# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.П. ОГАРЁВА»

На правах рукописи

### ЮРЛОВ ИВАН АЛЕКСАНДРОВИЧ

# СПЕКТРОСКОПИЯ И ОСОБЕННОСТИ ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ ЧАСТИЦ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ $\Pr^{3+}$ , $Dy^{3+}$ , $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$

1.3.8 - Физика конденсированного состояния

### ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор Рябочкина П.А.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР
1.1 Физическая природа люминесценции редкоземельных ионов в
диэлектрических кристаллах. Особенности люминесценции редкоземельных
ионов в диэлектрических нанокристаллах
1.2 Характеристика механизмов, ответственных за возникновение
антистоксовой люминесценции примесных редкоземельных ионов в
диэлектрических кристаллах
1.3 Характеристика и механизмы возникновения широкополосного
«белого» излучения в диэлектрических кристаллах, легированных
редкоземельными ионами, при их возбуждении интенсивным лазерным
излучением
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ (YVO <sub>4</sub> , YPO <sub>4</sub> ,
$LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ и $BiGeSbO_6$ , $ZrO_2$ ) И $\Phi$ ТОРИДНЫХ ( $CaF_2$ )
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ, ЛЕГИРОВАННЫХ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ( $Pr^{3+}$ , $Dy^{3+}$ , $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$ )
2.1 Описание методов синтеза наноразмерных оксидных и фторидных
диэлектрических частиц, легированных редкоземельными ионами 57
2.2 Методы исследования морфологии частиц
2.3 Характеризация методов исследования фазового состава 62
2.4 Описание методов определения температуры нагрева частиц 64
2.5 Описание методов исследования спектрально-люминесцентных
характеристик
ГЛАВА 3. АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ
ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКСИДНЫХ (YVO <sub>4</sub> ,
YPO <sub>4</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) И ФТОРИДНЫХ (CaF <sub>2</sub> ) НАНОЧАСТИЦАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ
ИОНАМИ Er <sup>3+</sup>

3.1 Структура, фазовый состав и спектроскопические характеристики
наночоастиц $YVO_4$ , $YPO_4$ , легированных ионами $Er^{3+}$
3.2 Структура, фазовый состав, свойства апконверсионной
люминесценции и особенности широкополосного «белого» излучения ZrO <sub>2</sub> -х
мол.% $Er_2O_3$ ( $x=5-25$ ) и $CaF_2$ -х мол.% $ErF_3$ ( $x=5-25$ )
3.3 Особенности возникновения широкополосного «белого» излучения
наноразмерных диэлектрических частиц $Y_{0.75} Er_{0.25} VO_4$ с различными
средними размерами
ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ И ОСОБЕННОСТИ ШИРОКОПОЛОСНОГО
«БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ LaGa <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> и BiGeSbO <sub>6</sub> ,
ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ${\rm Pr}^{3+},{\rm Dy}^{3+},{\rm Er}^{3+},{\rm Yb}^{3+}119$
4.1 Характеристика структуры и физические свойства кристаллов
LaGa <sub>0.5</sub> Sb <sub>1.5</sub> O <sub>6</sub> и BiGeSbO <sub>6</sub>
4.2 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные
свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,
BiGeSbO <sub>6</sub> , легированных ионами Pr <sup>3+</sup>
4.3 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные
свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,
BiGeSbO <sub>6</sub> , легированных ионами Dy <sup>3+</sup>
4.4 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные
свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,
BiGeSbO <sub>6</sub> , легированных ионами Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup>
ГЛАВА 5. ВОЗМОЖНЫЕ БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ
ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### **ВВЕДЕНИЕ**

Исследования кристаллических соединений с редкоземельными (РЗ) ионами проводятся на протяжении нескольких десятилетий, однако не теряют своей актуальности и в настоящее время. Актуальность данных исследований обусловлена тем, что материалы, легированные РЗ ионами, используются в качестве сцинтилляторов [1], люминофоров [2] активных сред твердотельных лазеров [3-5] и т. д. При этом, необходимо отметить, что разнообразные применения материалов с примесными РЗ ионами во многом основаны на процессах поглощения и излучения ими электромагнитного излучения в ультрафиолетовом (УФ), видимом и инфракрасном (ИК) диапазонах спектра.

Среди различных люминесцентных кристаллических материалов интересными для практических применений являются апконверсионные материалы, для которых характерно наличие люминесценции РЗ ионов в УФ и видимом спектральных диапазонах при их возбуждении излучением ИК области спектра [6-8]. Эти материалы применяются для визуализаторов ИК излучения [9], в биомедицине [10], для повышения КПД солнечных батарей [11], и т.д.

В объемными настоящее время наряду, кристаллическими легированными РЗ ионами, значительный материалами, научный и практический интерес представляют наноразмерные кристаллические соединения с РЗ ионами. Фундаментальный научный интерес к данным объектам обусловлен выявлением влияния квантово-размерного эффекта на их спектрально-люминесцентные характеристики. Однако, следует заметить, что квантово-размерный эффект невозможно наблюдать на электронных состояниях примесных РЗ-ионов из-за их сильной локализации в области ~ 1 А, которая значительно меньше величины параметра кристаллической решетки. В то же время за счет квантово-размерного эффекта сильно модифицируется колебательный спектр нанокристаллов. спектре

наблюдается низкоэнергетическая щель и также значительным образом обедняется плотность электронных состояний [12, 13]. В ряде работ [7,14] отмечается, что развитая поверхность наночастиц обеспечивает присутствие на ней ОН и других функциональных групп, взаимодействие РЗ ионов с которыми приводит к тушению люминесценции этих ионов. В других работах [15-17] отмечается, что тушение люминесценции РЗ-ионов в наночастицах с размерами более 10 - 15 нм происходит из-за процессов их взаимодействия с ОН группами, присутствующими в объеме наночастиц.

В настоящее время в научной литературе также имеется ряд работ [18-24], в которых сообщается о возникновении широкополосного «белого» излучения при возбуждении наночастиц с высокой концентрацией РЗ ионов, интенсивным лазерным излучением с длинами волн, соответствующими полосам поглощения соответствующих РЗ-ионов. В настоящее время существует две основные точки зрения на природу данного излучения. Авторы работ [18, 20] широкополосное «белое» излучение, обнаруженное при возбуждении уровня  ${}^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  в частицах  $LiYbP_4O_{12}$  и  $LiYb_{0.99}Er_{0.01}P_4O_{12}$ связали c суперпозицией полос люминесценции, обусловленных переносом заряда  $Yb^{2+} \rightarrow O^{2-}$  и f-d переходами ионов  $Yb^{2+}$ . При этом, по мнению авторов работы [18], возбуждение ионов  $Yb^{2+}$ происходит в результате их взаимодействия посредством кооперативных процессов.

Однако многие исследователи, которые обнаружили широкополосное «белое» излучение в высоколегированных РЗ-ионами наночастицах при их возбуждении интенсивным лазерным излучением выявили, что форма контура данного излучения соответствует распределению Планка для теплового излучения с определенной цветовой температурой. На основании этого факта ими был сделан вывод о том, что данное излучение имеет тепловую природу.

Один из механизмов, объясняющих тепловую природу широкополосного «белого» излучения в наноразмерных диэлектрических

легированных РЗ-ионами, при их возбуждении излучением с высокой плотностью мощности, предложен в работах [21-23]. Согласно этому механизму, возбужденные РЗ ионы взаимодействуют между собой и затем с дефектами структуры, имеющими энергетические уровни вблизи зоны проводимости, что приводит к заселению этих уровней. При тепловом возбуждении электроны с энергетических уровней дефектов переходят в зону проводимости. Взаимодействие электронов в зоне проводимости с фононами решетки приводит к нагреву наночастиц. В работе [21] отмечается, что нагрев до высоких температур порошков наноразмерных частиц с высокой концентрацией ионов Yb<sup>3+</sup> при возбуждении интенсивным лазерным излучением с длиной волны 980 нм является локальным. Это является следствием того, что в случае порошков частицы представляют собой несплошную среду и разделены воздушными зазорами. Низкая теплопроводность воздуха затрудняет теплоотвод от более нагретой частицы к менее нагретой.

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных наблюдению и закономерностям широкополосного «белого» излучения в различных наночастицах, многие важные задачи, направленные на выявление однозначного механизма его возникновения, к настоящему времени еще не решены. Так, отсутствуют детальные исследования влияния размера частиц на особенности его возникновения. Также отсутствуют данные о том, как влияет ширина запрещённой зоны материала и особенности кристаллической материала на характеристики широкополосного «белого» структуры излучения в наночастицах. Кроме того, практически во всех работах исследования проводились для оксидных частиц, легированных РЗ-ионами, и практически отсутствуют работы, где указанное излучение наблюдалось бы во фторидных матрицах [24]. Обозначенные выше задачи свидетельствуют о целесообразности дальнейших исследований спектрально-люминесцентных характеристик, оксидных фторидных наночастиц, легированных редкоземельными ионами, включая изучение в них условий возникновения и закономерностей широкополосного «белого» излучения.

В соответствии с этим, **целью** настоящей диссертационной работы являлось изучение спектрально-люминесцентных свойств и выявление особенностей возникновения и закономерностей широкополосного «белого» излучения наноразмерных оксидных (YPO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, BiGeSbO<sub>6</sub>, ZrO<sub>2</sub>) и фторидных (CaF<sub>2</sub>) диэлектрических частиц, легированных редкоземельными ионами ( $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , Yb<sup>3+</sup>), при их возбуждении лазерным излучением видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

- 1. Исследование спектрально-люминесцентных свойств и особенностей возникновения широкополосного «белого» излучения в оксидных  $YPO_4$ ,  $YVO_4$ ,  $ZrO_2$  и фторидных  $CaF_2$  диэлектрических наноразмерных частицах, легированных ионами  $Er^{3+}$ .
- 2. Исследование спектрально-люминесцентных свойств и закономерностей широкополосного «белого» излучения наноразмерных диэлектрических частиц  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $BiGeSbO_6$ , легированных различными P3-ионами  $(Pr^{3+}, Dy^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+})$ .
- 3. Исследование особенностей возникновения апконверсионной люминесценции и широкополосного «белого» излучения в наноразмерных диэлектрических частицах  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  с различными средними размерами частиц.
- 4. Поиск возможных практических применений широкополосного «белого» излучения, характерного для наноразмерных диэлектрических частиц с РЗ-ионами, при их возбуждении лазерным излучением видимого и ближнего ИК-диапазона спектра.

### Научная новизна

- 1. Впервые выполнены исследования условий возникновения и характеристик широкополосного «белого» излучения частиц YPO<sub>4</sub>:Er, YVO<sub>4</sub>:Er, YVO<sub>4</sub>:Dy, ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub>, а также LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O, BiGeSbO<sub>6</sub>, легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , при их возбуждении интенсивным лазерным излучением в полосы поглощения ионов-активаторов. Показано, что данное излучение имеет тепловую природу. Выявлена зависимость свойств данного условий возникновения И излучения OT вида перехода, характеристик который оптического на осуществляется возбуждение, ширины запрещенной зоны и особенностей кристаллической структуры материала.
- 2. Впервые выполнены исследования спектрально-люминесцентных характеристик частиц  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.005-1)  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x=0.005-0.5),  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.5) и определены их цветовые координаты для использования в качестве люминофоров.
- 3. Впервые выполнены эксперименты *in-vivo*, в ходе которых продемонстрировано, что нанесение иттербий-содержащих наночастиц диоксида циркония на поверхность биоткани способствует усилению теплового эффекта при воздействии на неё интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм. На основании результатов исследований сделано предположение об использовании данного эффекта при удалении кожных новообразований бесконтактным методом с использованием лазерного излучения.

### Практическое значение

Результаты, полученные в работе, потенциально могут быть использованы при разработке новых люминофоров и для биомедицинских применений.

**Методология и методы исследования.** В качестве объектов исследования в настоящей работе выступали нано и микрочастицы  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (х

= 0.05 - 1);  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Re_xGeSbO_6$  (Re =  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) (x = 0.05 - 0.5); (1–x)ZrO<sub>2</sub>-x мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5 - 25);  $CaF_2$ -x мол.%  $ErF_3$  (x = 5 - 25).

Для исследования их морфологии и размеров использовались традиционные методы просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Для исследования фазового состава использовались методы рентгеновской дифрактометрии. Методы оптической спектроскопии использовались для исследования спектрально-люминесцентных характеристик частиц.

### Положения диссертации, выносимые на защиту:

- 1. Широкополосное «белое» излучение характерное для частиц  $Y_{1.}$   $_xEr_xPO_4$  (x=0.25-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0.25-1),  $Y_{1-x}$   $Dy_xVO_4$  (x=0.25, 0.5),  $ZrO_2$ -x мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25),  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ , а также для  $La_{1.}$   $_xPr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.4-1),  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$ ,  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $La_{1.}$   $_xYb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.1, 0.25),  $Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6$ ,  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.25, 0.50) при их возбуждении интенсивным лазерным излучением в полосы поглощения ионов-активаторов, имеет тепловую природу. Пороговые условия возбуждения широкополосного «белого» излучения и его свойства зависят от вида и характеристик оптического перехода, на котором осуществляется возбуждение, ширины запрещённой зоны и особенностей кристаллической структуры материала.
- 2. Концентрационное тушение люминесценции перехода  $^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  ионов  $Pr^{3+}$ , обусловленное процессом кросс-релаксации ( $^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4}$ )  $\rightarrow (^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4})$  ионов  $Pr^{3+}$ , в твердых растворах  $Bi_{1-x}Pr_{x}GeSbO_{6}$  (x=0.005-0.5) происходит при больших значениях концентрации ионов  $Pr^{3+}$  по сравнению с соединениями  $La_{1-x}Pr_{x}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}$  (x=0.005-1).
- 3. Различие в пороговых условиях возбуждения широкополосного «белого» теплового излучения наночастиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  ( $C_{Er}=28.5$  ат. %) со

средними размерами 45 – 520 нм обусловлено наличием большего числа дефектов в наночастицах меньшего размера.

4. Нанесение иттербий содержащих наночастиц диоксида циркония на биоткани способствует усилению теплового эффекта при воздействии на них интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм.

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования соответствующего совокупностью апробированных мировому уровню, хорошо экспериментальных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе И интерпретации экспериментальных результатов.

### Личный вклад

Основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Лично автором выполнены исследования спектрально-люминесцентных характеристик наноразмерных кристаллических частиц концентрационных рядов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0-1),  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=5-25),  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25), легированных ионами  $Er^{3+}$ , а также концентрационных рядов твердых растворов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $BiGeSbO_6$ , легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ . Выполнена обработка всех экспериментальных данных.

Исследованные в настоящей работе образцы наноразмерных кристаллических частиц концентрационных рядов  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 5 - 25), легированных ионами  $Er^{3+}$ , и наноразмерные частицы  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  были синтезированы автором диссертационной работы.

Наночастицы концентрационных рядов  $ZrO_2$ - х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5 - 25), легированные ионами  $Er^{3+}$ , а также концентрационных рядов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$ , легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  были синтезированы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Изучение морфологии и размеров частиц  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 5 - 25),  $ZrO_2$ - х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5 - 25) и  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$  легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , осуществлялась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Егорышевой А.В. в институте общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Морфология наночастиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе FEI TecnaiOsiris (США) с рабочим напряжением 200 кВ Атановой А.В. (Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН). Эксперименты по рентгеновской дифракции выполнены Кяшкиным В.М. в Мордовском государственном университете им. Н.П. Огарёва.

Постановка цели и задач исследования, интерпретация результатов и формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

### Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: XLVIII, XLIX Огаревских чтениях (2018, 2020, Саранск); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020, 2021» (2020 и 2021 Москва); XXII, XXIII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (2019, 2021 Саранск); 18-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2020, Саранск); IX Международной конференции по фотонике и информационной оптике (2020, Москва); XV конференции «Физика (2020)международной диэлектриков» Санкт-Петербург); Международной научной конференции «Физика СПБ» (2021, Санкт-Петербург).

На секции «Оптика» Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» автор диссертационной работы был отмечен дипломом за лучший доклад.

Основные результаты работы опубликованы в 8 статьях [A1-A8] в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus, удовлетворяющих требованиям ВАК РФ, и 11 тезисах конференций [B1-B11].

- [A1] Khrushchalina, S.A. Broadband emission from Er-contained yttrium orthophosphate and orthovanadate nanopowders excited by near infrared radiation / S.A. Khrushchalina, P.A. Ryabochkina, M.N. Zharkov, V.M. Kyashkin, N.Yu. Tabachkova, I.A. Yurlov // J. of Lum. 2019. V. 205, P. 560 567.
- [A2] Egorysheva, A.V. Synthesis and spectral-luminescent properties of La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> solid solutions / A.V. Egorysheva, O.M. Gajtko, S.V. Golodukhina, S.A. Khrushchalina, P.A. Ryabochkina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov // Ceramics International. 2019. –V. 45, P. 16886 16892.
- [A3] Ryabochkina P.A. Blackbody emission from CaF<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanosized dielectric particles doped with Er<sup>3+</sup> ions / P.A. Ryabochkina, S.A. Khrushchalina, I.A. Yurlov, A.V. Egorysheva, A.V. Atanova, V.O. Veselova and V.M. Kyashkin // RSC Adv., 2020, V. 10, № 26288.
- [A4] Egorysheva A. Spectral and luminescent characteristics of La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ge<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (x = 0 0.5) solid solutions A. Egorysheva, O. Gajtko, S. Golodukhina, S. Khrushchalina, P. Ryabochkina, A.Taratynova, I.Yurlov // AIP Conf. Proc., 2020, V. 2308, No 050004.
- [A5] Egorysheva, A.V. Comparative study of luminescent properties of  $Bi_{1-x}Pr_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  and  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0 0.5) solid solutions with rosiaite structures A.V. Egorysheva, S.V. Golodukhina, S.A. Khrushchalina, P.A. Ryabochkina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov // J. of Lum. 2021. V. 232, No. 117869.
- [A6] Ryabochkina P.A. Synthesis and photoluminescence properties of novel LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and BiGeSbO<sub>6</sub>: Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> phosphors P.A. Ryabochkina, A.V. Egorysheva, S.V. Golodukhina, S.A. Khrushchalina, A.D. Taratynova, I.A. Yurlov // J. of All. Comp. -2021. V.886, No 161175.

- [A7] Veselova V.O. Synthesis and luminescent properties of nanocrystalline  $(1 x)ZrO_2$ – $xEr_2O_3$  (x = 0.015 0.5) solid solutions / V.O. Veselova, I.A. Yurlov, P.A. Ryabochkina, O.V. Belova, T.D. Dudkina, A.V. Egorysheva // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. 2020. V. 65, P. 1168 1173.
- [A8] Рябочкина, П.А. Использование наноразмерных диэлектрических частиц, легированных ионами Yb³+, для усиления теплового эффекта при воздействии на биоткань лазерным излучением ближней ИК-области спектра (эксперименты in-vivo) / П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, А.Н. Беляев, О.С. Бушукина, И.А. Юрлов, С.В. Костин // журнал Квантовая Электроника − 2021. Т. 51, № 11, С. 1038 1043.
- [В1] Хрущалина С.А. Использование наноразмерных диэлектрических частиц, легированных ионами Yb<sup>3+</sup> для усиления теплового эффекта при воздействии на биоткань лазерным излучением ближней ик-области спектра / С.А. Хрущалина, П.А. Рябочкина, А.Н. Беляев, О.С. Бушукина, И.А. Юрлов, М.А. Дворянчикова, О.А. Кузнецова // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и Волоконной оптики: физические свойства и применение». Программа и материалы 17-й Международной научной конференции-школы. 2018. С. 148 149.
- [**B2**] Егорышева А.В. Новые оптические материалы на основе сложных оксидов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  со структурой розиаита / А.В. Егорышева, Т.Д. Дудкина, П.А. Рябочкина, С.В. Голодухина, С.А. Хрущалина, И.А. Юрлов, А.Д. Таратынова // «VIII Международная конференция по фотонике и информационной оптике». Сборник научных трудов. 2019. С. 417 418.
- [ВЗ] Юрлов И.А. Особенности взаимодействия лазерного излучения с высокой плотностью мощности с наноразмерными частицами  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  и  $CaF_2$ - $ErF_3$  / И.А. Юрлов, П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, А.В. Егорышева, С.В Голодухина. // «ІХ Международная конференция по фотонике и информационной оптике». Сборник научных трудов. 2019. С. 73 74.
- [**B4**] Егорышева А.В. Новые люминофоры на основе  $LnGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  А.В. Егорышева, П.А. Рябочкина, С.В. Голодухина, С.А. Хрущалина, И.А.

- Юрлов, А.Д. Таратынова // «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» Сборник тезисов. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т.. 2019. С. 76.
- [**B5**] Хрущалина С.А. Исследование спектрально-люминесцентных характеристик твердых растворов  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}Re_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Re = Eu, Dy, Tb) С.А. Хрущалина, П.А. Рябочкина, И.А. Юрлов, А.В. Егорышева, О.М. Гайтко, С.В. Голодухина, А.Д. Таратынова // «Новые материалы и перспективные технологии» Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием. 2020. С. 252 254.
- [В6] Веселова Синтез свойства B.O. И люминесцентные высокодисперсного диоксида циркония, эрбием В.О. допированного Веселова, И.А. Юрлов, С.А. Хрущалина, П.А. Рябочкина, А.В. Егорышева // «Новые материалы и перспективные технологии» Сборник материалов междисциплинарного научного форума c международным участием. -2020. – С. 515 - 517.
- [В7] Гайтко О.М. Спектрально-люминесцентные характеристики нанопорошков твердых растворов  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}Re_xGe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (Re = Pr, Eu, Dy, Tb) О.М. Гайтко, С.В. Голодухина, А.В. Егорышева, П.А. Рябочкина, А.Д. Таратынова, И.А. Юрлов, С.А. Хрущалина // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и Волоконной оптики: физические свойства и применение». Программа и материалы 18-й Международной научной конференции-школы. 2020. С. 60.
- [В8] Веселова В.О. Спектрально-люминесцентные свойства наночастиц ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В.О. Веселова, А.В. Егорышева, П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, И.А. Юрлов // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и Волоконной оптики: физические свойства и применение». Программа и материалы 18-й Международной научной конференции-школы. 2020. С. 61.
- [**B9**] Юрлов И.А. Апконверсионная люминесценция и широкополосное «белое» излучение в наночастицах ZrO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub>

И.А. Юрлов, П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, В.М. Кяшкин, А.В. Егорышева, В.О. Веселово, О.В. Белова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Второе издание: переработанное и дополненное.

