

# 10 Новая матрица $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ для ап-конверсионных люминофоров

© А.А. Волчек<sup>1</sup>, Д.В. Поминова<sup>1,2</sup>, А.А. Александров<sup>1,3</sup>, В.В. Воронов<sup>1</sup>, С.Н. Волков<sup>4</sup>, С.М. Аксенов<sup>4</sup>, П.П. Федоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup> Федеральный исследовательский центра „Кольский научный центр РАН“, Апатиты, Россия

e-mail: angelina.vol4ek@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г.

В окончательной редакции 04.02.2025 г.

Принята к публикации 28.02.2025 г.

В процессе исследования системы  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$  получена новая фаза  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$  (моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/m$ ,  $Z = 2$ , параметры решетки  $a = 12.1948(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2486(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0894(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.893(3)^\circ$ ). Соединение получено методом твердофазного синтеза. Проведены первые исследования ап-конверсионной люминесценции для  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16} : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  при возбуждении на 980 nm. Самый высокий энергетический выход люминесценции для  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$  составил 5.5% при плотности мощности накачки  $1 \text{ W/cm}^2$ .

**Ключевые слова:** ап-конверсионные люминофоров, фториды редкоземельных элементов, фторид бария, фторид натрия.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60244.12-25

## Введение

Ап-конверсионная люминесценция — процесс преобразования низкоэнергетического излучения в высокоэнергетическое за счет механизмов пошагового суммирования энергии через метастабильные энергетические уровни [1]. Редкоземельные ионы демонстрируют высокую эффективность ап-конверсионного преобразования в широком спектральном диапазоне, особенно при накачке в ближнем инфракрасном диапазоне в полосу поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+} ({}^7\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{5/2})$  [2,3]. Ап-конверсионные люминофоров находят применение в качестве оптических термометров [4–6], газовых датчиков [7,8], для биовизуализации в мягких тканях [9,10], а также для создания защитной маркировки [11,12].

Одним из главных факторов, влияющих на эффективность ап-конверсионного преобразования, является матрица. В зависимости от выбранной матрицы будут изменяться спектр и эффективность преобразования излучения, которая может быть количественно оценена по величине энергетического выхода люминесценции [13]. Одними из наиболее эффективных матриц являются фториды щелочных и щелочно-земельных металлов, имеющие низкие энергии фононов. Характеристические частоты фононных колебаний для фторидов металлов, широко используемых в качестве матриц для люминофоров, составляют:  $\beta\text{-NaYF}_4$  —  $360 \text{ cm}^{-1}$  [14],  $\text{CaF}_2$  —  $322 \text{ cm}^{-1}$  [15],  $\text{SrF}_2$  —  $285 \text{ cm}^{-1}$  [15,16],  $\text{BaF}_2$  —

$241 \text{ cm}^{-1}$  [17]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции растёт с уменьшением частоты фононных колебаний решётки.

Понижение симметрии кристаллической структуры повышает эффективность ап-конверсионного преобразования [18]. Хорошо изученной матрицей с высокой эффективностью преобразования возбуждающего инфракрасного излучения в видимый диапазон является гексагональный  $\text{NaYF}_4$ . При соотношении легирующих компонентов 21.4% Yb и 2.2% Er квантовый выход ап-конверсионной люминесценции достигает 10.5% при возбуждении на длине волны 980 nm с плотностью мощности накачки  $30 \text{ W/cm}^2$  [19]. В работе [20] квантовый выход на монокристаллах  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  составил 6.5% при возбуждении на 976 nm ( $230 \text{ W/cm}^2$ ). Для монокристаллов  $\text{BaF}_2$ , легированных 2%  $\text{Er}^{3+}$  и 3%  $\text{Yb}^{3+}$ , максимальный квантовый выход наблюдался при возбуждении излучением с длиной волны 976 nm (при  $490 \text{ W/cm}^2$ ) и составил 10.0% [17].

