину 6.521 Å (голубое выделение на рис. 4).

Сильной стороной работы является тот факт, что пространственное расположение зарядонесущего элемента в структуре кристалла таково, что растрескивание кристалла по межслойному пространству однозначно не может произойти без разной степени разрушения — в данном случае хинальдиновой кислоты в зоне деструкции. Действительно, хинальдиновая кислота в своем слое так далеко выходит в зону деструкции, что оказывается за её серединой. При ширине зоны деструкции 6.521 Å протяженность молекулы хинальдиновой кислоты на связи с европием в сторону зоны деструкции составляет 9.967 Å. Учитывая этот факт, а так же её плоское строение и состояние сильного π – π -стекинг-взаимодействия с такой же молекулой, но противоположащего слоя, можно с большой степенью вероятности ожидать разрушения молекулы в зоне деструкции вплоть до её отрыва.

В самом деле, в значительном числе работ такое разрушение зачастую подвергается сомнению, а эффект ТЛ связывается с различного рода статистическими распределениями, а иногда даже по многим позициям элементов построения структур. В работе [36] нами было наглядно показано, что „статистика“ сама по себе не является причиной ТЛ, а лишь облегчает процесс растрескивания по этой части пространства элементарной ячейки кристалла. И если эти плоскости скола будут удовлетворять условиям изложенных выше критериев, то ТЛ наблюдаться будет, а если нет — то и нет. Таким образом, настоящая работа наглядно указывает на процесс разрушения и связанное с ним зарядообразование.

В согласии с вышеизложенным итогом настоящего исследования по части ТЛ можно сделать вывод, что появление нескомпенсированного заряда на поверхностях скола и электрическое поле, возникающее между противоположно заряженными поверхностями скола в кристалле, генерирует электроны, которые возбуждают триплетные уровни лиганда. Затем в результате внутримолекулярного переноса энергии от возбужденных уровней лигандов на резонансный уровень 5D_0 Eu(III) возбуждается ТЛ.

Таким образом, нами определена атомная структура нового комплексного соединения $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2 \cdot 2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, обладающего интенсивной ТЛ и фотолюминесценцией.

Рассмотрены причинно-следственные связи явления ТЛ в соединении I как одного из класса соединений катионно-анионного типа, когда в процессе зарядообразования участвуют как отдельные обособленные заряженные элементы структуры, залегающие в межслойном пространстве, так и зарядонесущие лиганды комплексов. Наглядно показано, что процесс деструкции кристалла сопровождается разрушением зарядонесущих элементов структуры и, как следствие, зарядообразованием на поверхностях скола.

Список литературы

- [1] Olawale D.O., Dickens T., Sullivan W.G., Okoli O.I., Sobanjo J.O., Wang B. // J. Luminesc. 2011. V. 131. N 7. P. 1407.
- [2] Hasegawa Y., Nakanishi T. // RSC Advances 2015. V. 5. P. 338.
- [3] Jha P., Chandra B.P. // Luminesc. 2014. V. 29. N 8. P. 977.
- [4] Fontenot R.S., Bhat K.N., Owens C.A., Hollerman W.A., Aggarwal M.D. // J. Luminesc. 2015. V. 158. P. 428.
- [5] Bunzli J.-C.G., Eliseeva S.V. // Chem. Sci. 2013. V. 4. N 5. P. 1939.
- [6] Akerboom S., Meijer M.S., Siegler M.A., Fu M.T., Bouwman E. // J. Luminesc. 2014. V. 145. P. 278.
- [7] Sage I., Bourhill G. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 231.
- [8] Aggarwal M.D., Penn B.G., Miller J., Sadate S., Batra A.K. // Technical Report. NASA/TM 2008.215410; <http://trs.nis.nasa.gov/archive/00000781/>.
- [9] Hollerman W.A., Fontenot R.S., Bhat K.N., Aggarwal M.D., Guidry C.J., Nguyen K.M. // Opt. Mater. 2012. V. 34. N 9. P. 1517.
- [10] Fontenot R.S., Hollerman W.A., Aggarwal M.D., Bhat K.N. and Goedeke S.M. // Measurement. 2012. V. 45. N 3. P. 431.
- [11] Fontenot R.S., Hollerman W.A., Bhat K.N., Aggarwal M.D. // J. Luminesc. 2012. V. 132. N 7. P. 1812.
- [12] Sage I., Bourhill G. // Mater. Chem. 2001. V. 11. P. 231.
- [13] Sage I., Lloyd P., Bourhill G. // Materials World. 2000. V. 8. N 3. P. 23.
- [14] Chandra B.P., Khan M.S., Ansari M.H. // Cryst. Res. Technol. 1998. V. 33. N 2. P. 291.
- [15] Duignan J.P., Oswald D.H., Sage I.C., Sweeting L.M., Tanaka K., Ishihara T., Hirao K., Bourhill G. // J. Luminesc. 2002. V. 97. N 2. P. 115.