[B10] Юрлов И.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства наночастиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  И.А. Юрлов, П.А. Рябочкина, С.А. Хрущалина, В.М. Кяшкин, А.А. Атанова // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021».

[B11] Khrushchalina, S.A. Increasing the thermal effect efficiency of NIR laser radiation onbiological tissue using Yb-containing dielectric nanoparticles S.A. Khrushchalina, A.N. Belyaev, O.S. Bushukina, P.A. Ryabochkina, I.A. Yurlov // The 28th International Conference on Advanced Laser Technologies, Book of abstracts.

### Гранты

Работа осуществлялась при финансовой поддержке:

- 1. гранта РФФИ 19-32-90135 Аспиранты «Спектроскопия и особенности широкополосного "белого" излучения наноразмерных диэлектрических оксидных и фторидных частиц, легированных редкоземельными ионами»;
- 2. гранта РФФИ 18-29-12009 мк «Новые люминофоры на основе сложных оксидов со структурой розиаита, активированные ионами РЗЭ»;
- 3. гранта Президента Российской Федерации МК-5500.2021.1.2 2020-2021 «Исследование процессов нагрева диэлектрических частиц под воздействием лазерного излучения высокой плотности мощности для биомедицинских применений».

### Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 196 страниц

машинописного текста, включая 103 рисунка, 1 таблицу и библиографию, содержащую 130 наименований.

**Во введении** обоснована актуальность исследования спектральнолюминесцентных характеристик наночастиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0-1),  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=5-25),  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25), наноразмерных частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  с различными средними размерами и частиц твердых растворов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$ , легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , включая особенности появления и закономерности широкополосного «белого» излучения, возникающего при воздействии на указанные частицы интенсивного лазерного излучения. Отмечается научная новизна, практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** является обзорной. В параграфе 1.1 описана физическая природа люминесценции РЗ ионов в диэлектрических кристаллах. Отмечаются особенности ее наблюдения в диэлектрических нанокристаллах, легированных РЗ ионами.

<u>В параграфе 1.2</u> рассмотрены механизмы возникновения антистоксовой люминесценции примесных редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах.

<u>В параграфе 1.3</u> рассмотрены характеристики и механизмы возникновения широкополосного «белого» излучения в диэлектрических нанокристаллах, легированных редкоземельными ионами.

**Вторая глава** посвящена описанию способов получения диэлектрических частиц, легированных РЗ ионами. Также в данной главе дана характеристика экспериментальных методов исследования.

**В третьей главе** представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0-1),  $CaF_2-x$  мол.%  $ErF_3$  (x=5-25),  $ZrO_2-x$  мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25).

В параграфе 3.1 представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0 - 1.0) при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм.

В параграфе 3.2 представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=0-25) и  $ZrO_2$ - х мол.% $Er_2O_3$  (x=0-25) при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм. Обсуждается влияние ширины запрещеной зоны и особенностей кристалличенской структуры на условия возникновения и характеристики широкополосного излучения в наноразмерных частицах  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$ (y=0-1),  $Y_{1-x}$ 

В параграфе 3.3 приведены результаты ислледования фазового состава, морфологии и спектрально люминесцентных характеристик частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  с различными средними размерами, а также особенностей возникновения в них широкополосного излучения при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, и спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$ , легированных редкоземельными ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . Выявлены условия возникновения в данных частицах широкополосного «белого» излучения и изучены его закономерности.

B <u>параграфе 4.1</u> дана характеристика структуры соединений LaGa $_{0.5}$ Sb $_{1.5}$ O $_6$ , а также представлены их некоторые физические характеристики.

В <u>параграфе 4.2</u> приведены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0 - 1) и  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x =

0 - 0.5) при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 457$  нм. Описаны условия возникновения и характеристики широкополосного «белого» излучения в данных наночастицах при возбуждении интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 457$  нм.

В параграфе 4.3 представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (х = 0.05 - 0.5) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 351 нм и  $\lambda_{возб.}$  = 457 нм. Представлены аргументы, объясняющие отсутсвие в данных частицах широкополосного «белого» излучения при их возбуждении интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 457 нм.

В параграфе 4.4 представлены результаты исследования морфологии, размеров, фазового состава, а также спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$ ,  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.5) при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{воз6.}=980$  нм и  $\lambda_{воз6.}=1550$  нм. Обсуждаются условия возникнвоения и закономерности широкополосного «белого» излучения в данных частицах при их возбуждении интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{воз6.}=1550$  нм.

**В пятой главе** представлены результаты экспериментов *in-vivo*, выявляющие усиление теплового эффекта при воздействии на биоткань интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм при нанесении на нее итербий-содержащих наночастиц диоксида циркония.

В заключении приводятся основные выводы и результаты работы.

### ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Физическая природа люминесценции редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах. Особенности люминесценции редкоземельных ионов в диэлектрических нанокристаллах

Важной особенностью редкоземельных (РЗ) ионов в различных кристаллических матрицах является наличие люминесценции в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектральных диапазонах. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов, содержащих РЗ ионы, определяются как особенностями электронных оболочек самих ионов, так и их взаимодействием с кристаллическим полем матрицы.

P3 Спектры люминесценции ионов обусловлены оптическими внутриконфигурационными переходами электронов частично заполненной 4f-оболочки, экранированной заполненными 5s и 5d оболочками. Для свободных РЗ ионов в соответствии с правилами отбора по четности, электродипольные электронные переходы внутри 4f-оболочки являются запрещенными. Запрет может быть снят, при помещенииРЗ кристаллическое поле матрицы за счет взаимодействия данного иона с окружающими его ионами (лигандами). Как правило, данное взаимодействие может быть обменным или кулоновским, как правило, в диэлектрических кристаллах с ионной связью кулоновское взаимодействие, преобладает.

При рассмотрении действия кристаллического поля, которое оказывает воздействие на РЗ ион пользуются следующими приближениями:

- 1) приближение распределенного заряда, из которого следуе, что электронная плотность равномерно распределена вокруг узла решетки;
- 2) приближение точечных зарядов, в соответствии с которым принимается, что заряд аниона сосредоточен в узле кристаллической решетки.

Часто для объяснения закономерностей оптических спектров используют приближение точечных зарядов. Поскольку оно позволяет с хорошей точностью описать структуру уровней РЗ ионов, помещенных в кристаллическую матрицу, при этом оно является достаточно простым. При использовании приближения точечных зарядов ионы (лиганды) окружающие РЗ ион выступают как постоянные источники внешнего электростатического поля, а самому РЗ иону приписываются свойства свободного иона с учетом его электронной структуры.

Полный гамильтониан РЗ-иона, помещенного в кристаллическое поле матрицы, без учета электрон-фононного взаимодействия записывается в виде [4]:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_{kp},$$
 (1.1)

где  $H_0$ - энергия свободного иона;  $H_{ee}$ - энергия взаимодействия электронов между собой;  $H_{so}$ - энергия спин-орбитального взаимодействия;  $H_{\kappa p}$ - энергия взаимодействия с кристаллическим полем.

Вырождение энергетических уровней РЗ-иона частично снимается изза кулоновского взаимодействия ( $H_{ee}$ ) электронов 4f-оболочки, а также спинорбитального взаимодействия ( $H_{so}$ ). При расчете расщепления вырожденного уровня энергии РЗ ионов энергия этих взаимодействий должны учитываться одновременно. На практике для классификации уровней энергии РЗ иона удобно рассматривать эти взаимодействия отдельно.

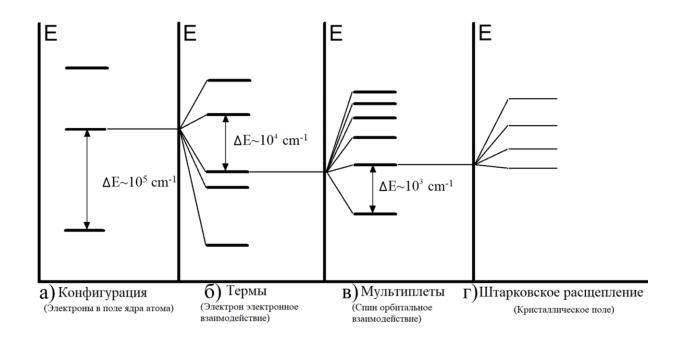


Рисунок 1.1.1 — Схема расщепления энергетических уровней РЗ ионов с учетом различных видов взаимодействий РЗ-иона, помещённого в кристаллическое поле [25]

4f-К энергетического расщеплению вырожденного уровня конфигурации на термы (рисунок 1.1.1 a)), характеризующиеся определенными значениями полного орбитального L и полного спинового S моментов иона, приводит электрон-электронное взаимодействие (Нее.). Терм с заданными значениями L и S вырожден по проекциям M<sub>L</sub> и M<sub>S</sub> орбитального и спинового моментов (кратность вырождения терма – (2L + 1)(2S + 1)) [25]. Вырождение термов частично снимается за счет спин-орбитального взаимодействия  $(H_{so})$ , которое приводит к расщеплению LS-терма на мультиплеты (рисунок 1.1.1 б)) с определенными значениями полного углового момента J (J = L + S). Значения J изменяются от L - S до L + S, каждый мультиплет (2J + 1) - кратно вырожден по проекциям М<sub>J</sub> полного углового момента.

Внутренняя, оптически активная 4f-оболочка P3 иона, экранирована от непосредственного влияния окружающих её ионов кристаллической матрицы внешними заполненными 5s и 5p электронными оболочками. По этой

причине, изменении типа диэлектрической матрицы, незначительно влияет на положение энергетических термов электронов 4f-оболочки P3 иона [26].

Кулоновское взаимодействие вместе с влиянием кристаллического поля (Нкр) проявляется в виде взаимодействия РЗ-иона с колебаниями кристаллической решетки, что приводит уширению температурному сдвигу спектральных линий поглощения и люминесценции РЗ-ионов в кристаллах. Взаимодействие РЗ-иона с кристаллическим полем приводит к полному или частичному снятию (2J + 1) вырождения, в результате чего происходит расщепление мультиплетов на штарковские подуровни. Число штарковских подуровней определяется симметрией Низкосимметричное кристаллического поля. кристаллическое окружающее некрамерсовый ион (ион с четным числом электронов), расщепляет его термы на 2J + 1 штарковских подуровней. Для крамерсового иона (иона с нечетным числом электронов) расщепление осуществляется на (2J + 1)/2 подуровней.

Волновые функции электронов примесных Р3-ионов сильно локализованы в области боровского радиуса ~ 1 Å, что значительно меньше величины параметра кристаллической решетки [27]. По этой причине квантовый размерный эффект на электронных состояниях примесных РЗпри переходе от объемных кристаллов К наночастицам наблюдается. Однако спектрально-люминесцентные свойства РЗ-ионов в наночастицах могут отличаться от аналогичных свойств объемных кристаллов того же состава. Причиной этому может являться влияние активной поверхности наночастиц. Так, авторы [28], считают, неоднородное поле упругих напряжений вблизи поверхности наночастиц приводит к перераспределению примесных ионов в объеме наночастицы, что значительным образом влияет на люминесцентные свойства наночастиц  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  по сравнению с объемными кристаллами.

Влияние активной поверхности наночастиц также может проявляться в виде абсорбции молекулярных (функциональных) групп и большого

количества поверхностных дефектов в виде оборванных связей, примесных атомов и вакансий. Взаимодействие поверхностных функциональных групп с РЗ-ионами оказывает воздействие на люминесцентные характеристики РЗионов в наночастицах, обеспечивая перераспределение относительных интенсивностей их оптических переходов [7], а в некоторых случаях частичное или полное тушение люминесценции примесных РЗ ионов. Среди различных функциональных групп наиболее распространенными являются  $CO_3^{2-}$ ,  $CO^{-}$ ,  $NO_3^{-}$  и  $OH^{-}$ . В научной литературе имеется значительное количество работ [7, 14-17, 29], авторы которых изучали влияние гидроксильных групп (ОН-групп), локализованных как в объеме [15-17], так и на поверхности [7, 14, 29] наночастиц на люминесцентные характеристики РЗ-ионов в наночастицах. В ряде работ [30-32] для уменьшения эффекта люминесценции Р3-ионов функциональными тушения группами предлагается пассивировать поверхности наночастиц стабилизаторами в виде поверхностно активных веществ или полимеров.

Таким образом, можно заключить, что при переходе от объемных материалов, легированных РЗ-ионами, к наноразмерным, электронный спектр РЗ-иона не изменяется, но в некоторых случаях возможно тушение люминесценции данного иона в результате его взаимодействия с молекулярными группами, расположенными в объеме или на поверхности наночастиц.

### 1.2 Характеристика механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции примесных редкоземельных ионов в диэлектрических кристаллах

Люминесценцию, которая происходит с повышением частоты и не подчиняется правилу Стокса, принято называть антистоксовой люминесценцией. В настоящее время процесс, который приводит к появлению антистоксовой люминесценции, получил название «ап-конверсии посредством передачи энергии», а возникающую при этом люминесценцию называют ап-конверсионной.

К настоящему времени в научной литературе подробно описаны основные механизмы возникновения антистоксовой люминесценции [33]. Их можно разделить на две большие группы. Для первой группы характерно участие реальных энергетических уровней РЗ-ионов (рисунок 1.2.1). Вторая группа характеризуется участием квазивиртуальных энергетических уровней РЗ-ионов (рисунок 1.2.2).

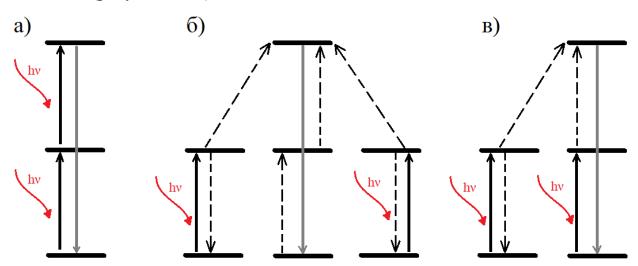


Рисунок 1.2.1 – Процессы антистоксового преобразования энергии возбуждения РЗ-ионов: а) последовательное поглощение (поглощение с возбужденного состояния); б) одновременная сенсибилизация; в) последовательная сенсибилизация

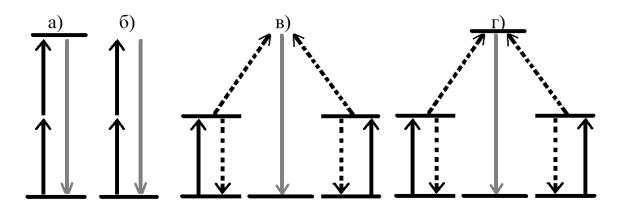


Рисунок 1.2.2 – Типы процессов с удвоением частоты возбуждающего излучения: а) двухфотонное поглощение, б) генерация второй гармоники, в) кооперативная люминесценция, г) кооперативная сенсибилизация

Антистоксова люминесценция с участием реальных энергетических Р3-ионов уровней может возникать В процессе последовательного поглощения, схема которого представлена на рисунке 1.2.1 а). Впервые данный процесс был описан Н. Бломбергеном [34] в 1959 году. Суть этого процесса заключается в том, что два фотона энергии возбуждающего излучения последовательно, один за другим, поглощаются РЗ-ионом. Важным условием реализации процесса поглощения с возбужденного состояния является наличие резонанса между соответствующими энергетическими уровнями.

В 1966 году Овсянкиным В.В. и Феофиловым П.П. [35] был обнаружен эффект сенсибилизации в кристалле BaF<sub>2</sub>- 10 мол.% YbF<sub>3</sub>- 0.5 мол.%  $TmF_3$ , в котором ионы  $Yb^{3+}$  выступают в роли донора, а ионы  $Tm^{3+}$  в качестве акцептора. Возбуждение осуществлялось излучением с  $\lambda_{возб.} = 960$ Процесс безызлучательного HM. переноса энергии между ионами соответствовал схеме, изображенной на рисунке 1.2.1 б). Для осуществления данного процесса должны выполняться следующие условия: 1) зазор между энергетическими уровнями акцептора РЗ-иона должен быть удвоенному значению зазора между энергетическими уровнями донора РЗ иона ( $\Delta E_1 = 2\Delta E_2$ ); 2) фотоны энергии возбуждающего излучения должны поглощаться РЗ ионами доноров одновременно. Разновидность данного механизма может заключаться в том что, если у двух различных РЗ-ионов имеется несколько энергетических уровней, находящихся в резонансе друг с другом, то ионы донора и акцептора могут поглощать квант возбуждающего излучения последовательно. После этого РЗ-ион донора безызлучательно передает квант энергии возбужденному акцептору и безызлучательно релаксирует в основное состояние. Такой процесс получил название последовательной передачи энергии. Схема данного процесса показана на рисунке 1.2.1 в).

К процессам второй группы относится двухфотонное поглощение, при котором происходит поглощение веществом одновременно двух фотонов энергии возбуждающего излучения (возбуждающее излучение должно быть монохроматическим). При этом энергетический интервал между уровнями РЗ-иона должен быть равен удвоенному произведению энергии фотона возбуждения (рисунок 1.2.2 а)). Также к процессам второй группы относятся генерация второй гармоники, т.е. удвоение частоты возбуждающего излучения в нелинейной среде без переходов на промежуточные состояния (рисунок 1.2.2 б)) И кооперативная люминесценция участием квазивиртуального уровня энергии. В случае кооперативной люминесценции два кванта энергии возбуждающего излучения одновременно поглощаются двумя Р3-ионами После одного типа. ЭТОГО они одновременно безызлучательно передают энергию на квазивиртуальный уровень, с которого наблюдается излучательная релаксация (рисунок 1.2.2. в)). В случае кооперативной сенсибилизации (рисунок 1.2.2. г)) происходит передача с возбужденных энергетических уровней двух (или более) РЗ-ионов доноров РЗ-иону акцептору. Следует отметить, что процессы, происходящие через квазивиртуальные уровни энергии, являются низкоэффективными ( $\eta \sim 10^{-12}$  –  $10^{-6}$ ) [33].

Определить механизм, который приводит к возникновению апконверсионной люминесценции, возможно из анализа кинетики ее

затухания. В случае механизма последовательного поглощения энергии излучения возбуждения, кинетика затухания люминесценции после прекращения возбуждающего импульса представляет собой экспоненциально спадающую кривую (рисунок 1.2.3 а)). В случае, если антистоксова люминесценция возникает в результате обмена энергией между РЗ-ионами, после прекращения возбуждающего импульса на кривой затухания люминесценции будет наблюдаться участок, связанный с разгоранием (рисунок 1.2.3 б).

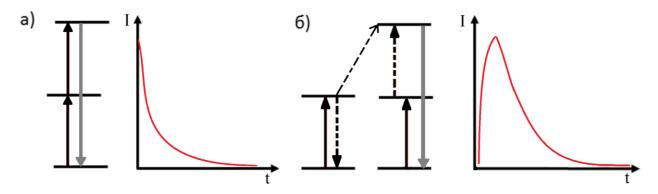


Рисунок 1.2.3 — Схемы механизмов антистоксовой люминесценции с соответствующими кинетиками затухания а) последовательное поглощение энергии, б) резонансный обмен энергией

В настоящее время известно большое количество кристаллов, легированных РЗ-ионами, для которых наблюдается антистоксова люминесценция.

Антистоксову (ап-конверсионную) люминесценцию, обусловленную механизмом поглощения с возбужденного состояния, возможно, наблюдать для тех РЗ-ионов, которые характеризуются «лестничной» структурой энергетических уровней (например,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  при наличии у них резонансов между энергетическими уровнями) [36-38]. «Лестничная» структура энергетических уровней РЗ-ионов позволяет возбуждать антистоксову люминесценцию лазерным излучением различной длины волны. Например, в случае ионов  $Er^{3+}$  апконверсионная люминесценция может наблюдаться при возбуждении излучением ~1550 нм, ~980 нм, ~808

нм. На рисунке 1.2.4 приведена схема энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$  на которой показаны механизмы возбуждения ап-конверсионной люминесценции при возбуждении лазерным излучением с различными длинами волн.

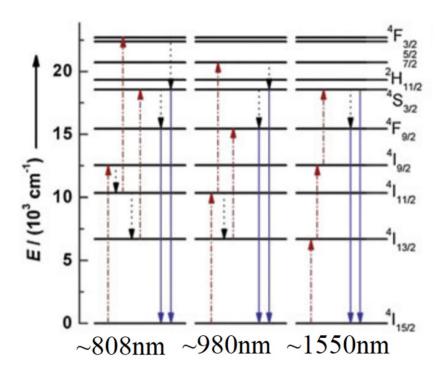


Рисунок 1.2.4 — Энергетическая схема ионов  $Er^{3+}$  с указанием процессов заселения верхних энергетических уровней при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = \sim \!\! 808 \text{ нм}, \sim \!\! 980 \text{ нм}, \sim \!\! 1550 \text{ нм} \, [39]$ 

В работе [40] изучались механизмы апконверсионной люминесценции в керамике  $Er: Y_2O_3$  (с концентрацией ионов  $Er^{3+}$  0.5, 2.0 и 5.0 ат. %) при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 1532$  нм. Схема энергетических уровней  $Er^{3+}$  на которой стрелками указаны возможные процессы заселения верхних энергетических уровней с учетом поглощения с возбужденного состояния, безызлучательной передачи энергии, при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$ , показана на рисунке 1.2.5.

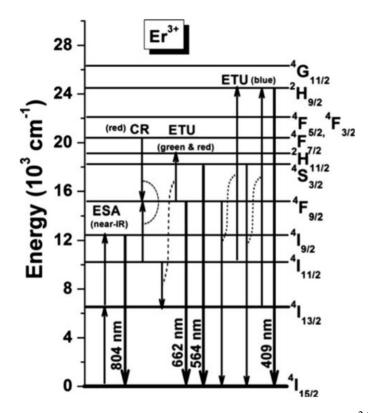


Рисунок 1.2.5 — Схема энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$ , с указанием процессов заселения верхних энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$  керамике  $Er: Y_2O_3$  при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  [40]

При изучении кинетики затухания люминесценции с уровня  $^4I_{9/2}$  авторы [40] пришли к выводу, что данный уровень заселяется в результате процесса поглощения с возбужденного состояния. Первый фотон энергии возбуждающего излучения переводит электрон с основного уровня  $^4I_{15/2}$  иона  $Er^{3+}$  на возбужденный уровень  $^4I_{13/2}$ . После этого возбужденный ион  $Er^{3+}$  поглощает второй фотон энергии возбуждающего излучения, переходя на уровень  $^4I_{9/2}$ , с которого наблюдается антистоксова люминесценция в области 804 нм. При изучении кинетик затухания люминесценции с уровней  $^2H_{11/2}$   $^4S_{3/2}$  и  $^2H_{9/2}$  авторами [40] сделан вывод о том, что эти уровни заселяются в результате безызлучательного переноса энергии. По их мнению, уровни  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$  заселяется в результате процесса безызлучательного переноса энергии ( $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ) - ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ ). Авторы отмечают, что относительная интенсивность полосы люминесценции оптического перехода  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 

увеличивается с увеличением концентрации  $Er^{3+}$  в керамике, что может быть обусловлено кросс-релаксационным процессом ( ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ) - ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ). Уровень  ${}^2H_{9/2}$  заселяется при осуществлении следующих процессов безызлучательной передачи энергии: (1) ( ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) - ( ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ ); (2) ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) - ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$ ).