Кристаллы  $\text{BaF}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ) со структурой флюорита являются неблагоприятными матрицами для эффективного процесса ап-конверсии из-за высокой симметрии [21], но внедрение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  приводит к формированию кристаллических структур с тригональной или тетрагональной симметрией, что увеличивает вероятность излучательных переходов [22]. При этом возможен и обратный процесс, так как множественные

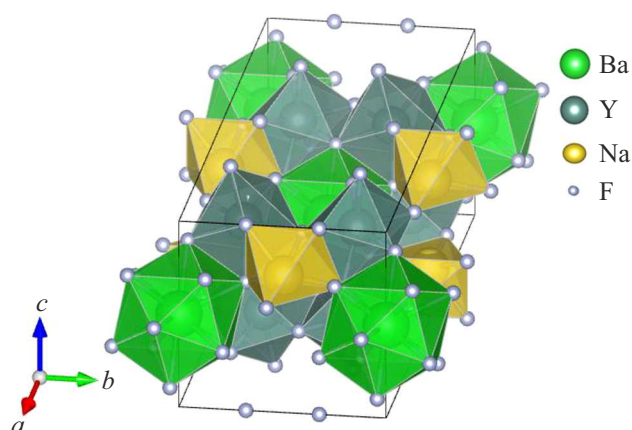


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ .

дефекты тушат люминесценцию за счет безызлучательной релаксации.

Хорошими кандидатами для получения высокой светоотдачи являются кристаллические матрицы, содержащие ионы тяжелых металлов в сочетании с редкоземельными элементами. Матрицы на основе фторидов бария и иттрия, легированные ионами редкоземельных элементов, являются перспективными кандидатами для создания высокоэффективных ап-конверсионных преобразователей [23,24]. Ап-конверсия — это нелинейный оптический процесс, эффективность которого зависит от множества факторов: материала матрицы, точечной группы симметрии центра люминесценции, типа и концентрации легирующих примесей, наличия тушащих люминесценцию примесей на поверхности. Эти факторы осложняют предсказание поведения системы с несколькими ионами-активаторами. Поэтому основным методом подбора матриц и концентраций легирующих ионов является получение экспериментальных данных [25].

Предварительные исследования выявили очень сложную картину фазообразования в системе  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$  [26,27], которая отличается от известной в литературе для системы  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{GdF}_3$  [28]. Первично исследуемая фаза была получена при синтезе методом спонтанной кристаллизации в расплаве нитрата натрия [27,29,30]. Смесь солей нитратов бария, иттрия, натрия и фторида натрия помещали в фарфоровый тигель, выдерживали в течение 1 h при  $500^\circ\text{C}$ . Полученный спек отмывали дистиллированной водой.

Целью работы был синтез ап-конверсионного люминофора на основе одной из фаз, образующихся в тройной системе  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$ .

## Методика эксперимента

Кристаллы в системе  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$  получены твердофазным методом синтеза. Отжиг смесей порошков чистых фторидов проводили при  $760^\circ\text{C}$  в никелевых

капиллярах, запаянных в медные контейнеры, продолжительность выдержки — 295 h. Для создания ап-конверсионных люминофоров дополнительно были проведены синтезы с легированием фторидами эрбия и иттербия в соответствии с расчетами по химической формуле  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}:\text{Yb},\text{Er})_4\text{F}_{16}$ . Расчет номинальных составов проводили исходя из предположения о замещении ионов иттрия. Отжиг проводили при температуре  $780^\circ\text{C}$ , продолжительность выдержки составила 180 h. Во всех синтезах в качестве фторирующей атмосферы использовали гидрофторид бария. Закачивание производили в жидком азоте.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) с обработкой экспериментальных данных в программном обеспечении TOPAS.

Прозрачный монокристалл подходящего качества (размер  $85 \times 36 \times 39 \mu\text{m}$ ) был отобран с использованием оптического поляризационного микроскопа и приклеен на стеклянную нить при помощи эпоксидного клея. Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент был проведен на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S ( $\text{MoK}\alpha$ ). Кристаллическая структура решена методом переворота знака заряда [31] и уточнена в программном комплексе JANA2020 [32].