- [16] *Chakravarty A., Philipson T.E.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. N 15. P. 2175.
- [17] *Chandra B.P., Zink J.I.* // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. P. 529.
- [18] *Cotton F.A., Daniels L.M., Huang P.* // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. N 6. P. 319.
- [19] *Sweeting L.M., Rheingold A.L., Gingerich J.M., Rutter A.W., Spence R.A., Cox C.D., Kim T.J.* // Chem. Mater. 1997. V. 9. N 5. P. 1103.
- [20] *Rheingold A.L., King W.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. N 9. P. 1715.
- [21] *Teotónio E.E.S., Fett G.M., Brito H.F., Faustino W.M., de Sa G.F., Felinto M.C.F.C., Santos R.H.A.* // J. Luminesc. 2008. V. 128. N 2. P. 190.
- [22] *Biju S., Gopakumar N., Bunzli J.C.G., Scopelli R., Kim H.K., Reddy M.L.P.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. N 15. P. 8750.
- [23] *Binnemans K.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. N 9. P. 4283.
- [24] *Zeng X.R., Xiong R.G., You X.Z., Cheung K.K.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. P. 341.
- [25] *Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. N 3. P. 575.
- [26] *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Zhikhareva P.A., Polyakova N.V., Karasev V.E.* // Журн. неорг. химии. 2006. V. 51. N 5. P. 737.
- [27] *Seminara A.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 44. N 2. P. 89.
- [28] *Zolin V., Puntus L., Kudryashova V.V., Tsaryuk V., Legendziewicz J., Gawryszewska P., Szostak R.* // J. Alloys. Compd. 2002. V. 341. P. 376.
- [29] *Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Zaitseva N.N., Lifar L.I.* // Журн. неорг. химии. 1987. V. 32. N 4. P. 910.
- [30] *Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Zaitseva N.N.* // Журн. неорг. химии. 1989. V. 34. N 3. P. 1515.
- [31] *Kalinovskaya I.V., Mirochnik A.G.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 119. N 5. P. 127.
- [32] Bruker, SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.
- [33] *Sheldrick G.M.* SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., 1998. V. 33.
- [34] *Bukvetskii B.V., Petrochenkova N.V., Mirochnik A.G.* // Chem. Bull. 2015. V. 10. P. 2427.
- [35] *Bukvetskii B.V., Shishov A.S., Mirochnik A.G.* // J. Luminesc. 2016. V. 31. N 7. P. 1329–1334.
- [36] *Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Zhikhareva P.A., Karasev V.E.* // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. N 6. P. 1164.
- [37] *Nagorny I., Mirochnik A., Shishov A., Zhikhareva P., Babiy M., Romashko R.* // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1091. P. 31.
- [38] *Panin E.S., Karasev V.E., Steblevskaya N.I., Bukvetskii B.V.* // Coord. Chem. 1985. V. 11. N 90. P. 1127.