Авторы работы [41] при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 936$  нм лазерных кристаллов Yb:Tb:YSGG наблюдали ап-конверсионную люминесценцию ионов  $Tb^{3+}$  в области длин волн 350-650 нм. В работе отмечается, что заселение уровня  $^5D_4$  ионов  $Tb^{3+}$  происходит в результате процессов одновременной передачи энергии от двух ионов  $Yb^{3+}$ . Схема процесса заселения верхних уровней ионов  $Tb^{3+}$  в результате одновременной сенсибилизации представлена на рисунке 1.2.6.

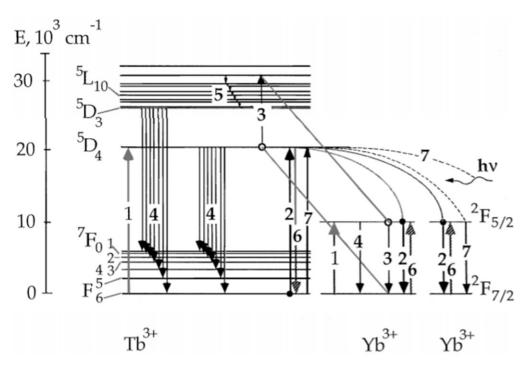


Рисунок 1.2.6 — Энергетическая диаграмма и процессы переноса энергии в лазерном кристалле Yb: Tb: YSGG: 1 - возбуждение; 2 - процесс заселения уровня  ${}^5\mathrm{D}_4$  ионов Tb $^{3+}$  при взаимодействии с двумя ионами Yb $^{3+}$ ; 3 — процесс кросс-релаксации ( ${}^5\mathrm{D}_4 \to {}^5\mathrm{L}_{10}$ ) Tb $^{3+} \to ({}^2\mathrm{F}_{5/2} \to {}^2\mathrm{F}_{7/2})$  Yb $^{3+}$ ; 4 — процесс люминесценции; 5 — процессы многофонной релаксации; 6 — процессы перекрестной кросс-релаксации ионов Tb $^{3+}$  и Yb $^{3+}$ ; 7 - кооперативное

Заселение уровня  ${}^5D_4$  ионов  $Tb^{3+}$  происходит при взаимодействии с двумя ионами  $Yb^{3+}$  в результате процесса (( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ) + ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ))  $\rightarrow$  $^{5}\mathrm{D}_{4}$  (2). Заселение уровня  $^{5}\mathrm{L}_{10}$  ионов  $\mathrm{Tb}^{3+}$  происходит в результате взаимодействия иона  $\mathrm{Tb}^{3+}$  возбужденного до уровня  ${}^5\mathrm{D}_4$  возбужденного иона Yb<sup>3+</sup>. В результате процессов многофононной релаксации энергии иона Tb<sup>3+</sup> с верхних энергетических уровней переходят на уровень  ${}^5D_3$  (5). С уровня  ${}^5D_4$ наблюдается люминесценция при переходах на нижние энергетические уровни ионов  $Tb^{3+}$  (4). Кроме описанных выше процессов безызлучательного переноса энергии, отмечается возможность кросс-релаксационного процесса  $(^{5}D_{4} \rightarrow {^{7}F_{6}}) \rightarrow ((^{2}F_{7/2} \rightarrow {^{2}F_{5/2}}) + (^{2}F_{7/2} \rightarrow {^{2}F_{5/2}})) (6).$ 

В [42] представлены результаты исследований спектральнолюминесцентных характеристик наночастиц CaF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> при возбуждении лазерным излучением  $\lambda_{возб.} = 980$  нм в полосу поглощения ионов  $Yb^{3+}$ . В апконверсионной люминесценции отмечается, что спектры представлены линиями, обусловленными переходами  ${}^{2}\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\text{I}_{15/2}$ ,  $^2$ H $_{11/2}(^4$ S $_{3/2}) o ^4$ I $_{15/2}, \, ^4$ F $_{9/2} o ^4$ I $_{15/2}$  ионов Er $^{3+}$ . В соответствии с формулой:

$$I_{em} = P^{N} \tag{1.2}$$

где,  $I_{em}$  - интегральная интенсивность излучения, P - мощность возбуждающего излучения, N - число участвующих в процессе фотонов авторами [42] сделан оценка степени многофотонного процесса для указанных выше переходов.

Соответствующие значения N для переходов  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^2H_{11/2}({}^4S_{3/2})$  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>  $\rightarrow$  <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, составили 2.5, 1.7, 1.9. С учетами этого авторами сделан вывод о том, что заселение уровня  ${}^{2}{\rm H}_{9/2}$  происходит с участием трех фотонов излучения возбуждения, а уровней ( ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ),  ${}^{4}F_{9/2}$  с участием двух фотонов возбуждения. [42] излучения Авторы предложили последовательной сенсибилизации, обуславливающий заселение уровней  $^{2}$ H<sub>9/2</sub>,  $^{2}$ H<sub>11/2</sub>,  $^{4}$ S<sub>3/2</sub>,  $^{4}$ F<sub>9/2</sub> (рисунок 1.2.7).

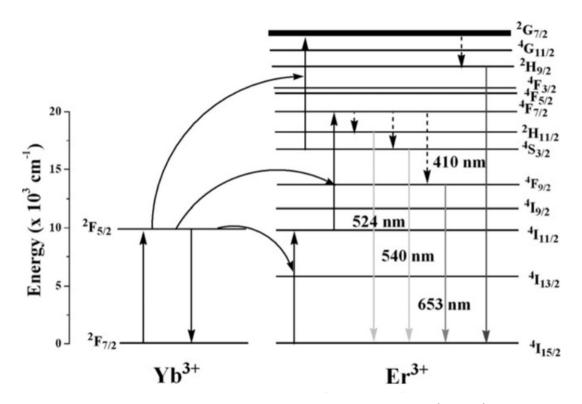


Рисунок 1.2.7 — Энергетическая диаграмма уровней  $Yb^{3+}$ и  $Er^{3+}$  и процессы безызлучательного переноса энергии, обуславливающие заселение верхних энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$  в наночастицах  $CaF_2$ : $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  [42]

Согласно предложенному механизму, при возбуждении наночастиц  $CaF_2$ : $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  излучением с  $\lambda_{возб.}=980$  нм два первых фотона поглощённых ионами  $Yb^{3+}$ , последовательно передаются иону  $Er^{3+}$ , переводя его в возбужденное состояние  ${}^4F_{7/2}$ . Ионы  $Er^{3+}$ , возбужденные на уровень  ${}^4F_{7/2}$  релаксируют на нижележащие уровни  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  с которых наблюдается апконверсионная люминесценция в зеленой и красной областях спектра. Ионы  $Er^{3+}$ , возбужденные на уровень  ${}^4S_{3/2}$ , могут получить третий квант энергии возбуждающего излучения, в результате чего переходят на возбужденный уровень  ${}^2G_{7/2}$ . Электроны безызлучательно релаксируют с уровня  ${}^2G_{7/2}$  на уровень  ${}^2H_{9/2}$ , с которого наблюдается апконверсионная люминесценция в области 410 нм.

В работе [43] представлены результаты исследования апконверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении кристалла  $BaF_2:Er^{3+}$  (2 мол.%) лазерным диодом с  $\lambda_{возб.}=805$  нм. Спектры апконверсионной

люминесценции представлены полосами, характерными для излучательных переходов  ${}^2H_{9/2(T)} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^2H_{9/2(T)} \rightarrow {}^4I_{11/2}; \, {}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, \, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}.$ 

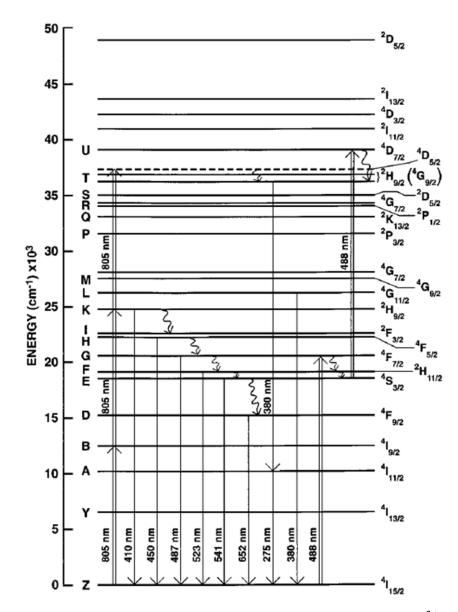


Рисунок 1.2.8 — Частичная диаграмма уровней энергии  $Er^{3+}$  в  $BaF_2$ , с указанием процессов заселения верхних энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении на уровень  $^4I_{9/2}$  излучением с  $\lambda_{возб.}=805$  нм. Волнистыми стрелками показаны процессы многофононной релаксации [43]

При изучении кинетик затухания апконверсионной люминесценции с уровня  $^2$ H $_{9/2}$  ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  авторы пришли к выводу, что в заселении этого уровня участвуют двухфотонные процессы по механизму поглощения с

возбужденного состояния. Авторы отмечают, что уровни  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$   ${}^{4}F_{9/2}$ результате безызлучательной релаксации с верхнего уровня  ${}^{2}\text{H}_{9/2}$ . Кроме энергетического того, наблюдаемая авторами апконверсионная люминесценция в областях 280 380 свидетельствует о том, что после поглощения двух фотонов энергии возбуждения ион  $Er^{3+}$  может поглотить третий фотон, совершив переход  $^2H_{9/2}$ ightarrow  $^4\mathrm{D}_{5/2}$ . Безызлучательно релаксируя с уровня  $^4\mathrm{D}_{5/2}$  электрон попадает на уровень  ${}^{2}H_{9/2(T)}$ , при излучательных переходах с которого на уровни  ${}^{4}I_{11/2}$ ,  ${}^{4}I_{15/2}$ авторы наблюдали полосы апконверсионной люминесценции с максимумами 275 нм и 380 нм, соответственно.

Представленные выше результаты свидетельствуют о том, что апконверсионная люминесценция наблюдается как в объемных кристаллах, так и в наночастицах, легированных РЗ-ионами [42, 43]. В очередной раз акцентируя внимание на том, что квантово-размерный эффект не будет проявляться для электронных переходов РЗ-ионов вследствие сильной локализации его волновой функции, стоит отметить влияние развитой наночастиц, обусловливающей поверхности значительное количество дефектов. Взаимодействие РЗ-ионов с поверхностными дефектами, также как и в случае стоксовой люминесценции может приводить к тушению антистоксовой люминесценции. Например, в работе, [44] исследовано влияние отжига на спектрально-люминесцентные свойства нанокристаллов  $NaYF_4:Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}=980$  нм. Авторы отмечают влияние отжига 350, 700° C на относительную интенсивность  $\mathrm{Er}^{3+}$ апконверсионной люминесценции ионов частицах  $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ . Сравнивая спектры ап-конверсионной люминесценции наночастиц  $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$ непосредственно после синтеза, а также отожжённых при температурах 350 и 700 С в течении двух часов (рисунок 1.2.9), авторы пришли к выводу о том, ЧТО ПО сравнению свежесинтезированными частицами, интенсивность люминесценции частиц, отожжённых при 700 С увеличилась в 20 – 90 раз. По мнению авторов [44],

причина тушения люминесценции в нанокристаллах NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> заключалась в присутствии значительного количества поверхностных ОН групп, оставшихся на поверхности частиц после гидротермального синтеза.

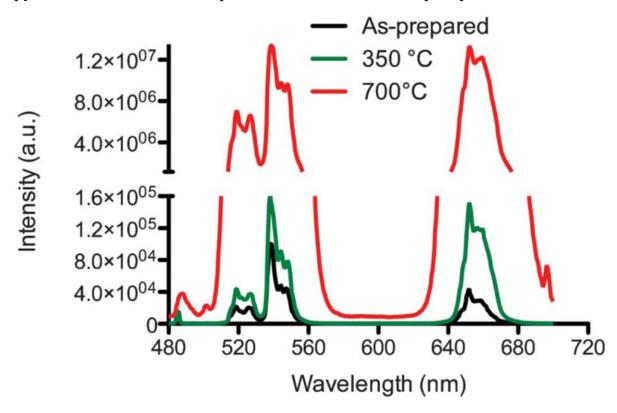


Рисунок 1.2.9 — Апконверсионные спектры наночастиц  $NaYF_4$ : $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$  непосредственно после синтеза и после отжига при 350° и 700° С [44]

Интересной особенностью наночастиц с высокой концентрацией РЗ-ионов, при их возбуждении интенсивным лазерным излучением в полосы поглощения этих ионов, является появление наряду с антистоксовой люминесценцией широкополосного «белого» излучения [18-24, 45-49]. При определенных значениях плотности мощности возбуждающего излучения, широкополосное «белое» излучение становится доминирующим. Условия возникновения и характеристики широкополосного «белого» излучения наночастиц с РЗ-ионами будут представлены в следующем параграфе.

## 1.3 Характеристика и механизмы возникновения широкополосного «белого» излучения в диэлектрических кристаллах, легированных редкоземельными ионами, при их возбуждении интенсивным лазерным излучением

В настоящее время, наряду с работами, посвященными исследованию антистоксовой люминесценции, имеется значительное количество научных публикаций, в которых описывается феномен возникновения широкополосного «белого» излучения в диэлектрических наночастицах с высокой концентрацией РЗ ионов при их возбуждении интенсивным лазерным излучением [18-24, 45-49].

В работе [45] авторы, при возбуждении ионов  $Yb^{3+}$  излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 980 нм частиц  $Y_2O_3$ : $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  обнаружили интенсивное широкополосное излучение, которому приписали тепловую природу. Одним из аргументов, который по мнению авторов [45] свидетельствовал о тепловой природе излучения, являлось сходство контура спектра широкополосного излучения нанокристаллов  $Y_2O_3$ : $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  с кривой распределения энергии в спектре абсолютно черного тела (рисунок 1.3.1). Несоответствие в области 960 – 1200 нм авторы [45] связали с пределом чувствительности фотоэлектронного умножителя, использовавшегося ими регистрации ДЛЯ спектров широкополосного излучения. В работе [45] отмечается, что причиной появления широкополосного «белого» излучения, являются линейные и нелинейные процессы рассеяния излучения, вследствие высокой пористости образцов.

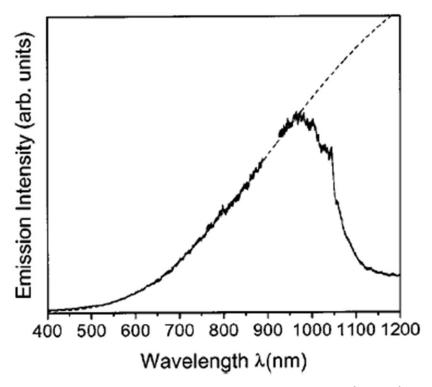


Рисунок 1.3.1 — Спектр излучения частиц  $Y_2O_3$ : $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  с учетом корректировки на спектральную чувствительность установки (сплошная линия) и распределение Планка для  $T=1910~\mathrm{K}$  (пунктирная линия) [45]

Подобное излучение было также обнаружено в нанокристаллах литий иттербиевого тетрафосфата (LiYbP $_4$ O $_{12}$ ) [18], при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 976$  нм. Авторы [18] отрицают тепловую природу данного излучения. Оцененная ими температура нанокристаллов составила ~ 870 К, что не соответствует положению максимума в спектре при его аппроксимации распределением Планка. Отрицая тепловую природу, авторы [18] ЧТО наблюдаемое широкополосное заключили, ИМИ излучение представляет собой люминесценцию с переносом Процессы, заряда. приводящие к появлению люминесценции с переносом заряда [18], показаны на рисунке 1.3.2.

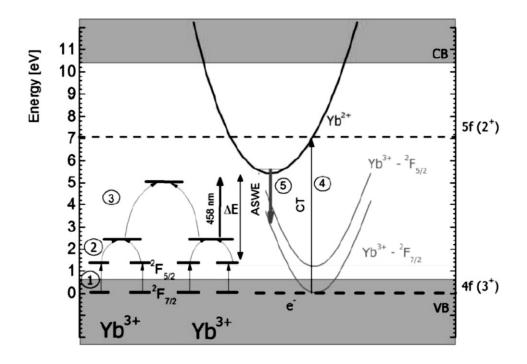


Рисунок 1.3.2 — Схема с указанием процессов, приводящих к возникновению широкополосного «белого» излучения в нанокристаллических порошках LiYbP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> при возбуждении лазерным излучением  $\lambda_{\text{возб.}} = 976$  нм [18]

При включении лазера происходит возбуждение уровня  ${}^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  (1). При высоких значениях концентрации ионов  $Yb^{3+}$  становятся возможными кооперативные процессы  $({}^2F_{5/2}, {}^2F_{5/2}) \rightarrow ({}^2F_{7/2}, {}^2F_{7/2})$  (2), приводящие к излучению в синей области. Затем происходят кооперативные процессы более высокого порядка  $[(Yb^{3+} - Yb^{3+}) - (Yb^{3+} - Yb^{3+})]$  (3), приводящие к образованию свободных электронов в зоне проводимости. Появление электронов в зоне проводимости подтверждается наличием фототока. Свободные электроны приводят к образованию кластеров  $Yb^{2+}$ , ответственных за люминесценцию с переносом заряда. Также авторы [18] считают, что наряду с люминесценцией с переносом заряда широкополосное излучение в наночастицах  $LiYbP_4O_{12}$  может быть обусловлено  $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$  переходом ионов  $Yb^{2+}$ .

В работе [19] авторы, при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 980 нм нанокристаллических частицах YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup> (Ln = Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) обнаружили широкополосное излучение. Широкополосное излучение

появляется при мощности возбуждающего излучения 0.93 Вт. Однако при данном значении мощности излучения возбуждения оно находится на фоне полос апконверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ . При увеличении мощности возбуждения до 1.23 Вт широкополосное излучение становится доминирующим. Так как авторы не обнаружили смещение максимума широкополосного излучения при увеличении мощности возбуждающего излучения, они сделали вывод о том, что обнаруженное ими излучение не является тепловым.

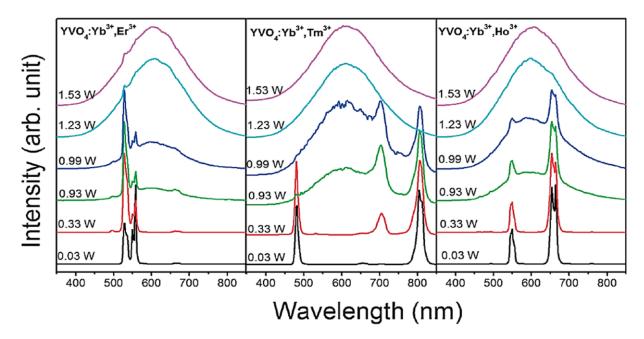


Рисунок 1.3.3 — Спектры излучения нанопорошков YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup> (Ln = Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) при возбуждении лазерным излучением  $\lambda_{возб.}$  = 980нм и различными значениями плотности мощности [19]

По формуле (1.3):

$$R_{HS} = R_{HS}(0)e^{-\Delta E/kT}, \qquad (1.3)$$

где  $R_{HS}$  — отношение интенсивностей линий в спектрах обусловленных переходами  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $R_{HS}(0)$  — константа,  $\Delta E$  — разность энергий между уровнями ( $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ ), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура

авторы [19] оценили температуру наночастиц  $YVO_4:Yb^{3+}/Er^{3+}$ , которая составила  $\sim 607$  К. Также в работе приводятся результаты измерения фототока при различных значениях плотности мощности лазерного излучения. Результаты свидетельствуют о том, что одновременно с появлением широкополосного излучения наблюдается и фототок (310 нА), значение которого возрастает с увеличением мощности возбуждающего излучения. Наличие фототока в образцах свидетельствует о появлении электронов в зоне проводимости. Из зависимостей, полученных в работе [19] (рисунок 1.3.4) по формуле (4), определены значения тангенса угла наклона данных зависимостей ( $Er^{3+}$  - N = 7.5,  $Tm^{3+}$  - N = 11.8,  $Ho^{3+}$  - N = 10.4). На основании этого авторами сделан вывод о том, что широкополосное излучение в нанопорошках  $YVO_4:Yb^{3+}/Ln^{3+}$  ( $Ln = Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ) возникает в результате лавинообразных процессов.

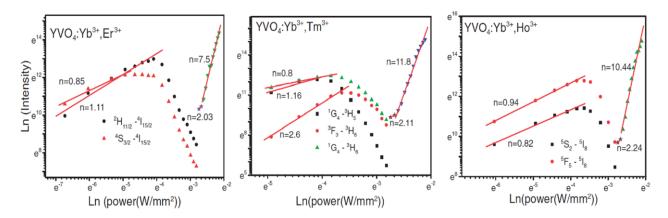


Рисунок 1.3.4 — Зависимость I(P) в логарифмических координатах для полос апконверсионной люминесценции  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , а также широкополосного излучения нанопорошков  $YVO_4$ :  $Yb^{3+}/Ln^{3+}$  ( $Ln = Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ) [19]

Возникновение широкополосного излучения авторы [19] объясняют следующим образом. Электроны из зоны проводимости переходят на энергетические уровни кислородных вакансий, после этого происходит их переход в валентную зону с излучением белого света. На рисунке 1.3.5 представлены соответствующие многоступенчатые схемы появления

апконверсионной люминесценции и широкополосного излучения соединениях  $YVO_4$ :  $Yb^{3+}/Ln^{3+}$  ( $Ln = Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ).