Дифференциально-термический анализ осуществляли на Netzsch STA 449 F3 Jupiter в Pt-Rh-тиглях с крышкой в атмосфере аргона со скоростью нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  до  $1300^\circ\text{C}$ .

Спектроскопические исследования включали в себя регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и диффузионно рассеянного возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 300–1000 nm, а также расчет энергетического выхода (EQ) ап-конверсионной люминесценции. Измерения спектров ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне проводили по методике, описанной в работе [33]. Для проведения измерений была использована схема, состоящая из оптоволоконного спектрометра LESA-01-BIOSPEC (BIOSPEC, Россия) и модифицированной интегрирующей сферы (Avantes, Нидерланды), соединенных оптоволоконными световодами.

Перед проведением измерений исходные образцы перетирались в агатовой ступке. В качестве референсного непоглощающего образца использовали порошок, не содержащий ионов активаторов. Для проведения измерений образец (порошок, зажаты между двух покровных стёкол) помещался внутрь интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение от полупроводникового лазера с длиной волны 974 nm фокусировалось на образец таким образом, чтобы плотность мощности на поверхности образца составляла  $1 \text{ W}/\text{cm}^2$ . Интегрирующая сфера была предварительно откалибрована с помощью светодиодов с различными длинами волн и известной мощностью, измеренной с помощью измерителя LabMax®-TO (Coherent, США). Рассеянное лазерное излучение и

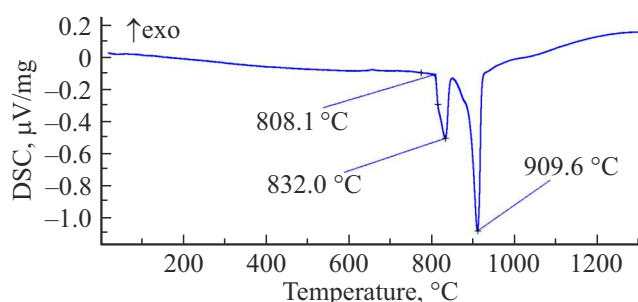


Рис. 2. Термограмма образца  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ .

ап-конверсионная люминесценция собирались оптоволоконными световодами и передавались на спектрометр. Расчёт эффективности люминесценции осуществлялся по следующей формуле:

$$EQ = \frac{P_e^S}{P_{974_{ab}}^S} = \frac{P_e^S}{P_{974_{sc}}^R - P_{974_{sc}}^S},$$

где  $P_e^S$  — мощность излучения образца в видимом диапазоне,  $P_{974_{ab}}^S$  — мощность лазера, поглощённая образцом. Последняя равняется разности между  $P_{974_{sc}}^S$  — мощностью рассеянного излучения от непоглощающего образца сравнения — и  $P_{974_{sc}}^S$  — мощностью рассеянного излучения от изучаемого образца.

## Результаты и обсуждения

При проведении синтеза при температуре  $760^\circ\text{C}$  и выдержке 295 h порошки в системе  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$  с номинальным мольным составом 25–20–55 mol.% оказались подплавлены. Из полученного поликристаллического плава отобран монокристалл подходящего качества микронных размеров. Рентгеноструктурный анализ позволил определить состав фазы как  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ . Кристаллическая решётка соответствует моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/m$ ,  $Z = 2$ , параметры решетки  $a = 12.1948(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.2486(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.0894(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.893(3)^\circ$ ,  $V = 618.25(3) (\text{ \AA}^3)$ ,  $R_{\text{obs}} = 0.013$ . Координационные числа для иттрия — 8 и бария — 12 (рис. 1).

По данным дифференциально-термического анализа соединение плавится с разложением при  $808^\circ\text{C}$  (рис. 2).

После установления химической формулы новой фазы были проведены твердофазные синтезы. Навески чистых фторидов брались в мольном соотношении компонентов согласно химической формуле  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ . Отжиг смесей порошков производили в соответствии с методикой, представленной выше. Синтезированное вещество  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$  соответствовало установленной структуре и являлось однофазным (рис. 3, а). Также проведены синтезы с легированием парой  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  методом твердофазного спекания с расчетом по замещению ионов иттрия матрицы  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ .

Энергетический выход (EQ) ап-конверсионной люминесценции для соединений  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_4\text{F}_{16}$  с различным мольным соотношением редкоземельных ионов

Состав образца	Соотношение $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ , mol. %	EQ, %
$\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.977}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$	1 : 2	2.5
$\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$	2 : 2	2.6
$\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$	1 : 12	5.5
$\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$	2 : 18	3.2

Были получены однофазные образцы состава  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ , которые имеют кристаллическую структуру с моноклинной сингонией, аналогичную структуре матрицы (рис. 3, б, в).

Анализ спектра ап-конверсионной люминесценции образцов состава  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ ,

$\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$  выявил характерные для иона  $\text{Er}^{3+}$  полосы люминесценции в зеленой и красной частях спектра (рис. 4), которые соответствуют энергетическим переходам  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (максимум на длине волны 548 nm с коротковолновым плечом около 520 nm) и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (максимум на длине волны 660 nm).

Анализ спектрального состава по отношению интенсивностей полос ап-конверсионной люминесценции в красной и зеленой частях спектра (вставка на рис. 4) показал, что при увеличении концентрации иттербия при фиксированной концентрации эрбия наблюдается снижение относительной интенсивности зеленой полосы люминесценции по сравнению с красной и увеличение отношения интенсивности красной полосы люминесценции к зеленой [34,35]. Для образца  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$  соотношение красной люминесценции к зеленой составляет порядка 2, а для  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$  оно близко к значению 4.

Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции для данной серии образцов, относящихся к твёрдому раствору,  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y)_4\text{F}_{16}$ , при возбуждении на длине волны 974 nm и плотности мощности накачки  $1 \text{ W/cm}^2$  представлен в таблице. Максимальный энергетический выход ап-конверсионной люминесценции был получен для образца  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$  и составил 5.5%. Стоит учитывать, что данный показатель энергетического выхода может являться не максимальным, поскольку пока не было найдено оптимальное соотношение легирующих компонентов.