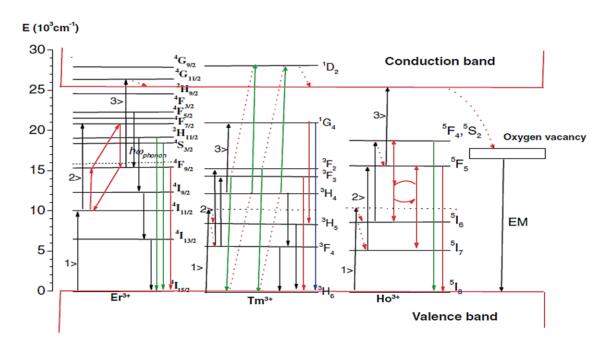


Рисунок 1.3.5 — Схема появления широкополосного излучения в нанопорошках YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ln<sup>3+</sup> (Ln= Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>) при возбуждении  $\lambda_{\text{возб.}} = 980 \text{ нм [19]}$ 

В работе [46] изучались спектрально-люминесцентные характеристики наночастиц Yb2O3 при их возбуждении лазерным излучением с плотностью мощности в диапазоне 0.485 - 7.181 Вт/мм<sup>2</sup> (рисунок 1.3.6 а). Авторы отмечают, что при значении плотности мощности лазерного излучения 0.485  $BT/MM^2$ 1.070 спектры представлены полосой кооперативной люминесценции ионов  $Yb^{3+}$  с максимумом  $\sim 500$  нм, а также полосами ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$ . которые присутствуют Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соединении В В качестве неконтролируемой примеси (рисунок 1.3.6 а)). Аналогично случаю, описанному в [19], широкополосное излучение появляется только при определенном значении плотности мощности излучения возбуждения. Авторы [46] выявили, что максимум широкополосного излучения смещается в коротковолновую область при увеличении плотности мощности излучения возбуждения от 1.070 до 7.181 Bт/мм<sup>2</sup>, что с их точки зрения может являться

следствием повышения температуры наночастиц  $Yb_2O_3$ . Они отмечают значительный нагрев образцов с увеличением плотности мощности возбуждения, делая акцент на том, что температура остается ниже того значения, которое должно соответствовать максимуму кривой планковского излучения (рисунок 1.3.6 в) [45]. Форма спектров, по их мнению, также не соответствует спектру теплового излучения.

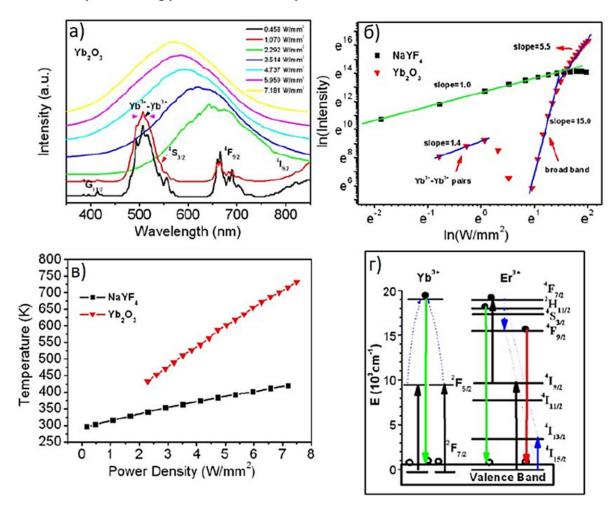


Рисунок 1.3.6 — а) Спектры излучения наночастиц  $Yb_2O_3$  при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}=980$ нм и различными значениями плотности мощности, б) Зависимость I(P) в логарифмических координатах для полосы кооперативной люминесценции ионов  $Yb^{3+}$ , а также широкополосного излучения наночастиц  $Yb_2O_3$  и  $NaYF_4$ :  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , в) Зависимость температуры  $Yb_2O_3$  и  $NaYF_4$ :  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , от плотности мощности лазерного излучения, г) Схема, поясняющая возникновение широкополосного излучения  $Yb_2O_3$  [46]

Обобщая полученные данные, авторы [46] заключают, что к появлению широкополосного «белого» излучения приводят процессы электроннодырочной рекомбинации (рисунок  $1.3.6~\mathrm{r}$ ). Под действием лазерного излучения с  $\lambda_{\mathrm{воз6.}} = 980~\mathrm{km}$  в наночастицах  $\mathrm{Yb_2O_3}$  возникает большое количество дырок в валентной зоне, также при этом происходит возбуждение пар  $\mathrm{Yb^{3+}} - \mathrm{Yb^{3+}}$  и примесных ионов  $\mathrm{Er^{3+}}$ . Электроны возбужденных состояний пар  $\mathrm{Yb^{3+}} - \mathrm{Yb^{3+}}$  и ионов  $\mathrm{Er^{3+}}$  рекомбинируют с дырками в валентной зоне  $\mathrm{Yb_2O_3}$ , что приводит к появлению широкополосного излучения. Смещение максимума данного излучения в более коротковолновую область спектра, происходящее с повышением плотности мощности излучения возбуждения, авторы [47] связывают с нагревом наночастиц. Высокое значение тангенса угла наклона  $\mathrm{N} \sim 15$  определенного из зависимости интенсивности излучения от падающей мощности (рисунок  $\mathrm{1.3.6}$  б), они объясняют возрастанием плотности дырок в валентной зоне вследствие значительного увеличения температуры при повышении плотности мощности лазерного излучения.

В [20] сообщается о наблюдении широкополосного излучения в нанокристаллах  $LiYb_{0.99}Er_{0.01}P_4O_{12}$  при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$ нм. Как и в работах [19, 46] появлению широкополосного излучения в наночастицах  $LiYb_{0.99}Er_{0.01}P_4O_{12}$  предшествует апконверсионная люминесценция ионов Er<sup>3+</sup>. Авторы [20] отмечают, что с увеличением мощности возбуждения интенсивность переходов  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2},$ и  $^4F_{9/2} \to \ ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  возрастает (рисунок 1.3.7 а). При значении мощности 500 мВт относительная интенсивность полос апконверсионной люминесценции ионов Er<sup>3+</sup> уменьшается. Пороговое значение мощности возбуждающего излучения, которое соответствовало широкополосного излучения в наночастицах  $LiYb_{0.99}Er_{0.01}P_4O_{12}$ , составило 900 мВт (рисунок 1.3.7 а). В [20] отмечается, что при увеличении мощности возбуждения до 1200 мВт интенсивность широкополосного излучения увеличивается, однако в спектрах излучения полосы апконверсионной люминесценции, соответствующие переходам  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2},$  и  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , остаются различимыми.

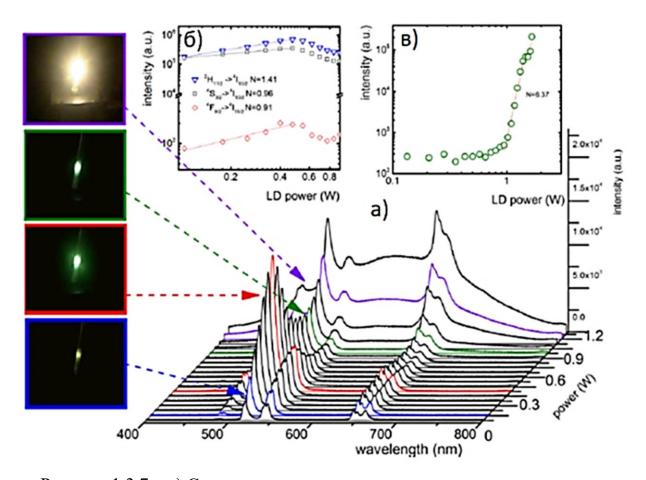


Рисунок 1.3.7 — а) Спектры излучения нанокристаллических порошков  ${\rm LiYb_{0.99}Er_{0.01}P_4O_{12}}$  при возбуждении излучением с  $\lambda_{{\rm воз6.}}=975$  нм и различными значениями мощности возбуждающего излучения и фотографии свечения; зависимость интенсивности люминесценции, обусловленной переходами ионов  ${\rm Er}^{3+}$  (б), и интенсивности «белого» излучения (в) от мощности возбуждения в логарифмических координатах [20]

На рисунке 1.3.7 б) представлен график зависимости интенсивности широкополосного белого излучения от мощности лазерного излучения. Из данного графика видно, что при мощности возбуждения более 1 Вт наблюдается резкое увеличение относительной интенсивности широкополосного «белого» излучения. Значение тангенса угла наклона из

зависимости интенсивности излучения от падающей мощности составило N  $\sim 6.4$ .

Авторы [20] считают, что природа наблюдаемого широкополосного излучения не является тепловой. Механизм возникновения широкополосного излучения основан на возникновении свободных электронов и образовании кластеров  $Yb^{2+}$ .

Авторы [47] при возбуждении лазерным диодом с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм наночастиц CeVO<sub>4</sub>, обнаружили широкополосное свечение в диапазоне 450 – 850 нм. На рисунке 1.3.8 а) представлен спектр излучения CeVO<sub>4</sub> с учетом спектральной чувствительности установки, а также спектр излучения абсолютно черного тела, нагретого до температуры 1870 К. На основании хорошего соответствия данных спектров авторами был сделан вывод о тепловой природе наблюдаемого излучения. Также авторы [47] отмечают нелинейный характер зависимости интенсивности свечения от плотности мощности лазерного излучения (рисунок 1.3.8 б)).

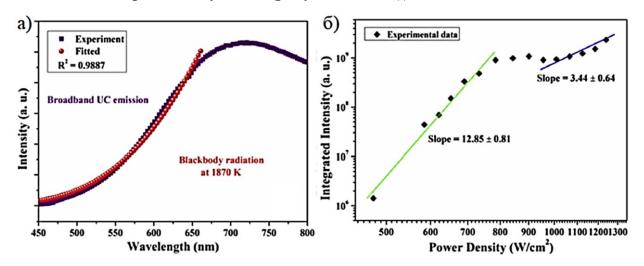


Рисунок 1.3.8 – а) Спектр широкополосного «белого» излучения (фиолетовые точки) наночастиц CeVO<sub>4</sub> с учетом спектральной чувствительности установки и распределение Планка для абсолютно черного тела, нагретого до температуры 1870 К (красные точки); б) Зависимость I(P) в логарифмических координатах для широкополосного излучения наночастиц CeVO<sub>4</sub> [47]

Из зависимости, представленной на рисунке 1.3.8 б, авторы [47] оценили значение тангенса угла наклона N. Эти значения составляли ~ 13 для диапазона значений плотности мощности 400 – 780 Вт/см² и ~ 4 для диапазона 900 – 1300 Вт/см². На основании этого авторы [47] сделали вывод о том, что механизм возникновения теплового излучения в исследуемых соединения связан с лавинными процессами. Уменьшение N при достижении плотности мощности возбуждения 780 Вт/см² связано с плавлением образца.

Из широкополосного спектров излучения наночастиц  $CeVO_4$ , зарегистрированных значениях плотности при различных мощности, авторами [47] оценено значение цветовой температуры. Зависимость цветовой температуры от плотности мощности показана на рисунке 1.3.9. Красной пунктирной линией указана температура плавления образца CeVO<sub>4</sub> [46]. Авторы [47] отмечают одинаковый характер этой зависимости с зависимостью интегральной интенсивности широкополосного излучения наночастиц CeVO<sub>4</sub> от плотности мощности излучения возбуждения. С их точки зрения это обусловлено эффектами сильного насыщения и локального теплового нагрева, приводящими к плавлению образца в области перетяжки.

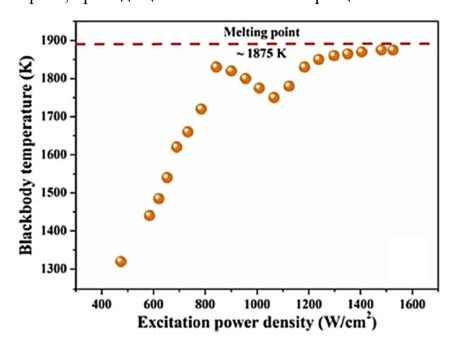


Рисунок 1.3.9 – Зависимость цветовой температуры от плотности мощности излучения возбуждения для наночастиц CeVO<sub>4</sub> [47]

В 2016 году сотрудницей нашей лаборатории (лаборатории оптической спектроскопии лазерных материалов МГУ им. Н.П. Огарева) Хрущалиной С.А. защищена кандидатская диссертация на тему «Взаимодействие лазерного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра с Er- и Yb-содержащими диэлектрическими частицами» [23]. Диссертационное исследование было посвящено изучению закономерностей широкополосного «белого» излучения, возникающего в наноразмерных диэлектрических частицах  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x=0-1),  $y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  (x=0-1) и YbPO4 [21, 22] при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм.

В ходе исследований выявлено, что при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 972$  нм наночастиц  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x = 0 - 0.5) и YbPO<sub>4</sub> в них наблюдалась апконверсионная люминесценция ионов Er<sup>3+</sup>, обусловленная переходами с возбужденных уровней  ${}^{4}F_{7/2}$ ,  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{13/2}$  в основное состояние  ${}^{4}I_{15/2}$ . Однако, в образцах с большим содержанием  $Yb^{3+}$  (x = 0.5, 0.7, 1) и в наночастицах  $YbPO_4$  было обнаружено интенсивное широкополосное излучение. На рисунке 1.3.10 а) показана временная спектров люминесценции, обусловленной динамика переходами возбужденных мультиплетов  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  в основное состояние  ${}^4I_{15/2}$ ионов Er<sup>3+</sup>, и широкополосного «белого» излучения, зарегистрированного в образце  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x = 1). Из данного рисунка видно, что в начальный момент времени спектры представлены полосами  $\mathrm{Er}^{3+}$ . Затем люминесценции ионов апконверсионной относительная интенсивность данной люминесценции уменьшается и на её фоне возникает широкополосное «белое» излучение в области длин волн 400 – 900 нм [21, 23].

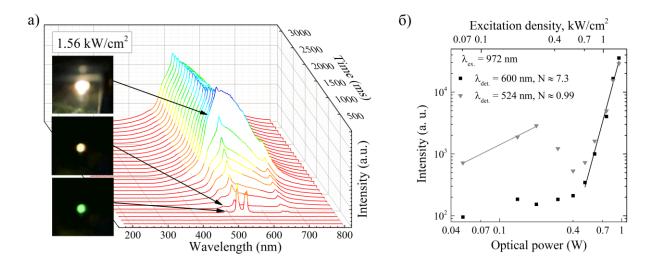


Рисунок 1.3.10 — а) Временная динамика спектров люминесценции образца  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_{4}\cdot(x=1)$  при возбуждении непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}}=972$  нм;

б) Зависимости I(P) в логарифмических координатах для широкополосного «белого» излучения и люминесценции для перехода  ${}^2H_{11/2} \longrightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  наночастиц  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x=1) [22]

Значение тангенса угла наклона N в диапазоне значений плотности мощности от 0.1 до  $1.56~{\rm kBT/cm^2}$  для наночастиц  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x = 1) соответствовала значению  $\sim 7.3$  (рисунок 1.3.10~6)). Значение тангенса угла наклона N в аналогичном диапазоне плотностей мощности излучения возбуждения для наночастиц  $YbPO_4$  составила  $\sim 6.4$ . На основании этого сделан вывод о том, что нелинейные процессы играют важную роль в возникновении широкополосного «белого» излучения в исследуемых наночастицах.

По результатам исследований, выполненных в [21-23], сделан вывод о том, что широкополосное излучение, появляющееся в наночастицах  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  ( $x=0.5,\ 0.7,\ 1$ ) и  $YbPO_4$ , имеет тепловую природу. Для подтверждения тепловой природы широкополосного излучения в работе [21] представлены спектры излучения нанопорошков  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  ( $x=0.5,\ 0.7,\ 1$ ) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{8036}$  = 972 нм с различными

значениями плотности мощности излучения и одновременным нагревом тепловым источником (рисунок 1.3.11 а), б)). Из рисунка 1.3.11 а) видно, что мощности излучения лазера, равной 0.37 плотности наблюдается излучение ионов Er<sup>3+</sup>, обусловленное переходами с уровней  $^{4}F_{7/2}$ ,  $^{2}H_{11/2}$ ,  $^{4}S_{3/2}$ ,  $^{4}F_{9/2}$  на основное состояние  $^{4}I_{15/2}$ , однако при нагреве до 480° С на фоне данной люминесценции просматривается широкая полоса излучения с максимумом в области 600 нм. При возбуждении наночастиц  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$  лазерным излучением с  $\lambda_{8036} = 972$  нм и плотностью мощности, 1.09 кВт/см<sup>2</sup> и одновременным нагревом с помощью теплового источника, интенсивность широкополосного излучения увеличением температуры от 200° до 480° С (рисунок 1.3.11 б)).

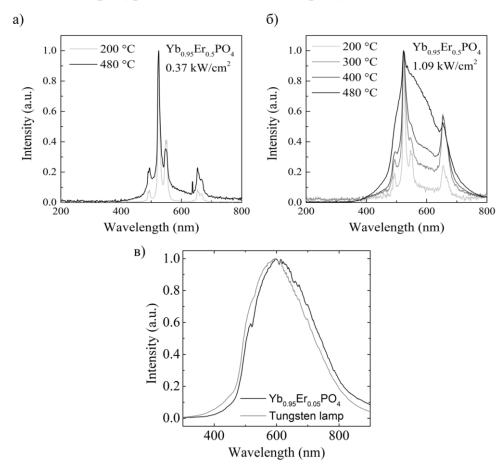


Рисунок 1.3.11 – а) Спектры излучения нанопорошков  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$  ( $\lambda_{возб.}$  = 972 нм) при различной температуре; б) Спектры излучения порошков  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$  ( $\lambda_{возб.}$  = 972 нм) и вольфрамовой лампы с  $T_c$  = 2850 K [21]

Еще одним аргументом, свидетельствующим о тепловой природе наблюдаемого, в работе [21], излучения по мнению авторов, является соответствие контуров спектров излучения исследуемых наноразмерных порошков и вольфрамовой лампы ( $T_c = 2850 \text{ K}$ ). На рисунке 1.3.11 в) представлены спектры излучения порошков  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4$  и вольфрамовой лампы с  $T_c = 2850 \text{ K}$  [21]. Из рисунка 1.3.11 в) видно, что контуры вольфрамовой лампы и широкополосного излучения соответствуют друг другу.

Также в диссертационной работе Хрущалиной С.А. представлены результаты исследований широкополосного излучения, возникающего в наночастицах гидратов ортофосфатов  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1) и YbPO<sub>4</sub>\*0.8H<sub>2</sub>O при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм. В работе отмечается, что при определенных значениях плотности мощности возбуждающего излучения с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм на некоторых участках поверхности иттербий–содержащих образцов, было зарегистрировано интенсивное широкополосное излучение в области длин волн 370 – 800 нм. Наличие данного излучения зависело от концентрации ионов Yb<sup>3+</sup> в наночастицах и проявлялось в большей степени в образцах с большим содержанием ионов Yb<sup>3+</sup>. Значения тангенса угла наклона N, оценённые из зависимости интенсивности широкополосного излучения в  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) и YbPO<sub>4</sub>\*0.8H<sub>2</sub>O, соответствовала интервалу 6.0 – 7.4, что является подтверждением нелинейности процессов, приводящих к данному излучению.

В работе [22] отмечается сходство контура спектра широкополосного излучения, возникающего в наночастицах гидратов ортофосфатов  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$ ,  $YbPO_4*0.8H_2O$  ( $x=0.5,\,0.7,\,1$ ), и спектра излучения вольфрамовой лампы накаливания. В качестве иллюстрации на рисунке 1.3.12 представлены спектры излучения образца  $YbPO_4*0.8H_2O$  и вольфрамовой лампы с  $T_c=2850~{\rm K}$  без учета корректировки на спектральную чувствительность установки [22]. Также на вставке к рисунку 1.3.12

приведены скорректированные спектры излучения указанных наночастиц и распределение Планка с T = 2600 K [22].

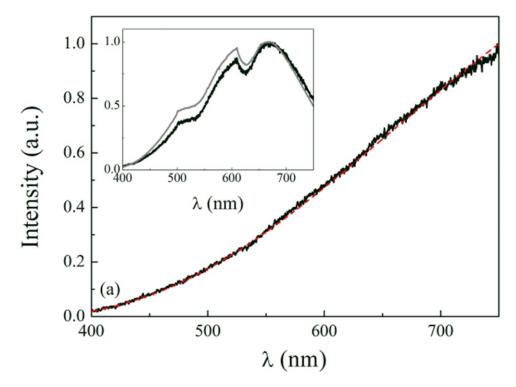


Рисунок 1.3.12 — Спектр излучения образца  $YbPO_4 \cdot 0.8H_2O$  с учетом корректировки на спектральную чувствительность установки (черный цвет), а также распределение Планка с T = 2600 К (красный цвет), на вставке представлены некорректированные спектры излучения данного образца (черный цвет) и вольфрамовой лампы с  $T_c = 2850$  К (серый цвет) [22]

В этой же работе отмечается, что при визуальном наблюдении иттербий-содержащих поверхности наночастиц гидратов  $Y_{0.95(1-}$  $_{x}$ Y $_{0.95x}$ E $_{0.05}$ PO $_{4}$ \*0.8H $_{2}$ O (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) и YbPO $_{4}$ \*0.8H $_{2}$ O с помощью оптического микроскопа в областях, для которых при воздействии лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм наблюдалось широкополосное излучение, обнаружены следы плавления. В качестве иллюстрации на рисунке 1.3.13 (афотографии L) приведены поверхности кристаллических порошков  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  и  $YbPO_4*0.8H_2O$  до и после воздействия на них лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм, полученные при помощи оптического цифрового микроскопа [22].

#### Before laser irradiation

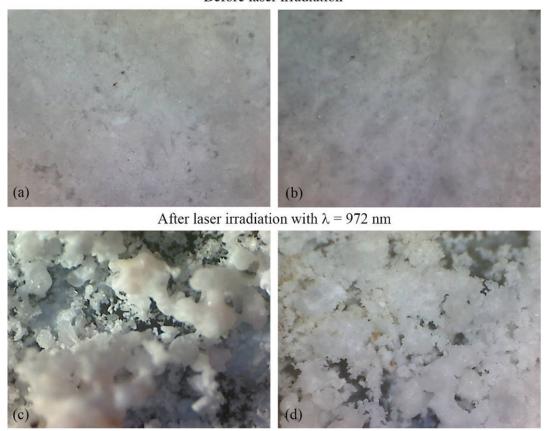


Рисунок 1.3.13 — Фотографии поверхности кристаллических порошков  $Yb_{0.95}Er_{0.05}PO_4\cdot 0.8H_2O$  (а, в) и  $YbPO_4\cdot 0.8H_2O$  (б, г) до и после воздействия на них лазерного излучения с  $\lambda_{возб.}=972$  нм (увеличение 200x) [22]

Факты, представленные в диссертационной работе свидетельствуют о том, что при возникновении широкополосного излучения в наноразмерных кристаллах  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) и  $YbPO_4*0.8H_2O$  достигается значение температуры их плавления, которое составляет порядка 1900°C [48].

На основе закономерностей, выявленных при изучении взаимодействия лазерного излучения с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм с диэлектрическими наноразмерными частицами концентрационных рядов ортофосфатов и гидратов ортофосфатов иттрия, легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , в диссертационной работе Хрущалиной С. А. [23] был предложен вероятный механизм, объясняющий

возникновение теплового излучения в указанных соединениях. Данный механизм включает в себя ряд процессов, которые схематично представлены на рисунке 1.3.14.

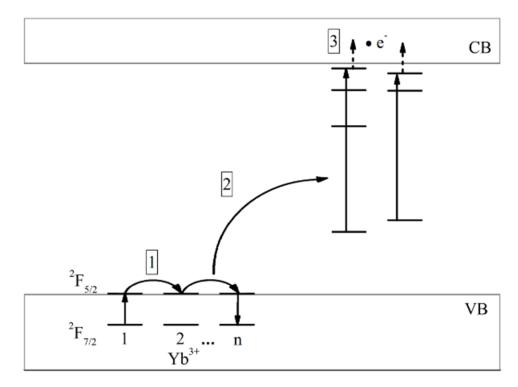


Рисунок 1.3.14 — Схема процессов, приводящих к возникновению теплового излучения в частицах концентрационных рядов ортофосфатов и гидратов ортофосфатов иттрия, легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм [23]

При возбуждении диэлектрических наноразмерных частиц концентрационных рядов ортофосфатов и гидратов ортофосфатов иттрия, легированных ионами  ${\rm Er}^{3+}$ ,  ${\rm Yb}^{3+}$ , лазерным излучением с  $\lambda_{\rm возб.}=972$  нм в полосу поглощения ионов  ${\rm Yb}^{3+}$ , происходит процесс миграции энергии электронного возбуждения по данным ионам (1). Процесс миграции энергии электронного возбуждения обеспечивает пространственную делокализацию возбуждения к области, содержащей дефекты. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения происходит процесс взаимодействия n возбужденных ионов  ${\rm Yb}^{3+}$  с дефектами. В результате данного процесса осуществляется заселение возбужденных уровней дефектов (2), с которых

электроны могут перейти в зону проводимости в результате взаимодействия с колебаниями решетки (3). Взаимодействие электронов в зоне проводимости с фононами кристаллической решетки приводит к нагреву частиц до высоких температур, в результате чего наблюдается широкополосное излучение. Дополнительным источником нагрева может являться взаимодействие электронов в зоне проводимости с излучением возбуждения.

В работе [49] сообщается о широкополосном «белом» излучении в наночастицах  $PrO_2$  и  $TbO_2$ . На рисунке 1.3.15 а), б) представлены спектры данного излучения с учетом спектральной чувствительности установки, зарегистрированные при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и различными значениями плотности мощности. Авторы отмечают сходство указанных спектров с распределением Планка для абсолютно черного тела, нагретого до различных температур (красные линии рисунок 1.3.15 а), б)).

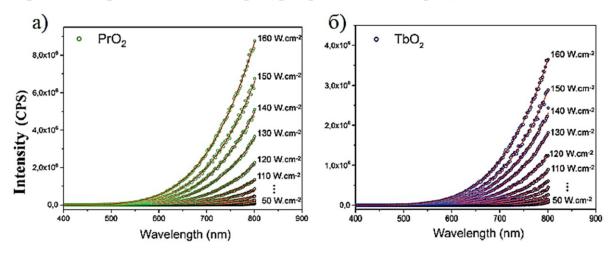


Рисунок 1.3.15 — Спектры фотоиндуцированного «белого» излучения с учетом корректировки на спектральную чувствительность установки частиц а)  $PrO_2$ , б)  $TbO_2$ , длина волны возбуждения - 980 нм. Сплошными красными линиями показаны кривые распределения Планка для излучения абсолютно черного тела [49]

Авторы [49] считают, что о тепловой природе широкополосного «белого» излучения в соединениях  $PrO_2$  и  $TbO_2$  может свидетельствовать зависимость его интенсивности от давления окружающего воздуха. Так как

диэлектрические частицы характеризуются малыми размерами и низкой теплопроводностью, отвод тепла посредством теплопроводности крайне низок и теплопередача осуществляется преимущественно за счет излучения. При атмосферном давлении воздуха происходит дополнительный отвод тепла от нагретой области образца в результате конвекции. По этой причине авторы [49] фиксировали более высокую интенсивность широкополосного «белого» излучения при низком давлении (40 мПа), нежели при атмосферном (101 кПа).

Представленные выше результаты свидетельствуют о значительном количестве научных работ, посвящённых исследованию феномена широкополосного «белого» излучения, которое возникает в наноразмерных частицах, высоколегированных РЗ-ионами, диэлектрических возбуждении лазерным излучением с высокой интенсивностью. Несмотря на то, что большая часть исследователей считает, что широкополосное излучение имеет тепловую природу [45, 49], ряд авторов [18, 19, 46] полагают, что его природа связана с люминесценцией. В соответствии с этим, дополнительные исследования данного феномена в наночастицах с различными РЗ ионами, а также изучение влияния размеров частиц, особенностей химического состава кристаллической матрицы наночастиц на условия его возникновения И характеристики, позволит дополнительную ясность в понимание природы и механизма возникновения широкополосного «белого» излучения в диэлектрических наночастицах, легированных РЗ ионами при их возбуждении интенсивным лазерным излучением.

Как отмечалось выше, к настоящему времени в лаборатории оптической спектроскопии МГУ им. Н.П. Огарева выполнены исследования, в ходе которых обнаружено широкополосное «белое» излучение в наноразмерных частицах ортофосфатов  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$  (x=0,0.3,0.5,0.7,1),  $YbPO_4$  и гидратах ортофосфатов  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  (x=0,0.3,0.5,0.7,1),  $YbPO_4*0.8H_2O$  при их возбуждении интенсивным лазерным

излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм. На основе полученных результатов [21-23] исследований был сделан вывод тепловой природе широкополосного «белого» излучения в данных частицах и был предложен механизм его возникновения, который заключается в локальном нагревании частиц при возникновении свободных электронов в зоне проводимости и их взаимодействии с кристаллической решеткой. Возникновение электронов в зоне проводимости происходит в результате процессов взаимодействия возбужденных ионов Yb3+ между собой и с дефектами структуры при возбуждении ионов  $Yb^{3+}$  интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 972$  нм [22, 23].

Для подтверждения механизма, ответственного за возникновение широкополосного «белого» излучения в диэлектрических наночастицах при возбуждении интенсивным лазерным излучением, представлялось интересным и важным продолжить исследования наночастиц других составов, легированных различными РЗ-ионами. В качестве таких составов были выбраны соединения co структурой розиаита состава  $_{x}$ Re $_{x}$ Ga $_{0.5}$ Sb $_{1.5}$ O $_{6}$  Bi $_{1-x}$ Re $_{x}$ GeSbO $_{6}$ , легированные ионами Re = Pr $^{3+}$ , Dy $^{3+}$ , Er $^{3+}$ , Yb<sup>3+</sup>. Так как эти соединения являются новыми, то в рамках настоящей диссертационной работы представлялось интересным выполнить исследование как спектрально-люминесцентных свойств, так и условий возникновения и характеристик широкополосного «белого» излучения данных частиц.

Кроме предложенный τογο, нами механизм возникновения излучения в широкополосного диэлектрических наночастицах воздействии на них интенсивным лазерным излучением предполагает, что на условия его возникновения и характеристики должны влиять ширина запрещённой зоны диэлектрических частиц, а также наличие дефектов как самой структуры так и дефектов, содержащихся в объеме и на поверхности наночастиц. Результаты исследований, направленных на выявление этого влияния, будут представлены в следующих главах настоящей работы.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ (YVO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> и BiGeSbO<sub>6</sub>, ZrO<sub>2</sub>) И ФТОРИДНЫХ (CaF<sub>2</sub>) ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ( $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ )

2.1 Описание методов синтеза наноразмерных оксидных и фторидных диэлектрических частиц, легированных редкоземельными ионами

Синтез концентрационных рядов ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0.05 - 1.0)

Наноразмерные кристаллические частицы концентрационных рядов ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  ( $x=0.05,\,0.1,\,0.15,\,0.25,\,0.5,\,0.75,\,1.0$ ) были получены методом соосаждения из раствора солей с последующей термической обработкой, согласно следующим химическим реакциям:

$$(1-x)Y(NO_3)_3 + xEr(NO_3)_3 + K_2HPO_4 \rightarrow Y_{1-x}Er_xPO_4 + 2KNO_3 + HNO_3$$
  
 $(1-x)Y(NO_3)_3 + xEr(NO_3)_3 + Na_3VO_4 \rightarrow Y_{1-x}Er_xVO_4 + 3NaNO_3$ 

В качестве исходных реактивов для синтеза указанных выше составов использовались соединения: Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.99), Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.98), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O (Химмед, 99.9), Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O (Вектон, ЧДА) и деионизованная вода. Для получения наночастиц ортофосфатов и ортованадатов иттрия нитраты эрбия и иттрия растворялись в 15 мл деионизованной воды (5 ммоль). Эквивалентные количества К<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O и Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O, взвешенные с 10 мас.% избытком растворялись в 25 мл деионизованной воды. Растворы солей готовились с учетом на 1 г выхода вещества. Затем при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (ВІОЅАN MS 3000, Польша) растворы нитратов РЗ-элементов прикапывались к раствору фосфата калия или ортованадата натрия. Маточные растворы с образовавшимися нанокристаллическими частицами продолжали

перемешивать в течение 60 минут при температуре 90° С. По истечению указанного времени, частицы центрифугировали на центрифуге (Hettich EBA 21, Германия) при 2500 об/мин. После центрифугирования они подвергались многократной промывке деионизованной водой. После этого частицы высушивали в вакуумном шкафу при 100° С в течение 24 часов. Высушенные порошки отжигались в муфельной печи (СНОЛ ПЛ 10/14) при 500° С в течение 4 часов.

Для получения наночастиц  $Y_{0.75} Er_{0.25} VO_4$ , с различными средними размерами после высушивания в вакуумном шкафу при  $100^\circ$  С в течение 24 часов, была выполнена серия отжигов в воздушной атмосфере при температурах  $200^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $800^\circ$  и  $1100^\circ$  С, соответственно.

Синтез концентрационных рядов твердых растворов наночастиц  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Re_xGeSbO_6$  (Re =  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) (x = 0.05 - 0.5)

Твердые растворы  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5) были получены методом соосаждения с последующим отжигом. В качестве прекурсоров использовались соединения  $La(NO_3)_3*6H_2O$  (Aldrich, 99.99),  $GaCl_3$  (Aldrich, 99.99) в виде 0.8367 М раствора в пентане (Aldrich),  $Sb_2O_3$  (Aldrich, 99.99),  $Er(NO_3)_3*6H_2O$  (Aldrich, 99.9),  $Yb(NO_3)_3*5H_2O$  (Aldrich, 99.9),  $Pr(NO_3)_3*6H_2O$  (Ald

уменьшения потерь сурьмы был проведен ступенчатый отжиг, режим которого выбирался исходя из тепловых свойств оксида сурьмы. Окисление образование более устойчивой триоксида сурьмы И формы происходило при первом отжиге при 650° С. На втором этапе отжига при 900° С происходило образование промежуточных нелетучих двойных оксидов и начало кристаллизации  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ . Заключительный этап отжига при 1050° С был необходим для завершения процесса синтеза La<sub>1</sub>. возможного избытка  $_{x}Re_{x}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}$ И удаления оксида сурьмы. Продолжительность отжига составляла ~ 75 ч в зависимости от состава образца.

Наночастицы  $Bi_{1-x}Re_xGeSbO_6$  (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5) были получены твердофазным синтезом. В качестве исходных компонентов использовались Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, 99.9), GeO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99.998), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, 99) и Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99,9), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99,9), Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99,9), Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99,9). Как и в случае получения  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , оксид сурьмы из-за его высокой летучести брали с избытком 20 мас. %. Смесь оксидов растирали в агатовой ступке и тщательно гомогенизировали. Синтез проводился в платиновых тиглях в муфельной печи на воздухе. Контроль за завершением реакции осуществлялся с использованием рентгеновского дифракционного анализа. Синтез считался завершенным, если дифракционные картины после Количество двух последовательных циклов отжига совпадали. улетучивающегося оксида сурьмы определяли путем взвешивания образцов до и после отжига. Для полного удаления избытка оксида сурьмы потребовалось ~ 72 ч прокаливания при температуре 1000° С.

Синтез наночастиц твердого раствора диоксида циркония (1–x)ZrO<sub>2</sub>-x мол.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (1–x)ZrO<sub>2</sub>-x мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.05 - 0.25)

нанокристаллического Для синтеза оксида циркония, стабилизированного оксидом эрбия  $(1-x)ZrO_2x$  мол.%  $Er_2O_3$  ( $x=0.05,\ 0.1,$ 0.15, 0.25) и  $(1-x)ZrO_2x$  мол.%  $Yb_2O_3$  (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.25), в качестве ZrOCl<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O исходных реагентов использовали (Реахим, ч.), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*xH<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 99.99), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Acros organic, 99.9) и  $Er(NO_3)_3*5H_2O$  (Acros organic, 99.9). Для приготовления растворов с необходимым содержанием стабилизирующего оксида предварительно определяли количество гидратных молекул воды в исходных соединениях. В случае оксихлорида циркония применяли аргентометрическое титрование по методу Мора, а для нитратов – термогравиметрический анализ свежих осадков, полученных прибавлением к растворам солей избытка аммиака. Для синтеза в гидротермальных условиях 27 мл 0.1 мол. % водного раствора смеси солей циркония и нитрата эрбия (или иттербия) (содержание нитрата эрбия или иттербия варьировалось в пределах 1.5 – 50 мол. %) прикапывали при перемешивании к 23 мл 28 мас. % раствора аммиака. Полученный осадок старили в течение различного времени (5 мин – 24 ч) и помещали в тефлоновый автоклав объемом 100 мл для гидротермальной обработки. Степень заполнения автоклава 50 – 65%. Продолжительность синтеза при температуре 110 – 200° C составляла от 1 до 7 суток. Полученный осадок центрифугировали и высушивали в сушильном шкафу при 50° С.

## Синтез нанокристаллических частиц фторида кальция (1-x)CaF<sub>2</sub>-х мол.% ErF<sub>3</sub> (x = 0.05 - 0.25)

Нанокристаллические частицы (1-x)CaF<sub>2</sub>-x мол.% ErF<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25) были получены по методу соосаждения из растворов солей согласно следующей реакции:

$$(1-x)CaCl_2 + xErCl_3 + NH_4F \rightarrow Ca_{1-x}Er_xF_2 + 2NH_4Cl$$

В качестве исходных реактивов для синтеза указанных составов использовались следующие соединения: CaCl<sub>2</sub> (Aldrich, 99.99), ErCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.98), NH<sub>4</sub>F (Вектон, ЧДА), деионизованная вода. Навески хлорида кальция и хлорида эрбия растворяли в 20 мл деионизованной воды для получения раствора с концентрацией 0.001 моль/мл. Эквивалентные навески фторида аммония были растворены в 30 мл деионизованной воды. Затем при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (BIOSAN MS 3000, Польша) растворы хлоридов кальция и эрбия прикапывались к раствору фторида Маточные растворы образовавшимися аммония. c нанокристаллическими частицами продолжали перемешивать в течение 60 минут при температуре 80° С. По истечению указанного времени частицы центрифугировали с использованием центрифуги (Hettich EBA 21, Германия) при частоте 2000 об/мин. Затем частицы многократно промывались деионизованной водой. После промывки порошки высушивали в вакуумном шкафу при 100° С в течение 24 часов. Высушенные порошки отжигались в муфельной печи (СНОЛ ПЛ 10/14) при  $600^{\circ}$  С в течение 60 минут.

#### 2.2 Методы исследования морфологии частиц

## Исследование морфологии и контроль размеров наночастиц методами электронной микроскопии

Исследование морфологии И контроль размеров наночастиц, осуществлялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision40 с функцией локального рентгеноспектрального микроанализа (EDX) и методом просвечивающей микроскопии с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI TecnaiOsiris (США) с функцией элементного Стандартная методика подготовки порошковых образцов для исследования методом ПЭМ предполагает диспергацию сухих порошков в гептане с последующей ультразвуковой обработкой. Однако, из-за того, что данные процедуры могут привести к деградации образцов, исследуемые образцы порошков наносились на углеродную сетку в сухом виде, с последующим удалением их излишков. Распределение частиц по размерам получено с использованием программного обеспечиния ImageJ-win64.

#### 2.3 Характеризация методов исследования фазового состава

Регистрация порошковых рентгенограмм наночастиц ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$ , ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  ( $x=0.05,\ 0.1,\ 0.15,\ 0.25,\ 0.5,\ 0.75,\ 1.0$ ), фторида кальция (1-x)CaF<sub>2</sub> x мол.%  $ErF_3$  ( $x=0.05,\ 0.1,\ 0.15,\ 0.20,\ 0.25$ ), диоксидов циркония (1-x)ZrO<sub>2</sub> x мол. %  $Er_2O_3$  и (1-x)ZrO<sub>2</sub> x мол. %  $Yb_2O_3$  ( $x=0.05,\ 0.1,\ 0.15,\ 0.25$ ) осуществлялась на дифрактометре Empyrean производства компании PANalitical B.V. с использованием фильтрованного излучения медного анода ( $CuK_\alpha$ -излучение,  $\lambda=1.5414$  Å) и программируемой щели расходимости на первичном пучке. Регистрация дифрагированного излучения осуществлялась двухкоординатным детектором PIXcel 3D в режиме линейного сканирования. Режим сканирования выбирался так, чтобы интенсивность сильных дифракционных линий составляла не менее 50000 импульсов.

Обработка рентгенограмм проводилась с использованием программного обеспечения HighScore Plus компании Panalytical. Анализ дифрактограмм проводился с использованием базы данных JSPDS PDF 2 1911. Уточнение структуры осуществлялось с использованием метода Ритвельда [50] с аппроксимацией профиля дифракционных максимумов функцией псевдо-Войта.

Дифрактограммы порошков твердых растворов  $La_{1-x}Re_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$   $Bi_{1-x}Re_xGeSbO_6$  ( $x=0.05,\,0.1,\,0.15,\,0.25,\,0.5$ ) регистрировались на дифрактометре Bruker D8 Advance (СиК $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр и детектор LYNXEYE). Дифракционные данные собирались в диапазоне углов  $2\theta$  от  $15^\circ$  до  $55^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ , время накопления составляло 0.3 с/шаг. Параметры решетки рассчитывали с помощью программы Topas R (Bruker AXS, Германия).

Из результатов РФА с использованием формулы Шеррера (2.1) [51]

$$\beta = \frac{C\lambda}{A\cos\Theta},\tag{2.1}$$

где  $\beta$  — полуширина линии,  $\Lambda$  — размер ОКР,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\Theta$  — Брэгговский угол, C = 0.94 — константа

оценивались значения средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), которые в случае хорошо закристаллизованных и неагрегированных образцов близки к среднему размеру частиц.

#### 2.4 Описание методов определения температуры нагрева частиц

Согласно методике, описанной в работе [52], интенсивность теплового излучения может быть описана формулой Планка:

$$I = \varepsilon C_1 \lambda^{-5} / [\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1]$$
 (2.2)

 $\Gamma$ де  $C_1 = 37418 \text{ Bt} \cdot \text{мкм}^4 / \text{см}^2$ ,  $C_2 = 14388 \text{ мкм} \cdot \text{К}$ 

Для области Вина  $C_2/\lambda T >> 1$ , а формула 2.2 принимает вид

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\epsilon C_1) = -C_2/(\lambda T)$$
(2.3)

В случае «серого» тела, у которого коэффициент серости не зависит от длины волны, зависимость 2.3 является линейной. Цветовая температура определяется, как величина обратная тангенсу угла наклона данной зависимости. Важным условием является выбор участка, на котором определяется тангенс угла наклона. Он должен быть удален как от коротковолнового, так и от длинноволнового края чувствительности приемника излучения.

Для оценки яркостной температуры в настоящей работе использовался пирометр ВИМП-015м, с областью измерения температуры в интервале от  $400~\rm{do}~4000^{\circ}$  С.

### 2.5 Описание методов исследования спектрально-люминесцентных характеристик

Регистрация спектров отражения порошков наночастиц осуществлялась с помощью спектрофотометра Lambda 950 с приставкой интегрирующей сферы (PerkinElmer, США). Рабочий спектральный диапазон интегрирующей сферы соответствует 200 – 2500 нм. В качестве источников излучения использовались дейтериевая лампа (200 – 320 нм) и галогенная лампа накаливания (320 – 2500 нм). Разрешение спектрофотометра составляет 0.05 нм в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и 0.20 нм в ближнем ИК-диапазоне. В качестве детектора для области спектра (200 – 800 нм) использовался фотоумножитель, а для диапазона (860 – 2500 нм) термостатированный PbS – детектор.

Спектры возбуждения регистрировались спектрофлуорофотометром Shimadzu RF-5301 PC с ксеноновой лампой (150 Вт) в качестве источника возбуждения.

Пробоподготовка образцов для регистрации спектров диффузного отражения и спектров возбуждения заключалась в следующем. На предметных стеках подготавливалась разметка, соответствующая окну интегрирующей сферы, после чего область на которую падает излучение выделялась двухсторонним скотчем на поролоновой основе. В данную область плотно набивали порошок частиц, после чего сверху закрывали кварцевой пластинкой. Фотографии получившихся кювет показаны на рисунке 2.5.1.



Рисунок 2.5.1 – Фотографии кювет с порошками диэлектрических частиц

Спектры отражения были обработаны по методике, описанной в [53] с использованием функции Кубелка Мунка:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{S}$$
 (2.4)

где k - коэффициент поглощения, S - коэффициент рассеяния,  $R_{\infty}$  - абсолютное диффузное отражение (значение  $R_{\infty}$  определяется по спектру отражения MgO).

ИК Фурье спектры наночастиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$ , подвергнутые отжигу при различных температурах, были получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Люмэкс, Россия).

ИК спектров регистрации наночастиц была выполнена стандартной методике Равные пробоподготовка ПО [54]. навески исследуемого вещества (100 мг), смешивались с навесками измельчённого бромида калия которые подвергались последующей прессовке с помощью гидравлического пресса (мощность 15 - 25 тонн) для получения плоской «таблетки» диаметром 13 мм и толщиной 1 мм.

Спектры люминесценции и возникающего при определенных условиях возбуждения широкополосного «белого» излучения наночастиц, легированных РЗ-ионами, регистрировались с использованием автоматизированной установки на базе монохроматора МДР – 23 (ЛОМО, СССР). Блок-схема установки представлена на рисунке 2.5.2 [55].