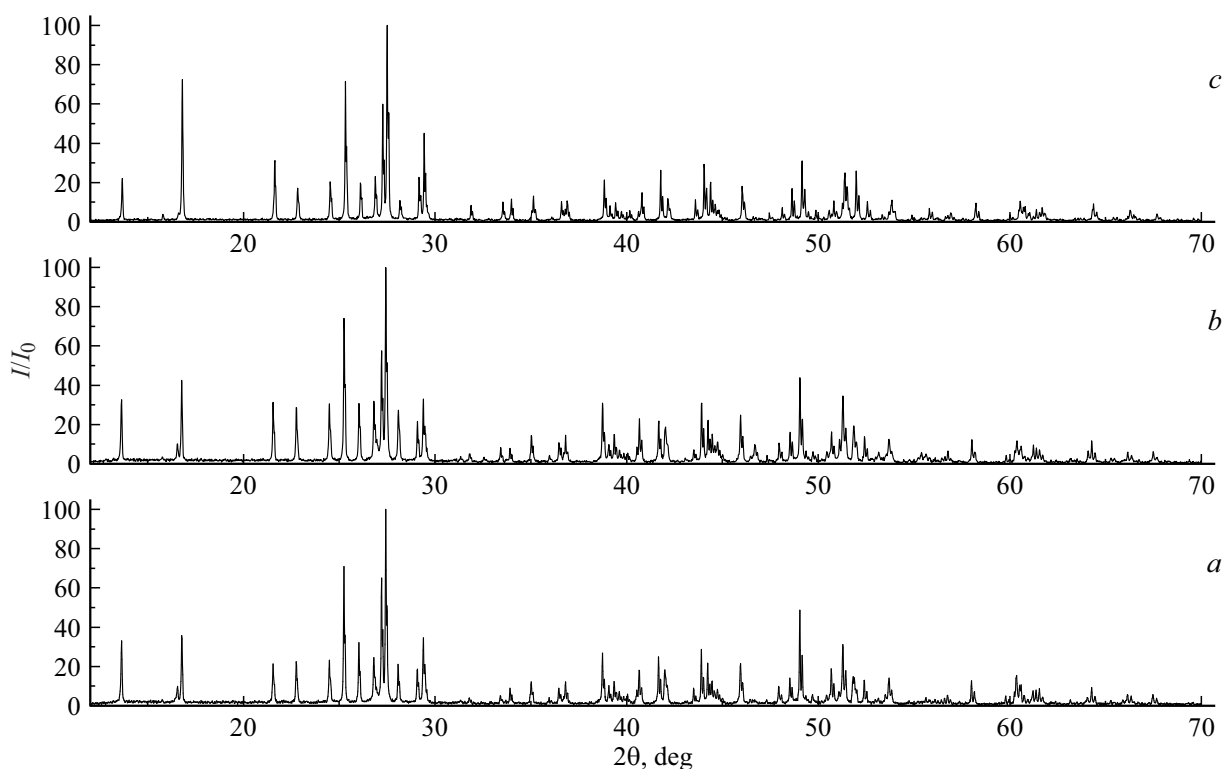


Рис. 3. Дифрактограммы образцов: (a)  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ , (c)  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ .

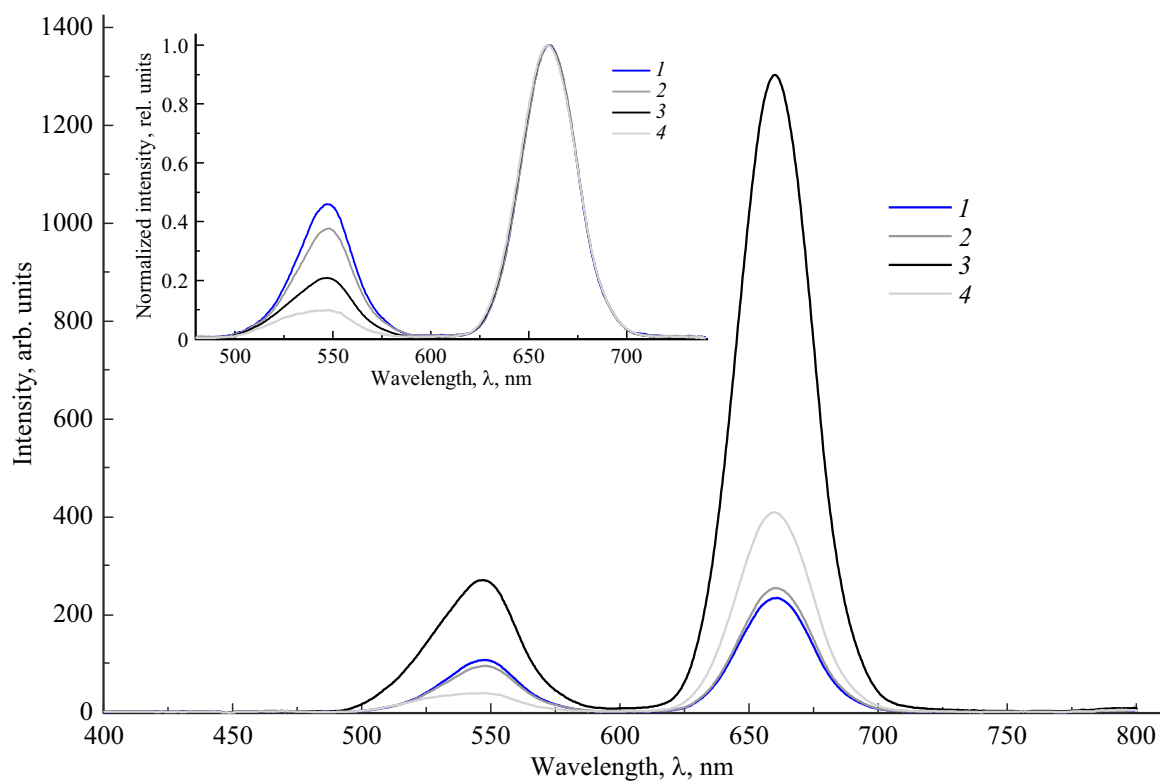


Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции при возбуждении на 974 nm при плотности мощности накачки  $1 \text{ W/cm}^2$ : 1 —  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ , 2 —  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ , 3 —  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$ , 4 —  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.80}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02})_4\text{F}_{16}$ . На вставке: спектры, нормированные на максимум интенсивности красной полосы люминесценции.