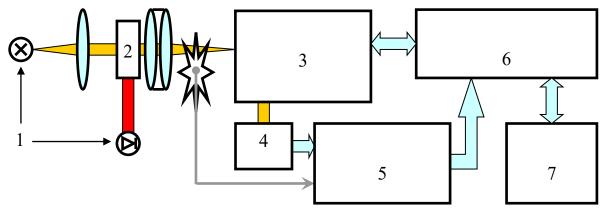


Рисунок 2.5.2 – Блок-схема установки для регистрации спектров излучения наночастиц, легированных РЗ-ионами [55]

Установка включает в себя: источник излучения (1), держатель исследуемого образца (2), монохроматор МДР – 23 (3), детектор (4), синхронный усилитель SR – 810 (5; Stanford Research Systems, США), блок управления (6), персональный компьютер (7) [55]. Разрешение монохроматора МДР-23 составляло 0.04 нм для диапазона длин волн 350 – 1000 нм (при ширине щели 0.007 мм) и 0.1 нм для диапазона 700 – 2000 нм [56].

Для возбуждения  $Er^{3+}$ - содержащих наночастиц использовался волоконный лазер Er-6.0 с  $\lambda_{Bo36.}=1550$  нм. Возбуждение осуществлялось на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Для исследования спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц, легированных ионами  $Yb^{3+}$ , использовался полупроводниковый лазерный диод с  $\lambda_{Bo36.}=980$  нм. Возбуждение осуществлялось на уровень  $^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$ . Для исследования спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц, содержащих ионы  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , использовался лазер MBL-N-457-1W с  $\lambda_{Bo36.}=457$  нм. Возбуждение

осуществлялось на энергетический уровень  ${}^{3}P_{2}$  ионов  $Pr^{3+}$  и энергетический уровень  ${}^{4}I_{15/2}$  ионов  $Dy^{3+}$ , соответственно.

Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью линзы. Мощность лазерного излучения после его прохождения через фокусирующую линзу контролировалась с помощью измерителя мощности Thorlabs pm100d (USA). Для определения диаметра лазерного пучка после прохождения фокусирующей линзы был использован метод сканирования пучка прямолинейным краем полуплоскости, который получил название «метод сканирующего ножа» [57, 58].

В качестве приемника излучения в спектральном диапазоне 380-900 нм использовался фотоумножитель  $\Phi \Im Y - 79$  с сурьмяно-натриево-калиевоцезиевым катодом. В качестве приемника излучения в ИК-области использовался германиевый фотодиод  $\Phi \not = 7\Gamma$  (область спектральной чувствительности 800-1700 нм), а также фотоумножитель  $\Phi \Im Y - 83$  с серебряно-кислородно-цезиевым катодом (область спектральной чувствительности 400-1200 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре. Спектры люминесценции зарегистрированы с точностью до 10%.

Для учета спектральной чувствительности установки применялся стандартный метод калибровки с помощью эталонного источника [55, 59]. В качестве эталонного источника сплошного спектра использовалась лампа с вольфрамовым телом накала Thorlabs SLS201L с цветовой температурой 2796 К. Для выбранного спектрального диапазона, согласно справочным данным, строился график зависимости излучательной способности вольфрама от длины волны. Затем с использованием формулы Планка (2.5) был получен спектр излучения абсолютно черного тела.

$$\varepsilon = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left( e^{hc/\lambda kT} - 1 \right) \tag{2.5}$$

Эталонная зависимость спектрального распределения энергии калибровочной вольфрамовой лампы при заданной температуре

определялась как произведение данных зависимостей. После этого регистрировался спектр излучения калибровочной лампы в соответствующем диапазоне длин волн и рассчитывался поправочный коэффициент как отношение значений интенсивностей в эталонном спектре к значениям интенсивности в спектре, полученном экспериментально.

Оценка координат цветности осуществлялась после корректировки спектров на спектральную чувствительность установки, по методике, описанной в работе [60]. Точка с полученными координатами цветности наносилась на цветовую диаграмму СІЕ 1931.

Для отсечения возбуждающего лазерного излучения, рассеянного поверхностью образцов, использовались соответствующие оптические фильтры (каталог цветного стекла ГОСТ 9411-91).

Изображения, иллюстрирующие временную динамику люминесцентного и теплового излучения наночастиц, были получены путем извлечения кадров из видео (120 кадров в секунду), зарегистрированные при помощи цифровой 48-мегапиксельной камеры на основе матрицы Quad Bayer Sony IMX582.

# ГЛАВА 3. АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ В ОКСИДНЫХ (YVO<sub>4</sub>, YPO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>) И ФТОРИДНЫХ (CaF<sub>2</sub>) НАНОЧАСТИЦАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Er<sup>3+</sup>

## 3.1 Структура, фазовый состав и спектроскопические характеристики наночастиц $YVO_4$ и $YPO_4$ , легированных ионами $Er^{3+}$

настоящей главе представлены результаты исследований морфологии, размеров, фазового состава, апконверсионной люминесценции и широкополосного «белого» излучения наночастиц ортофосфатов и ортованадатов с различным содержанием ионов Er<sup>3+</sup>. Выбор ионов Er<sup>3+</sup> в качестве ионов-активаторов связан с наличием у них развитой системы энергетических уровней, обеспечивающей как возбуждение излучением с различными длинами волн, так и эффективную передачу энергии между ионами [42-44]. Выше отмечалось, что одной из задач настоящей работы являлось выявление влияния ряда характеристик диэлектрических частиц, легированных **P3** ионами, условия возникновения на широкополосного «белого» излучения. Наночастицы ортованадатов и ортофосфатов, выбранные в качестве объектов исследования, имеют схожие кристаллические структуры, но характеризуются различными значениями ширины запрещенной зоны [61-64], а также различными значениями частоты фононного спектра [65, 66].

На рисунке 3.1.1 представлены изображения ПЭМ нанопорошков  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0-1). Из рисунка видно, что наночастицы ортофосфатов и ортованадатов в значительной степени агломерированы. Форма частиц ортофосфатов  $Y_{0.5}Er_{0.5}PO_4$  близка к сферической, частицы ортованадатов  $ErVO_4$  характеризуются эллипсоидальной формой.

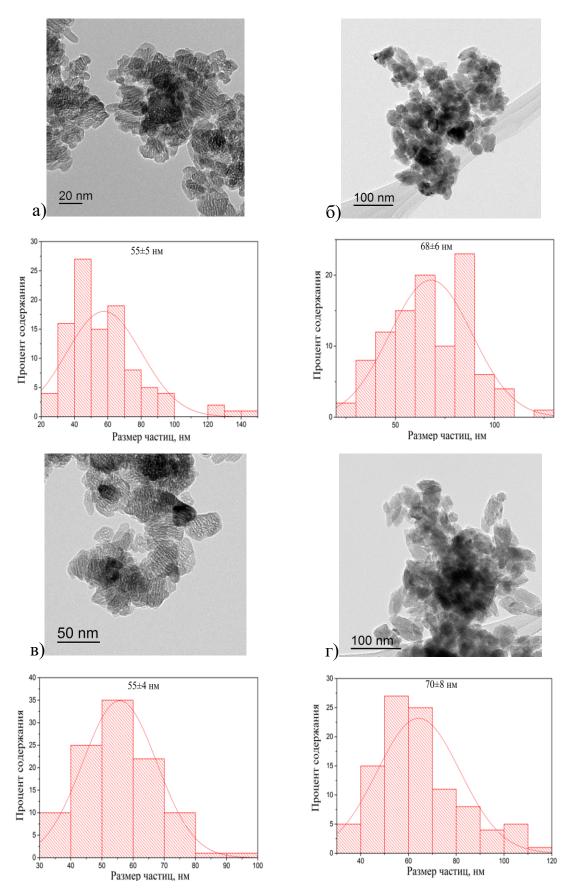


Рисунок 3.1.1 - ПЭМ-изображения и распределения по размерам наноразмерных кристаллических порошков

$$Y_{1-x}Er_xPO_4$$
 а)  $x=0.05;$  в)  $x=1;$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  б)  $x=0.05;$  г)  $x=1$ 

Полученные из изображений ПЭМ распределения частиц по размерам свидетельствуют о том, что средние размеры частиц ортофосфата соответствуют  $55 \pm 5$  нм, а ортованадата  $70 \pm 8$  нм.

Рентгенофазовый анализ нанопорошков  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0-1) и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$ (x=0-1) (рисунок 3.1.2) свидетельствует о том, что все наночастицы ортофосфатов имеют структуру ксенотима (пр. Гр. I4<sub>1</sub>/amd) [67], а все наночастицы ортованадата - структуру циркона (пр. Гр. I4<sub>1</sub>/amd) [68].

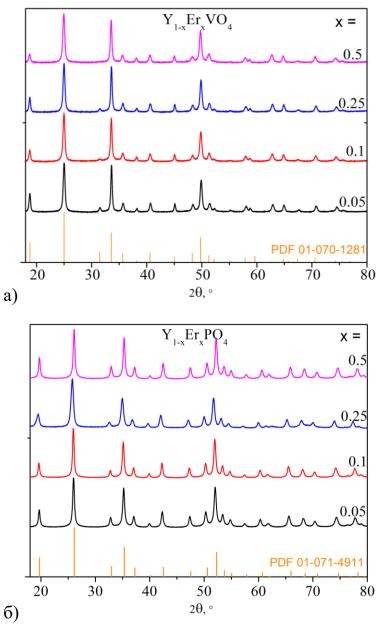


Рисунок 3.1.2 - Рентгенограммы наночастиц а) Ортованадата  $Y_{1-x}Er_xVO_4$ ; б) Ортофосфата  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.05-0.5)

На рисунке 3.1.3 показаны спектральные зависимости  $F(\lambda)$  образцов  $ErPO_4$  и  $ErVO_4$ , полученные из спектров отражения по формуле Кубелка-Мунка (2.5).

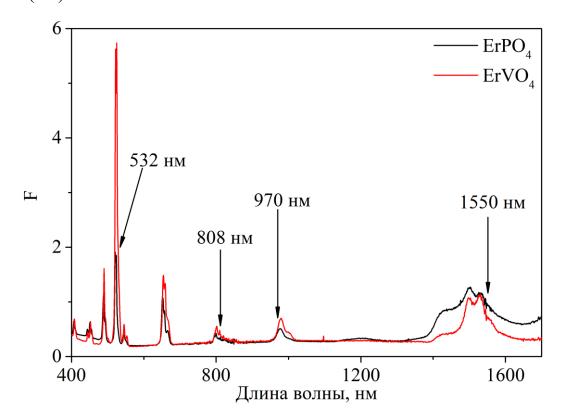


Рисунок 3.1.3 — Спектральные зависимости  $F(\lambda)$  для наночастиц  $ErPO_4$  и  $ErVO_4$ , T=300~K

Из 3.1.3 следует, что положения линий поглощения, соответствующих переходам из основного состояния  $^4I_{15/2}$  на возбужденные мультиплеты ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$ , в наночастицах ортофосфатов и ортованадатов, существенно не различаются и схожи с наблюдаемыми в монокристаллах [69, 70].

На рисунке 3.1.4 а), представлены спектры излучения порошков  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.25) при возбуждении ионов  $Er^{3+}$  на уровень  $^4I_{13/2}$  непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и различными значениями плотности мощности.

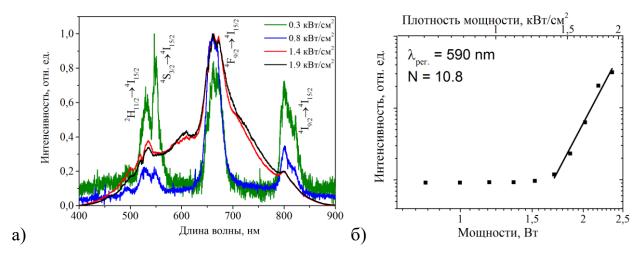


Рисунок 3.1.4 - а) Спектры излучения наноразмерных кристаллических порошков  $Y_{0.75} Er_{0.25} PO_4$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм и различными значениями плотности мощности; б) Зависимости I(P) для широкополосного излучения порошка  $Y_{0.75} Er_{0.25} PO_4$ 

Если при возбуждении на уровень  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  излучением с плотностью мощности  $J = 0.3 \text{ кBt/cm}^2$  относительная интенсивность линии для перехода  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  выше по сравнению с интенсивностями линий для переходов  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , то при возбуждении излучением с J=0.8 $\kappa B \tau / c m^2$  интенсивность линии перехода  $^4 F_{9/2} \, \to \, ^4 I_{15/2}$  выше интенсивности линий для переходов  ${}^2{\rm H}_{11/2}, {}^4{\rm S}_{3/2}, {}^4{\rm I}_{9/2} {\longrightarrow} {}^4{\rm I}_{15/2}.$  Несмотря на то, что детальные исследования механизмов возникновения апконверсионной люминесценции с уровней  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2}$  в настоящей работе не проводились, обнаруженное перераспределение интенсивностей соответствующих линий люминесценции быть обусловлено процессов может как наличием межионного взаимодействия при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения, приводящих к разгрузке данных уровней (например, процесса  $(^4S_{3/2} \rightarrow {}^2F_{3/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}))$ , так и нагревом частиц. О факте нагрева однозначно свидетельствует изменение относительных интенсивностей линий для переходов  ${}^2{
m H}_{11/2} 
ightarrow {}^4{
m I}_{15/2}$  и  ${}^4{
m S}_{3/2} 
ightarrow {}^4{
m I}_{15/2}.$ 

При дальнейшем повышении плотности мощности возбуждающего излучения до 1.4 кВт/см<sup>2</sup> на фоне полос люминесценции наблюдается

интенсивное широкополосное излучение в области 400 – 900 нм. На рисунке 3.1.4 б) представлена зависимость интенсивности данного излучения от мощности возбуждающего излучения I(P) в логарифмических координатах. Значение тангенса угла наклона, определенного из данной зависимости, равно 10.8, что свидетельствует о нелинейности процессов, приводящих к появлению широкополосного излучения.

Для частиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  с высоким содержанием ионов  $Er^{3+}$  (x = 0.5, 0.75, 1) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и J = 0.3 кВт/см<sup>2</sup> люминесценция  $\mathrm{Er}^{3+}$ также апконверсионная ионов характерна обусловленных переходами  ${}^2{\rm H}_{11/2}$ ,  ${}^4{\rm S}_{3/2}$ ,  ${}^4{\rm F}_{9/2}$ ,  ${}^4{\rm I}_{9/2} \rightarrow {}^4{\rm I}_{15/2}$ . При значении  ${\rm J}=0.8$ кВт/см<sup>2</sup> для данных частиц характерно широкополосное излучение. В качестве примера на рисунке 3.1.5 а) представлены спектры излучения образцов ErPO<sub>4</sub>. Из данного рисунка видно, что в ряде спектров наблюдаются провалы в спектральных областях, соответствующих полосам поглощения ионов  $Er^{3+}$ . На рисунке 3.1.5 б), представлена зависимость I(P) в логарифмических координатах широкополосного излучения для наночастиц ErPO<sub>4</sub>. Тангенс угла наклона данной зависимости равен свидетельствует о лавинном характере процессов, ответственных за возникновение широкополосного «белого» излучения [19, 47, 71].

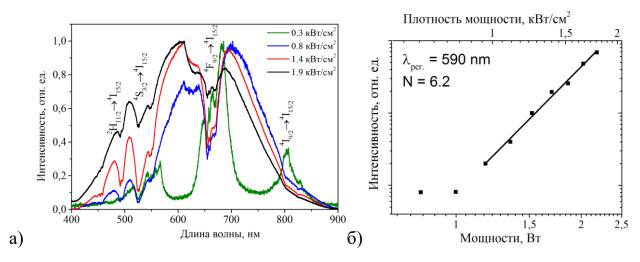


Рисунок 3.1.5 - а) Спектры излучения наноразмерных кристаллических порошков  $ErPO_4$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм и различными значениями плотности мощности; б) Зависимость I(P) для широкополосного излучения порошка  $ErPO_4$ 

Следует соотношение интенсивностей отметить, что апконверсионной люминесценции, обусловленной оптическими переходами с уровней  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2}$  на уровень  ${}^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении на уровень  ${}^{4}I_{13/2}$  излучением с  $J=0.3~{\rm kBT/cm}^2$ , для частиц  ${\rm ErPO_4}$  является аналогичным отношению интенсивностей соответствующих полос для  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$ при плотности возбуждающего наночастиц мощности излучения 0.8 кВт/см<sup>2</sup>. Данный факт, по-видимому, свидетельствует о том, что для наночастиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  при увеличении концентрации ионов  $Er^{3+}$ характерны процессы межионного взаимодействия, аналогичные процессам, характерным для частиц с меньшей концентрацией ионов Er<sup>3+</sup> при их возбуждении излучением с большей плотностью мощности.

При возбуждении наноразмерных кристаллических порошков ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  ( $x=0.25,\ 0.5,\ 0.75,\ 1$ ) лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм также как и для наноразмерных порошков ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  ( $x=0.25,\ 0.5,\ 0.75,\ 1$ ) наблюдалась апконверсионная люминесценция и широкополосное «белое» излучение. Однако при этом был выявлен ряд отличий. На рисунке 3.1.6 представлены спектры излучения,

зарегистрированные для образцов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0.25, 1) при их возбуждении непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}}$  = 1550 нм и различными значениями плотности мощности.

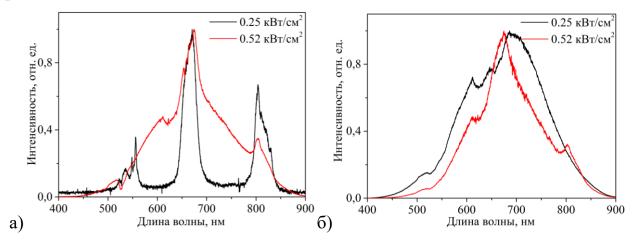


Рисунок 3.1.6 - Спектры излучения наноразмерных кристаллических порошков  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и различными значениями плотности мощности, где а) x=0.25; б) x=1.0

Из рисунка 3.1.6 а) видно, что при возбуждении наноразмерных частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  лазерным излучением с  $\lambda_{BO36} = 1550$  нм и J = 0.3 кВт/см<sup>2</sup> наблюдается апконверсионная люминесценция ионов Er<sup>3+</sup>, обусловленная переходами с уровней  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  на уровень  ${}^4I_{15/2}$  ионов  ${\rm Er}^{3+}$ . При повышении плотности мощности возбуждающего излучения до 0.5 кВт/см<sup>2</sup> для данных образцов характерно широкополосное «белое» излучение. Для образцов ортованадатов с большим содержанием эрбия (x = 0.5, 0.75, 1) широкополосное «белое» излучение наблюдается при значениях J от 0.3 кВт/см<sup>2</sup>. При значениях Ј выше 0.5 кВт/см<sup>2</sup> возникающее широкополосное излучение для всех образцов ортованадатов становится нестабильным из-за спекания частиц в области фокусировки излучения. Таким образом, для возникновения широкополосного излучения в наноразмерных частицах  $Y_1$ .  $_{x}$ Er $_{x}$ VO<sub>4</sub> (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм требуются значения плотности мощности значительно ниже значений, необходимых для появления указанного излучения в образцах ортофосфатов с аналогичным содержанием эрбия.

При возбуждении на уровень  ${}^4\mathrm{I}_{11/2}$  ионов  $\mathrm{Er}^{3^+}$  лазерным излучением с  $\lambda_{\mathrm{возб.}}=970\,$  нм и различными значениями плотности мощности для наноразмерных частиц ортофосфатов  $\mathrm{Y}_{1\text{-x}}\mathrm{Er}_{\mathrm{x}}\mathrm{PO}_{4}$  и ортованадатов  $\mathrm{Y}_{1\text{-x}}\mathrm{Er}_{\mathrm{x}}\mathrm{VO}_{4}$  (x = 0.5, 0.75, 1) так же были выявлены интересные особенности. На рисунке 3.1.7 представлены спектры излучения, зарегистрированные при данном способе возбуждения для образцов  $\mathrm{ErPO}_{4}$  и  $\mathrm{ErVO}_{4}$ .

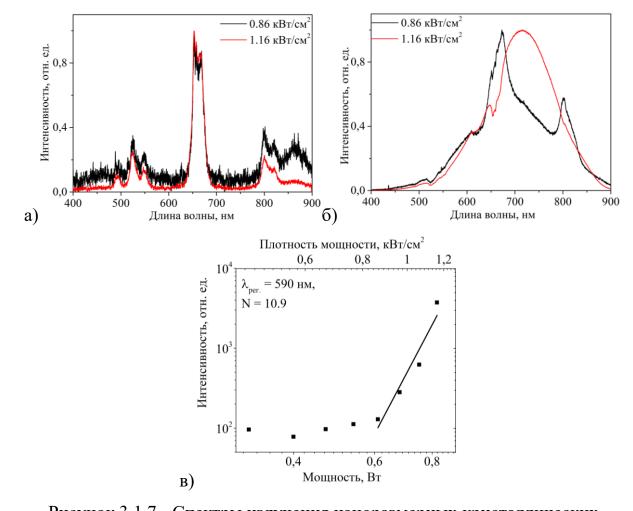


Рисунок 3.1.7 - Спектры излучения наноразмерных кристаллических порошков при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 970$  нм и различными значениями плотности мощности а)  $\text{ErPO}_4$  и б)  $\text{ErVO}_4$  в) Зависимость I(P) в логарифмических координатах для широкополосного «белого» излучения наноразмерных кристаллических порошков  $\text{ErVO}_4$ 

Спектры излучения образцов  $ErPO_4$ , полученные при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{воз6.}=970$  нм и J=0.9 и  $1.2~{\rm kBt/cm}^2$ , показаные на рисунке 3.1.7 а), представляют собой спектры апконверсионной

люминесценции ионов  $Er^{3+}$ , обусловленной переходами  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . В то же время при аналогичных условиях возбуждения в образцах  $ErVO_4$  возникает широкополосное излучение (рисунок 3.1.7 б)). Зависимость I(P) в логарифмических координатах для широкополосного «белого» излучения частиц  $ErVO_4$  приведена на вставке к рисунку 3.1.7 б). Значение тангенса угла наклона, определенного из данной зависимости равно 10.9, что свидетельствует о нелинейности процессов, приводящих к взаимодействию широкополосного излучения. При возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 970 нм частиц  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  с x=0.75 также наблюдалось широкополосное излучение. Для образцов ортованадатов с x=0.5, 0.25 данное излучение отсутствовало, а зарегистрированные спектры соответствовали спектрам апконверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$ . Для образцов ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.25, 0.5, 0.75) при указанных условиях возбуждения наблюдалась апконверсионная люминесценция ионов  $Er^{3+}$ .

При возбуждении на уровни  $^2H_{11/2}$  и  $^4I_{9/2}$  ионов  $Er^{3+}$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=532$  нм,  $\lambda_{возб.}=808$  нм и различными значениями плотности мощности в наноразмерных частицах  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0.25-1) не выявлено наличия широкополосного излучения. При воздействии на образцы ортофосфатов и ортованадатов, не содержащих в составе ионы  $Er^{3+}$ , лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550,\,970,\,532$  и 808 нм люминесценция и «белое» излучение отсутствовали.

Описанные выше особенности спектрально-люминесцентных характеристик наночастиц Er-содержащих ортофосфатов и ортованадатов аналогичны наблюдаемым для наноразмерных кристаллических содержащих порошков ортофосфатов о которых сообщалось в работах [21, 22]. В первую очередь ЭТО относится К зависимости наличия широкополосного «белого» излучения, возникающего при возбуждении в полосы поглощения РЗ-ионов в указанных соединениях, от концентрации РЗ ионов и плотности мощности возбуждающего излучения. При увеличении содержания ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в наночастицах снижается значение плотности мощности излучения, необходимое для появления «белого» излучения. При этом зависимость интенсивности «белого» излучения от плотности мощности возбуждения во всех случаях является нелинейной.

Следующей общей особенностью является характер динамики разгорания широкополосного изучения. При возбуждении наночастиц  $Y_{1}$  $_{x}$ Er $_{x}$ PO $_{4}$  (x = 0.25 - 1) лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}}$  = 1550 нм и плотностью мощности, достаточной для возникновения широкополосного излучения, в наблюдается свечение, начальный момент после включения лазера характерное для апконверсионной люминесценции ионов Er<sup>3+</sup>. В качестве иллюстрации на рисунке 3.1.8 представлена временная динамика цвета излучения образца ErPO<sub>4</sub>.

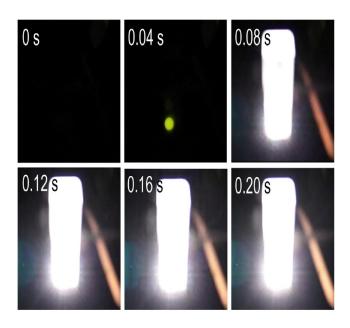


Рисунок 3.1.8 - Временная динамика цвета излучения образца  $ErPO_4$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм и J = 1.9 к $Bt/cm^2$ , цифры указывают время (в секундах) после включения лазера

Из рисунка 3.1.8 видно, что при возбуждении образцов  $ErPO_4$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и J=1.9 к $Bt/cm^2$  широкополосное излучение возникает приблизительно через 0.08 с после включения источника возбуждения. При уменьшении плотности мощности возбуждения до J=0.8 к $Bt/cm^2$  время появления «белого» излучения в этих образцах увеличивается

до 0.20 с. Относительно большое значение времени нарастания широкополосного излучения, его зависимость от плотности мощности возбуждения и наличие пороговой плотности мощности, необходимой для появления «белого» излучения, могут указывать на существование процессов, подобных лавинным [19, 47, 71].

Как неоднократно отмечалось ранее, широкополосное излучение, возникающее В наноразмерных кристаллических порошках  $Y_{0.95(1-)}$  $_{x_1}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ,  $YbPO_4$ ,  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4*0.8H_2O$  и  $YbPO_4*0.8H_2O$  (x = 0.3, 0.5, 0.7, 1) при возбуждении на уровень  ${}^{2}F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$ , является тепловым. Одним из аргументов, свидетельствующих о тепловой природе наблюдаемого излучения, являлось сходство контура его спектра с контуром спектра излучения серого тела, нагретого до заданной температуры. При сравнении спектров широкополосного излучения, зарегистрированных для наночастиц ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) при возбуждении на уровень  ${}^{4}I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , а также наночастиц ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0.75, 1) при возбуждении на уровень  ${}^4I_{11/2}$ ионов  $Er^{3+}$ , со спектром излучения вольфрамовой лампы ( $T_c = 2850 \text{ K}$ ) было так же выявлено сходство формы их контуров. Данный факт иллюстрируется рисунком 3.1.9 а), на котором представлены спектры излучения порошков  $ErPO_4$ ,  $ErVO_4$  и вольфрамовой лампы с  $T_c = 2850$  К. На рисунке 3.1.9 б) представлена диаграмма цветности (СІЕ 1931), на которой обозначены координаты цветности широкополосного излучения для исследуемых наночастиц Ег-содержащих ортофосфатов и ортованадатов, определенные корректировки спектров данного излучения на спектральную чувствительность установки согласно методике [55, 59].

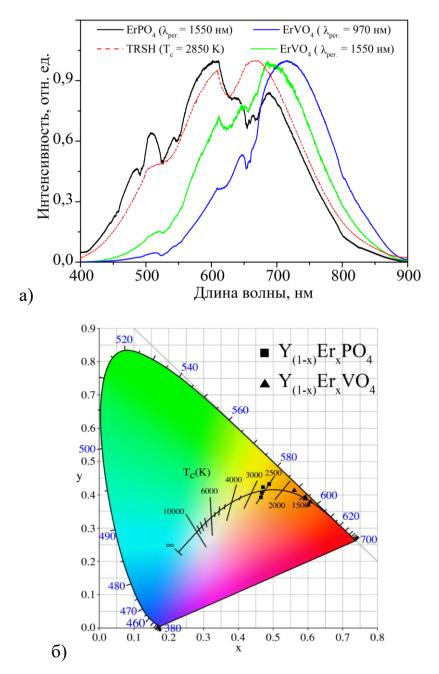


Рисунок 3.1.9 - а) Спектры излучения порошков ErPO<sub>4</sub> ( $\lambda_{возб.} = 1550$  нм), ErVO<sub>4</sub> ( $\lambda_{возб.} = 1550$  нм,  $\lambda_{возб.} = 970$  нм) и вольфрамовой лампы с  $T_c = 2850$  К; б) Цветовые координаты широкополосного излучения, рассчитанные для наночастиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0.25, 0.5, 0.75, 1)

Из рисунка 3.1.9 б) можно видеть, что координаты цветности широкополосного излучения близки к координатам цветности абсолютно черного тела, нагретого до температур 2500 - 2700 К для ортофосфатов и до 1300 - 1800 К для ортованадатов. Значения яркостных температур,

полученные с помощью пирометра, составили порядка  $1700 \pm 15$  К для ортованадата эрбия и  $2300 \pm 85$  К для ортофосфата эрбия.

О значительном нагреве образцов при воздействии на них лазерным излучением также свидетельствует наличие следов плавления как на поверхности наночастиц, так и на дне кварцевой кюветы, в которую образцы. В качестве иллюстрации рисунке 3.1.10 помещались на представлена фотография поверхности нанопорошков ErPO<sub>4</sub> после воздействия на них лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>.



Рисунок 3.1.10 — Фотография поверхности нанопорошков ErPO<sub>4</sub> после воздействия лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и J = 1.9 кВт/см², длина внутренней стороны кюветы составляет 1 см

Таким образом, широкополосное излучение, возникающее в Erсодержащих наночастицах ортофосфатов и ортованадатов при возбуждении лазерным излучением в полосы поглощения ионов  ${\rm Er}^{3+}$ , аналогично по своей излучению, наблюдаемому в Үb-содержащих природе наночастицах ортофосфатов ортофосфатов, И гидратов И является тепловым. Вышеперечисленные сходства особенностей спектрально-люминесцентных характеристик Er- и Yb-содержащих наночастиц также позволяют сделать вывод о том, что механизмы, приводящие к появлению описанных особенностей, тоже являются идентичными.

В работах [21, 22] было показано, что значительную роль в возникновении широкополосного излучения в Үb-содержащих наночастицах ортофосфатов и гидратов ортофосфатов играют кооперативные процессы. При этом кроме процессов взаимодействия РЗ ионов между собой могут происходить процессы взаимодействия данных ионов с дефектами кристаллической решетки. В результате теплового возбуждения осуществляется переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. О наличии кооперативных процессов в соединениях, содержащих высокие концентрации ионов Er<sup>3+</sup>, сообщалось многими авторами, в частности в работе [72]. Кроме того, благодаря развитой системе энергетических уровней и наличию большого числа резонансов между ними, для ионов Er<sup>3+</sup> характерно суммирование энергии фотонов посредством последовательных процессов безызлучательного переноса энергии [33]. Одним из проявлений взаимодействия ионов Er<sup>3+</sup> между собой в исследованных наночастицах является возникновение апконверсионной люминесценции данных ионов, обусловленной переходами с уровней  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2}$  на основной уровень  ${}^4I_{15/2}$ , при возбуждении на уровень  ${}^4I_{13/2}$  или  ${}^4I_{11/2}$ . Данный факт позволяет заключить, что описанные апконверсионные процессы в Егсодержащих наночастицах ортофосфатов и ортованадатов, исследованных в настоящей работе, могут также обеспечивать передачу энергии возбуждения РЗ ионов дефектам кристаллической решетки.

Необходимо отметить, что процессы апконверсии в исследованных наночастицах могут сопровождаться безызлучательной релаксацией с возбужденных уровней данных ионов и способствовать дополнительному повышению температуры образцов. При возбуждении на уровни  ${}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  наночастиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  ( $x=0.25,\ 0.5,\ 0.75,\ 1$ ) будет происходить безызлучательная релаксация с вышележащих уровней, заселенных посредством апконверсионных процессов. При этом нужно учитывать, что величины энергетических зазоров между уровнями  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$ , составляющие около 4000 и 3000 см ${}^{-1}$ , соответственно,

превышают величины колебательных квантов для ортофосфатов (1061 см<sup>-1</sup>) и ортованадатов (891 см-1) [73, 74], что снижает вероятность протекания безызлучательной релаксации между ЭТИМИ состояниями. Вероятность безызлучательной релаксации с уровня  ${}^{4}I_{13/2}$  является еще более низкой, поскольку величина энергетического зазора между уровнем  ${}^4I_{13/2}$  и основным уровнем  $^4I_{15/2}$  ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  составляет  $6500~\mathrm{cm}^{-1}$ , что в несколько раз выше величин колебательных квантов для исследуемых соединений [73, 74]. На основании этого можно заключить, что процессы безызлучательной релаксации при возбуждении на уровни  ${}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  не будут вносить основной вклад в нагрев наночастиц и не могут привести к температуры до величин, наблюдаемых повышению ИХ нашем эксперименте.

Различие особенностей возникновения «белого» излучения наночастиц ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  и ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) при идентичных условиях возбуждения может быть связано с несколькими факторами. Наиболее вероятной причиной данных различий является меньшее значение ширины запрещенной зоны кристаллической матрицы ортованадатов (Eg = 3.4 - 3.8 эB) [62, 64] по сравнению с кристаллической матрицей ортофосфатов (Ед = 8.6 - 9.2 эВ) [61, 63]. Вследствие этого для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости в наночастицах ортованадатов требуется суммарная энергия меньшего числа фотонов, длины волн которых соответствуют длинам волн возбуждающего излучения. Другим фактором, влияющим на особенности возникновения «белого» излучения в наночастицах ортованадатов, может выступать величина поглощения возбуждающего излучения данными частицами. Из спектров отражения (рисунок 3.1.2) можно видеть, что величины интенсивностей линий поглощения, обусловленных переходами  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов  $Er^{3+}$ , для наночастиц  $ErVO_4$  выше аналогичных значений для наночастиц ErPO<sub>4</sub>.

## 3.2 Структура, фазовый состав, свойства апконверсионной люминесценции и особенности широкополосного «белого» излучения $ZrO_2$ -х мол.% $Er_2O_3$ (x=5-25) и $CaF_2$ -х мол.% $ErF_3$ (x=5-25)

Как уже отмечалось выше, одним из критериев выбора соединений для исследования в настоящей диссертационной работе являлось значение ширины их запрещенной зоны. В параграфе 3.1 выявлены особенности наблюдения и характеристики широкополосного «белого» излучения соединений ортованадатов  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  и ортофосфатов  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x = 0.25 - 1) с различными значениями ширины запрещённой зоны. Выбраные для дальнейшего исследования соединения  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 0 - 25) и  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 0 - 25), также характеризуются различной шириной запрещенной зоны, но при этом каждый из них имеет и другие особенности. Соединения типа СаF<sub>2</sub>-ReF<sub>3</sub> относятся к структурному типу флюорита с кубической кристаллической решеткой И являются широкозонными диэлектриками с Eg = 12 эВ [75]. Характерной чертой подобных материалов является склонность к образованию в них кластеров из РЗ-ионов при их концентрациях 0.1 ат.% и выше [76, 77]. При высоких концентрациях РЗионов для данных соединений наблюдается эффект перколяции [78], который заключается во взаимодействии кластеров между собой.

Следует заметить, что в большинстве работ широкополосное «белое» излучение обнаружено при воздействии лазерного излучения на оксидные наноразмерные частицы, легированные РЗ-ионами [18-20]. Результаты подобного исследования для фторидных наноразмерных частиц к настоящему времени нами обнаружены только в одной публикации для соединений LiYbF<sub>4</sub> [24]. Исследования на предмет возникновения в соединениях CaF<sub>2</sub>-х мол.% RF<sub>3</sub> широкополосного излучения ранее не проводились.

Твердые растворы  $ZrO_2$ - $M_2O_3$  (где M = Y, P3-ионы) также являются кубическими и характеризуются Eg = 5.6 эВ [79]. Особенностью данных

соединений является наличие дефектов в структуре (кислородных вакансий), обусловленных гетеровалентным замещением ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Y^{3+}$  или  $Re^{3+}$ . О широкополосном излучении в соединениях  $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3-Tm_2O_3$ (YSZ:Tm,Yb),  $ZrO_2-Yb_2O_3$ И  $Y_{3.93}Yb_{0.07}Zr_3O_{12}$ И перспективах практического применения в фотовольтаике сообщается в работах [65, 80, 81]. Однако физические механизмы, приводящие к возникновению данного излучения в этих соединениях, в данных работах не представлены, за исключением того, что авторы [65, 81] связывают его возникновение с многофононной релаксацией. В соответствии с этим, более глубокое понимание физических процессов, вызывающих описанный феномен в соединениях на основе диоксида циркония, позволит расширить круг его применения, а также будет иметь фундаментальную научную значимость. Поэтому в настоящем параграфе представлены результаты исследования условий возникновения и закономерностей широкополосного «белого» излучения в наночастицах  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  и  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм. Также проведен сравнительный анализ полученных результатов аналогичными результатами для  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0 - 1).

На рисунке 3.2.1 приведены рентгенограммы концентрационных рядов  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 5 - 25) и  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5 - 25). Из рисунка видно, что оба типа наночастиц являются однофазными и соответствуют структурному типу флюорита (класс симметрии Fm3m), за исключением  $ZrO_2$ - х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5, 10), которые имели тетрагональную структуру (класс симметрии P42/nmc) [82].

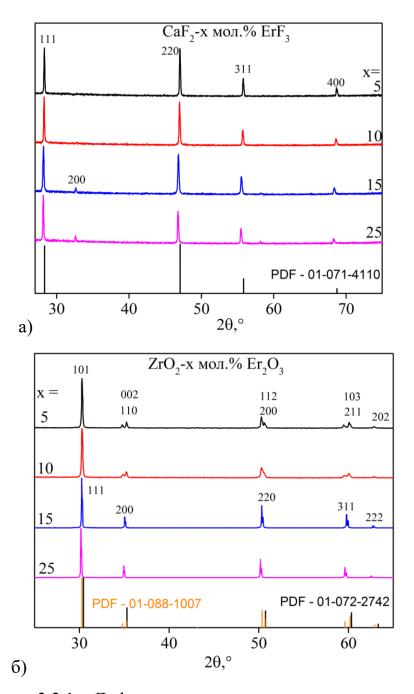


Рисунок 3.2.1 — Дифрактограммы концентрационных рядов а)  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 5 - 25); б)  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x= 5 - 25)

На рисунке 3.2.2 представлены СЭМ-изображения частиц CaF $_2$ -х мол.% ErF $_3$  (x = 5, 10, 15, 25).

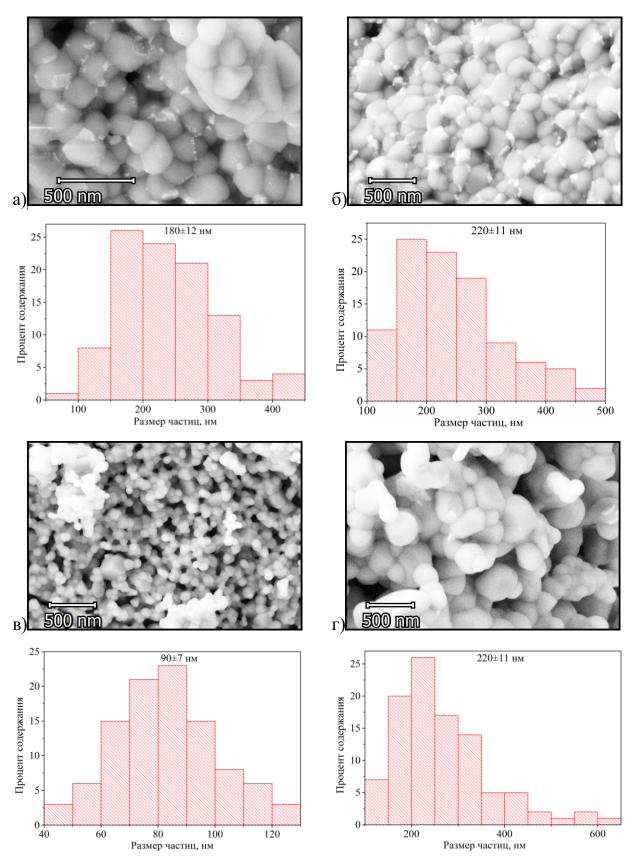


Рисунок 3.2.2 – СЭМ-изображения частиц CaF2-х мол.% ErF3 a) x = 5, б) x = 10, в) x = 15, г) x = 25

Анализ СЭМ-изображений образцов  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 5, 10, 15, 25) показал, что средний размер наночастиц составляет 180 - 220 нм и не зависит от значения x (рисунок 3.2.2) за исключением образца c x = 15, средний размер частиц которого меньше и равен 90 нм. Поскольку при синтезе добавление раствора хлорида по каплям осуществлялось вручную, некоторое отклонение размеров частиц от среднего является нормальным.

На рисунке 3.2.3 показаны СЭМ-изображения частиц ZrO<sub>2</sub>-х мол.%  $\mathrm{Er_2O_3}$  (x = 5, 10, 15, 25).

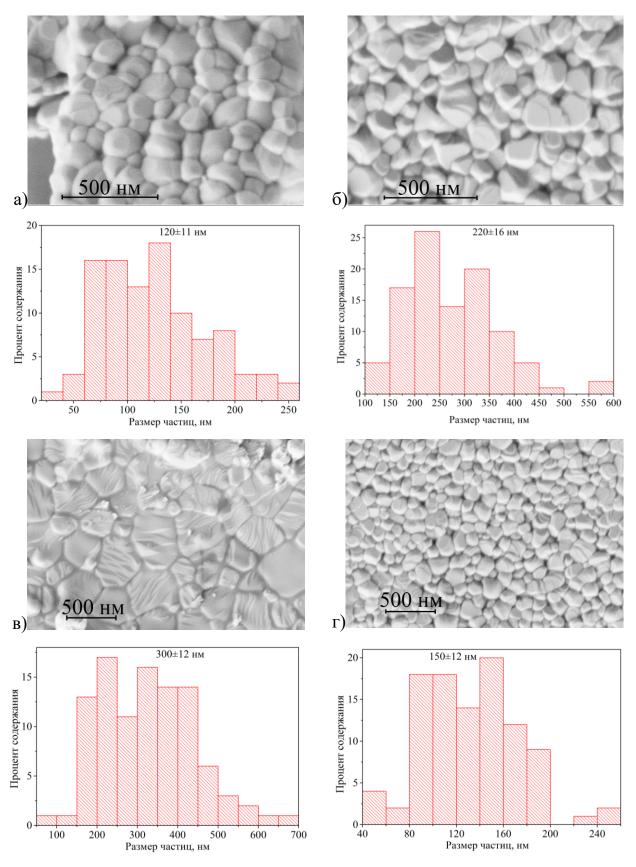


Рисунок 3.2.3 – СЭМ-изображения ZrO<sub>2</sub>-х мол.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a) x = 5, б) x = 10, в) х  $= 15, \, \Gamma) \ x = 25$ 

Из рисунка 3.2.3 видно, что средний размер частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  ( $x=5,\ 10,\ 25$ ) в выбранном интервале концентраций  $Er_2O_3$  практически не изменяется и соответствует диапазону 120-220 нм. Частицы с x=15 обладают большими размерами ( $\sim 300$  нм), что, по-видимому, связано с условиями отжига.

Таким образом, твердые растворы  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  и  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  характеризуются близкими значениями среднего размера частиц.

При возбуждении непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм и  $J = 0.2 \text{ кВт/см}^2$  образцов  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 1 - 25) наблюдалась апконверсионная люминесценция ионов Er<sup>3+</sup>, обусловленная переходами с возбужденных уровней  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2}$  на основное состояние  ${}^{4}I_{15/2}$  этих ионов. Аналогичная люминесценция наблюдалась для образцов с х = 1 - 15 при повышении Ј до 1.9 кВт/см<sup>2</sup> (рисунок 3.2.4). При этом отношение интенсивностей линий люминесценции, соответствующих переходам <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>  $\rightarrow$   $^4I_{15/2},\ ^4S_{3/2}$   $\rightarrow$   $^4I_{15/2}$  (500 - 570 нм) и переходу  $^4F_{9/2}$   $\rightarrow$   $^4I_{15/2}$  (630 - 700 нм), возрастает с увеличением содержания эрбия в образце (x = 1 - 10). При x = 15относительная интенсивность линий в области 500 - 570 нм снижается, а в области 600 - 900 нм на спектре просматривается широкая полоса, не связанная с люминесценцией ионов Er<sup>3+</sup>. Для образца CaF<sub>2</sub>-25 мол.% ErF<sub>3</sub> на  $\mathrm{Er}^{3+}$ фоне люминесценции возникает апконверсионной ионов широкополосное излучение, при этом его относительная интенсивность ниже интенсивности полосы люминесценции, соответствующей переходу  ${}^4F_{9/2} \rightarrow$  $^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Соответствующие спектры излучения образцов  $CaF_{2}$ -х мол.%  ${\rm ErF_3}$  (x = 1 - 25) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{{\rm воз6.}}$  = 1550 нм и  ${\rm J}$  $= 1.9 \text{ кBт/см}^2$  представлены на рисунке 3.2.4. Для большей наглядности спектры представлены без корректировки на спектральную чувствительность установки.