## Выводы

При проведении твердофазного синтеза образцов в системе  $\text{NaF}-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$  была получена новая кристаллическая фаза  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$  моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/m$ . По данным дифференциально-термического анализа было установлено, что соединение  $\text{Na}_2\text{BaY}_4\text{F}_{16}$  плавится с разложением при  $808^\circ\text{C}$ . При легировании этой матрицы ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в спектрах люминесценции наблюдаются характерные для иона эрбия полосы люминесценции при возбуждении на  $974\text{ nm}$ . Максимальный энергетический выход ап-конверсионной люминесценции был получен для образца  $\text{Na}_2\text{Ba}(\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.12}\text{Er}_{0.01})_4\text{F}_{16}$  и составил 5.5% при плотности мощности накачки  $1\text{ W/cm}^2$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Auzel. Chem. Rev., **104**(1), 139 (2004). DOI:10.1021/cr020357g
- [2] Y. Wei, S. Yang, C. Zhang, G. Chen, A.H. Li. Ceramics Int., **49**(19), 31618 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.115
- [3] D. Pominova, V. Proydakova, I. Romanishkin, S. Kuznetsov, K. Linkov, N. Tabachkova, A. Ryabova. Photonics, **11** (1), 38 (2023). DOI: 10.3390/photonics11010038
- [4] J.A. Sanz-García, G. Lifante-Pedrola, J.E.M. Santiuste, E. Cantelar. J. All. Comp., **1010**, 177529 (2025). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177529
- [5] S. Bedamati, M. Behera, R.A. Kumar, K. Shwetabh, K. Kumar. J. Mol. Liq., **411**, 125685 (2024). DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125685
- [6] M. Runowski, A. Bartkowiak, M. Majewska, I.R. Martin, S. Lis. J. Lumin., **201**, 104 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.04.040
- [7] H. Wu, X. Zhang, Y. Zhao, X. Leng, H. Xinyue, B. Li. Opt. Mater., **128**, 112441 (2022). DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112441
- [8] B. Zheng, J. Fan, B. Chen, X. Qin, J. Wang, F. Wang, R. Deng, X. Liu. Chem. Rev., **122**(6), 5519 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00644
- [9] S.L. Lin, Z.R. Chen, C.A. Chang. Nanotheranostics, **2**(3), 243(2018). DOI: 10.7150/ntno.25901
- [10] G.M. Han, H. Li, X.X. Huang, D.M. Kong. Talanta, **147**, 207(2016). DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.059
- [11] S. Wang, J. Zhu, Y. He, Z. Li, J. Lin, S. Liao, F. Huang, P. Huang, Y. Zheng, X. Li, D. Chen. Las. Photon. Rev., **16**(8), 2200039 (2022). DOI: 10.1002/lpor.202200039
- [12] C. Zhang, Q.S. YinGe, J. Qi, Q. Han, W. Gao, Y. Wang, M. Zhand, J. Dong. Mater. Res. Bull., **112801** (2024). DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.112801
- [13] S. Fischer, B. Fröhlich, K.W. Krämer, J.C. Goldschmidt. J. Phys. Chem. C, **118**(51), 30106 (2014). DOI: 10.1021/jp510209x
- [14] J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. Van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel. J. Lumin., **117**(1), 1 (2006). DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.03.011
- [15] D.G. Mead, G.R. Wilkinson. J. Phys. C, **10**(7), 1063 (1977). DOI: 10.1088/0022-3719/10/7/016
- [16] H.R. Soni, S.K. Gupta, M. Talati, P.K. Jha. J. Phys. Chem. Sol., **72**(8), 934 (2011). DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.04.018
- [17] E.I. Madirov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, T. Bergfeldt, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov. J. Mater. Chem. C, **9**(10), 3493 (2021). DOI: 10.1039/d1tc00104c
- [18] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi. Angewandte Chem. Int. Ed., **45**(17), 2802 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503966
- [19] M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, I. Hyppänen, T. Soukka, U. Resch-Genger. Nanoscale, **9**(28), 10051 (2017). DOI: 10.1039/C7NR02449E
- [20] D. Saleta Reig, B. Grauel, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, U. Resch-Genger, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov, C. Würth. J. Mater. Chem. C, **8** (12), 4093 (2020). DOI: 10.1039/C9TC06591A
- [21] S. Balabhadra, M.F. Reid, V. Golovko, J.-P. R. Wells. J. All. Comp., **834**, 155165 (2020). DOI:10.1016/j.jallcom.2020.155165
- [22] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen. In: *Lasers and Excited States of Rare Earths*, ed. by R. Reisfeld, C. K. Jørgensen (Springer, Berlin, Heidelberg, 1977). DOI: 10.1007/978-3-642-66696-4\_1
- [23] A.C.S. de Mello, A.B. Andrade, G.H.G. Nakamura, S.L. Baldochi, M.E.G. Valerio. J. Lumin., **138**, 19(2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.12.001
- [24] N. Jurga, D. Przybylska, D. Żychlińska, T. Grzyb. J. All. Comp., 178146 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.178146
- [25] E.M. Chan. Chem. Soc. Rev., **44** (6), 1653(2015). DOI: 10.1039/c4cs00205a
- [26] P.P. Fedorov, A.A. Volchek, V.V. Voronov, A.A. Alexandrov, S.V. Kuznetsov. Cond. Matt. Interphas., **26** (2), 314 (2024). DOI:10.17308/kcmf.2024.26/11942
- [27] А.А. Волчек, С.Н. Волков, В.В. Воронов, А.А. Александров, П.П. Федоров. В сб.: *XIII Всероссийская конференция с международным участием „Химия твердого тела и функциональные материалы 2024“*. Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2024 г. Тезисы докладов, с. 126.
- [28] L.N. Pavlova, P.P. Fedorov, L.A. Ol'khovaya, D.D. Ikrami, B.P. Sobolev. Cristallogr. Rep., **38**(2), 221 (1993).
- [29] P. Fedorov, M. Mayakova, A. Alexandrov, V. Voronov, S. Kuznetsov, A. Baranchikov, V. Ivanov. Inorganics, **6** (2), 38 (2018). DOI: 10.3390/inorganics6020038
- [30] P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov. J. Fluorine Chem., **227**, 109374 (2019). DOI: 10.1016/j.jfluchem.2019.109374
- [31] L. Palatinus, G. Chapuis. J. Appl. Crystall., **40** (4), 786-(2007). DOI: 10.1107/S0021889807029238
- [32] V. Petříček, L. Palatinus, J. Plášil, M. Dušek. Z. Kristallogr.-Crystall. Mater., **238**(7–8), 271(2023). DOI: 10.1515/zkri-2023-0005

- [33] D.S. Yasyrkina, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, P.P. Fedorov. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **4** (5), 648 (2013).
- [34] J. Liu, H. Deng, Z. Huang, Y. Zhang, D. Chen, Y. Shao. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(23), 15412 (2015).  
DOI: 10.1039/C5CP01632K
- [35] A. Punjabi, X. Wu, A. Tokatli-Apollon, M. El-Rifai, H. Lee, Y. Zhang, C. Wang, Z. Liu, E.M. Chan, C. Duan. *ACS Nano*, **8** (10), 10621 (2014). DOI: 10.1021/nn505051d