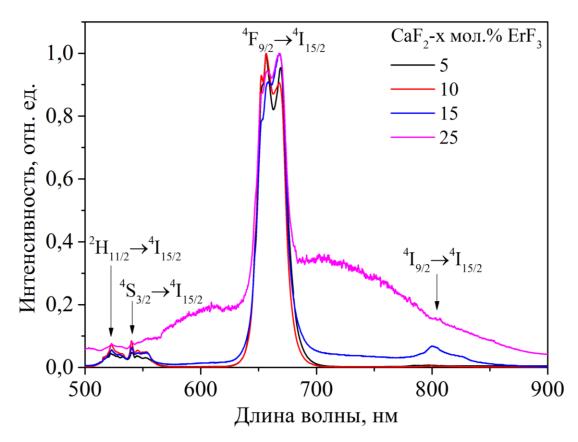


Рисунок 3.2.4 - Спектры излучения CaF<sub>2</sub>-х мол.% ErF<sub>3</sub> (x = 1 - 25),  $\lambda_{\text{возб.}}$  = 1550 нм, J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>

Необходимо отметить, что время разгорания широкополосного излучения в  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  до максимума интенсивности составляет более 9 сек (рисунок 3.2.5), что значительно превышает аналогичную величину (0.2 c) для наночастиц  $ErPO_4$ , приведенную в параграфе 3.1. При этом на начальных этапах после включения источника возбуждения наблюдалось свечение красного цвета, характерное для люминесценции ионов  $Er^{3+}$ , обусловленной переходом  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  [21, 22, 45].

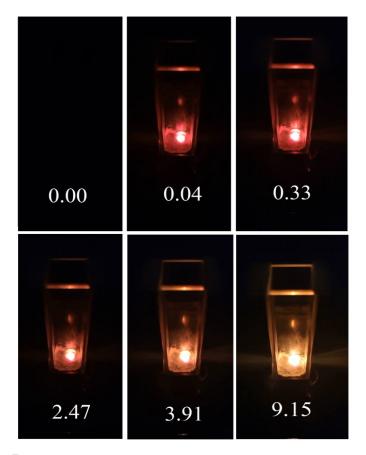


Рисунок 3.2.5 — Временная динамика цвета излучения для образца  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $\lambda_{воз6.} = 1550$  нм, J = 1.9 к $Bt/cm^2$ , цифры на рисунке указывают время (в секундах) после включения лазера

Из спектра широкополосного излучения для образца  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  после его корректировки на спектральную чувствительность установки была оценена цветовая температура данного излучения, согласно методике описанной в параграфе 2.4, которая составила около 1820 К (рисунок 3.2.6). Поскольку в спектре данных частиц присутствует интенсивная полоса апконверсионной люминесценции в области 680 нм, определение яркостной температуры с помощью пирометра не представлялось возможным. Необходимо отметить, что после воздействия лазерным излучением с J=1.9 кВт/см² на поверхности образца  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  наблюдались участки со следами плавления (вставка на рисунке 3.2.6), что свидетельствует о локальном нагревании частиц  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  до температуры плавления

(1691 К [83]). В образцах  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x = 1 - 15) после аналогичного воздействия следов плавления не обнаружено.

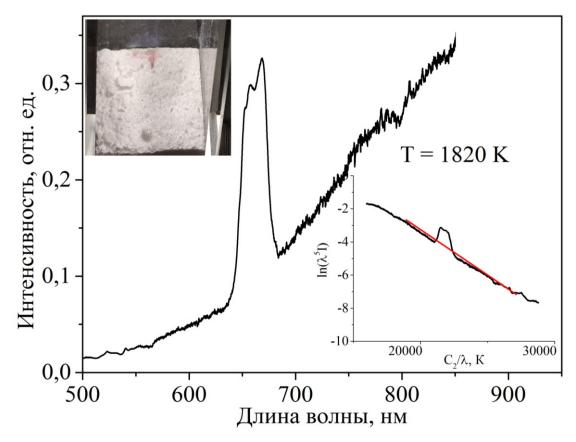


Рисунок 3.2.6 – Спектр CaF<sub>2</sub>-25 мол.% ErF<sub>3</sub>,  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм, J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup> с учетом спектральной чувствительности установки, на вставке представлена зависимость (ln( $\lambda^5$ I) от C<sub>2</sub>/ $\lambda$ , по которой определялась цветовая температура

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25) выявило ряд их отличий от аналогичных характеристик  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=1-25) при идентичных условиях возбуждения. На рисунке 3.2.7 представлены спектры излучения  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25), зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и J=0.9 к $Bt/cm^2$ .

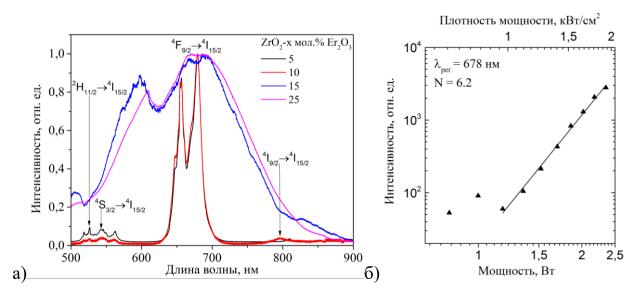


Рисунок 3.2.7 – а) Спектры излучения наночастиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x = 5, 10, 15, 25),  $\lambda_{BO36} = 1550$  нм, J = 0.9 к $Bt/cm^2$ ;

б) Зависимость интенсивности широкополосного излучения от мощности возбуждения для частиц  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$ 

Как следует из рисунка 3.2.7 а) при указанной плотности мощности возбуждающего излучения для образцов с x=5, 10 наблюдается апконверсионная люминесценция ионов  $Er^{3+}$ , а для образцов с x=15, 25 - интенсивное широкополосное излучение. Провал в области 600 - 650 нм спектров излучения  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=15,25) связан с особенностями регистрирующей системы, а провалы в диапазонах 500 - 550, 650 - 700 и 780 - 820 нм обусловлены перепоглощением излучения ионами  $Er^{3+}$ . При повышении J до 1.1 кВт/см $^2$  широкополосное излучение регистрируется уже во всех образцах  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5,10,15,25). Зависимость I(P) для всех образцов является нелинейной. При этом тангенс угла ее наклона на линейном участке в логарифмических координатах равен 6.2. Данные значения являлись близкими с аналогичными значениями для исследованных порошков  $ErPO_4$ . В качестве иллюстрации на рисунке 3.2.7 б) зависимость I(P) в логарифмических координатах представлена для образца  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$ .

Характер разгорания широкополосного «белого» излучения в соединениях  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  ( $x=5,\ 10,\ 15,\ 25$ ) также аналогичен тому, который наблюдался в нанопорошках  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0.05}PO_4$ ,  $Y_{0.95(1-x)}Yb_{0.95x}Er_{0$ 

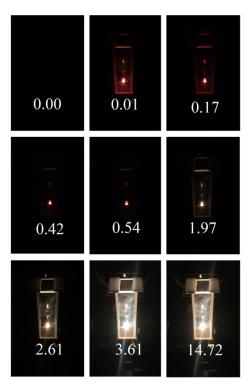


Рисунок 3.2.8 - Временная динамика цвета излучения для образца  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$ ,  $\lambda_{возб.}=1550$  нм, J=1.1 к $Bt/cm^2$ , цифры указывают время (в секундах) после включения лазера

Как видно из рисунка 3.2.8, в начальный момент после включения источника возбуждения с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и J=1.1 кВт/см $^2$  в наноразмерных кристаллических порошках  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$  наблюдается апконверсионная люминесценция ионов  $Er^{3+}$ . Широкополосное излучение в данных соединениях появляется спустя 0.23 с после включения источника возбуждения, а максимума интенсивности достигает через 3.6 с, что почти в три раза быстрее, чем в  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ .

После корректировки спектров широкополосного излучения концентрационного ряда  $ZrO_2$ -х мол.% $Er_2O_3$  (x=5,10,15,25) для J, равных  $0.9,\ 1.1,\ 1.9\$  к $Br/cm^2$ , были оценены цветовые температуры данного излучения, которые соответствовали диапазону 2200 -  $2720\$ K. На рисунке 3.2.9 представлен спектр частиц  $ZrO_2$ -15 мол.% $Er_2O_3$  с учетом спектральной чувствительности установки, а также зависимость, из которой была оценена цветовая температура частиц. Значения цветовой температуры, полученные для частиц  $ZrO_2$ -х мол.% $Er_2O_3$  (x=5,10,15,25), согласуются с яркостными температурами, определёнными с помощью пирометра и соответствующими интервалу 2200 -  $2770 \pm 85\$ K.

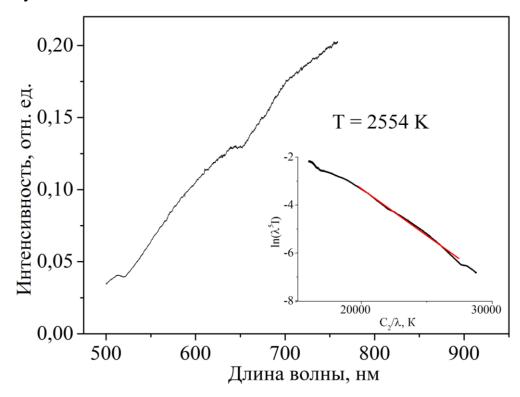


Рисунок 3.2.9 - Спектр  $ZrO_2$ -15 мол.% $Er_2O_3$ ,  $\lambda_{возб.}=1550$  нм, J=1.1 к $Bt/cm^2$  с учетом спектральной чувствительности установки, на вставке представлена зависимость  $ln(\lambda^5 I)$  от  $C_2/\lambda$ 

На рисунке 3.2.10 представлены спектры излучения  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $ZrO_2$ -15 мол.%  $Er_2O_3$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$  и  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  а также спектр излучения вольфрамовой лампы ТРШ-2850, без учета корректировки на спектральную чувствительность установки.

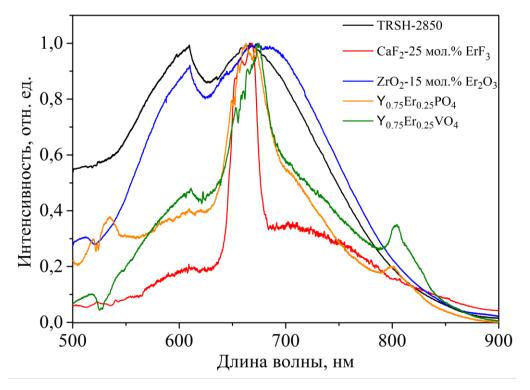


Рисунок 3.2.10 – Спектры излучения образцов:

 $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  ( $J=1.9~\kappa B_T/cm^2$ ),  $ZrO_2$ -15 мол.%  $Er_2O_3$  ( $J=0.9~\kappa B_T/cm^2$ ),  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$  ( $J=1.4~\kappa B_T/cm^2$ ),  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  ( $J=0.5~\kappa B_T/cm^2$ ) ( $\lambda_{возб.}=1550~\mu M$ ) и вольфрамовой лампы TPIII-2850

Анализ характеристик широкополосного «белого» излучения для частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  (x=5 - 25) и  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=5 - 25), исследованных в настоящем параграфе, а также частиц  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.25 - 1), позволяет сделать вывод о применимости предложенного ранее механизма появления данного излучения и для данных частиц. Схема процессов, приводящих к появлению теплового излучения в наночастицах  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.25 - 1),  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  и  $CaF_2$ -х мол.%  $ErF_3$  (x=5 - 25) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{воз6}$ . = 1550 нм, показана на рисунке 3.2.11.

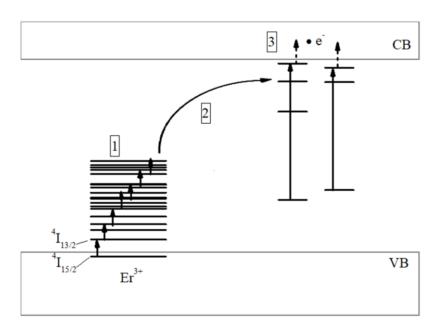


Рисунок 3.2.11 — Схема процессов, приводящих к возникновению теплового излучения в наноразмерных кристаллах  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  и  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (х = 0.25 - 1),  $ZrO_2$ -х мол.% $Er_2O_3$  и  $CaF_2$ -х мол.% $ErF_3$  (х = 5 - 25) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм

Далее представлены результаты сравнительного анализа условий возникновения и характеристик широкополосного излучения в  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $ZrO_2$ -25 мол.% $Er_2O_3$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  от некоторых физических характеристик и геометрических факторов данных наночастиц.

Так как широкополосное «белое» излучение наблюдается при возбуждении лазерным излучением определенной интенсивности диэлектрических частиц, легированных РЗ-ионами, в полосы поглощения этих ионов, то условия его возникновения могут зависеть от коэффициентов поглощения и рассеяния излучения на данной длине волны. Однако как показывают оценочные исследования методом диффузной оптической спектроскопии, кардинальных отличий в спектрах поглощения образцов  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $ZrO_2$ -25 мол.% $Er_2O_3$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  на длине волны возбуждения, равной 1550 нм, не выявлено. В качестве подтверждения на рисунке 3.2.12 представлены спектры диффузного

отражения указанных наночастиц, преобразованные с использованием формулы Кубелка-Мунка (2.5).

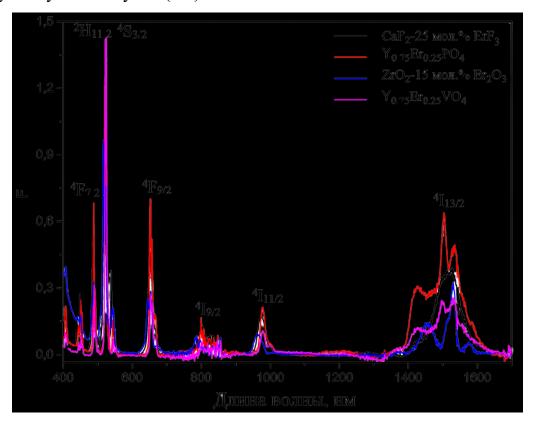


Рисунок 3.2.12 - Спектры диффузного отражения частиц  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $ZrO_2$ -25 мол.% $Er_2O_3$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$ ,  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$ 

Следующей особенностью наночастиц, которая может влиять на их спектрально-люминесцентные свойства, является высокое отношение поверхности к объему [84]. Данная особенность приводит к увеличению доли приповерхностных РЗ-ионов с окружением, отличным от окружения ионов, находящихся внутри частицы. Однако для исследованного нами диапазона размеров частиц подобное влияние будет незначительным [85]. Как отмечалось выше, средние размеры частиц  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$  составляют  $180 - 200 \pm 16$  нм,  $ZrO_2$ -25 мол.% $Er_2O_3$  -  $120 - 220 \pm 12$  нм, а размеры частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$  и  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  соответствуют  $55 \pm 5$  и  $70 \pm 8$  нм.

Ширина запрещённой зоны влияет на количество переходов, которое должен испытать электрон, чтобы попасть в зону проводимости. Для того чтобы оказаться на энергетическом уровне с высокой энергией,

соответствующему энергетическому уровню дефекта структуры, электрону потребуется преодолеть большее число переходов, чем в матрице, величина запрещенной зоны которой меньше. Для наглядности в таблице 1 приведены значения ширины запрещенной зоны материалов (Eg), пороговой плотности мощности возбуждающего излучения (J), а также цветовых температур (Тцв) и температур плавления (Тпл). Кроме того, в таблице представлены значения максимальной частоты фононов v.

Таблица 1 Параметры широкополосного излучения в различных исследуемых матрицах

Материал	Eg, 3B	J, кВт/см <sup>2</sup>	Тцв, К	Т пл, К	ν, cm <sup>-1</sup>
CaF <sub>2</sub> 25 мол.% ErF <sub>3</sub>	12 [75]	1.9	1800	1691 [79]	443 [92]
					484 (наст. раб.)
Y <sub>0.75</sub> Er <sub>0.25</sub> PO <sub>4</sub>	8.6 - 9.2 [76, 78]	1.4	2400	2173 [90]	1061 [65]
					1053 [23]
ZrO <sub>2</sub> 25 мол.% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6 - 4.7 [86, 87],	0.9	2500	2973 [91]	625 [85]
	5.49 - 5.8 [88, 89]				636 (наст. раб.)
Y <sub>0.75</sub> Er <sub>0.25</sub> VO <sub>4</sub>	3.4 - 3.8 [21, 33]	0.5	1800	2083 [83]	891 [84]
					893 (наст. раб.)

Из таблицы видно, что наименьшее значение J соответствует  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  с наиболее узкой запрещенной зоной. Как отмечалось в параграфе 3.1, при дальнейшем повышении J возникающее в данных материалах широкополосное излучение становилось нестабильным. Данный факт, по-видимому, связан со спеканием частиц в результате значительного нагревания в области возникновения широкополосного излучения. При увеличении Eg материала значение I также возрастает.

При возбуждении соединений с РЗ-ионами наряду с люминесценцией данных ионов могут протекать также процессы безызлучательной релаксации, которые будут приводить к дополнительному нагреву образцов. Некоторые авторы [45, 47] связывают возникновение теплового «белого» излучения именно с данными процессами. В случае, рассмотренных в

настоящей работе эрбий-содержащих наночастиц при возбуждении на уровень  ${}^{4}I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  вероятность безызлучательной релаксации с этого уровня в основное состояние  ${}^{4}I_{15/2}$  близка к нулю, поскольку энергетический зазор между этими уровнями (6500 см<sup>-1</sup>) в несколько раз превышает величину колебательного кванта  $\nu$  (Таблица 1). Возбуждение на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов Er<sup>3+</sup> также приводит к заселению вышележащих уровней, вероятность безызлучательной релаксации с которых отлична от нуля. В параграфе 3.1 описано прямое возбуждение на один из подобных уровней ( ${}^{2}\mathrm{H}_{11/2}$ ), но широкополосного излучения при этом не наблюдалось. Это позволило заключить, что безызлучательная релаксация не играет основной роли в его появлении. Если бы безызлучательная релаксация с возбужденных уровней РЗ-ионов играла значительную роль в повышении температуры образцов, то тепловое излучение наиболее сильно проявлялось бы для соединений с большой величиной у и было бы менее выражено для материалов с малыми у. Однако как следует из таблицы 1, несмотря на то, что значения  $\nu$  для  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$  и  $Y_{0.75}Er_{0.25}PO_4$  отличаются в два раза, цветовые температуры «белого» излучения в этих соединениях являются близкими. По-видимому, более важным фактором, влияющим условия на возникновения широкополосного излучения в нанопорошках ZrO<sub>2</sub>-х мол.% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, является наличие в них дефектов кристаллической структуры, которые связаны с присутствием кислородных вакансий.

Влияние дефектов на условия возникновения теплового излучения отчетливо прослеживается при анализе его особенностей в наночастицах  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$ . Из рисунка 3.2.8 видно, что «белое» излучение в  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$  обладает наибольшей относительной интенсивностью, а в  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $Y_{1-x}Er_xPO_4$ ,  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0.25) оно имеет фоновый характер. Кроме того, рассматриваемое излучение возникало в  $ZrO_2$ -х мол.%  $Er_2O_3$  даже при низких значениях x=5, 10, чего не наблюдалось для других образцов в имеющемся диапазоне J. Как отмечалось в начале данного параграфа, гетеровалентное замещение ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Er^{3+}$  приводит к

возникновению в  $ZrO_2$ - $M_2O_3$  кислородных вакансий, дефектов структуры, для которых характерны энергетические уровни вблизи зоны проводимости [79]. Согласно исследованиям, энергия уровней кислородных вакансий составляет 2.5 - 2.6 эВ (19600 - 20300 cm $^{-1}$ ), 3.1 - 3.8 эВ ( $\sim 25800$  - 29700 cm $^{-1}$ ) и 4 - 5 эВ ( $\sim 31200$  - 39000 cm $^{-1}$ ) [79, 92]. Наличие значительного количества подобных дефектов в  $ZrO_2$ -25 мол.%  $Er_2O_3$  и их взаимодействие с возбужденными на высокие энергетические уровни ионами  $Er^{3+}$  будет в большей степени способствовать возникновению электронов в зоне проводимости.

Необходимо отметить, что важную роль в заселении верхних энергетических уровней ионов Er<sup>3+</sup> играет наличие резонансов в системе уровней, а также вероятность взаимодействия ионов друг с другом. Данная вероятность возрастает при уменьшении расстояния между ионами и при повышении их концентрации. Кроме того, с увеличением плотности мощности возбуждающего излучения процессы взаимодействия будут протекать более интенсивно. Об эффективном взаимодействии ионов Er<sup>3+</sup> во всех образцах, исследованных в настоящей работе, свидетельствует наличие в них апконверсионной люминесценции данных ионов. Также для всех исследованных образцов наблюдается явная зависимость наличия «белого» излучения от содержания РЗ-ионов. Это связано с тем, что при малых концентрациях данных ионов процессы взаимодействия между ними и с дефектами недостаточно интенсивны для заброса значительного количества электронов в зону проводимости. В соединениях CaF<sub>2</sub>-х мол.% ErF<sub>3</sub> более описанное взаимодействие будет эффективным вследствие кластеризации РЗ-ионов [76, 77]. Тем не менее, как показывают представленные выше результаты, процесс возникновения «белого» излучения в данных соединениях менее выражен по сравнению с другими составами. Данный факт является дополнительным подтверждением того, что величина Ед является значимым фактором.

## 3.3 Особенности возникновения широкополосного «белого» излучения диэлектрических частицах $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$ с различными средними размерами

В настоящем параграфе представлены результаты исследований, направленных на выявление влияния среднего размера частиц  $Y_{0.75} Er_{0.25} VO_4$  на условия возникновения и характеристики широкополосного «белого» излучения при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм.

Рентгенофазовый анализ наночастиц до и после термообработки в воздушной атмосфере при 200°, 400°, 800° и 1100° С подтвердил, что все синтезированные образцы наночастиц YVO<sub>4</sub>:Ег являются однофазными и соответствуют структурному типу циркона (пространственная группа I4<sub>1</sub>/amd). В качестве иллюстрации на рисунке 3.3.1 представлены рентгенограммы данных наночастиц, а также рентгенограмма YVO<sub>4</sub> №. 01-070-1281 из базы данных ICDD.

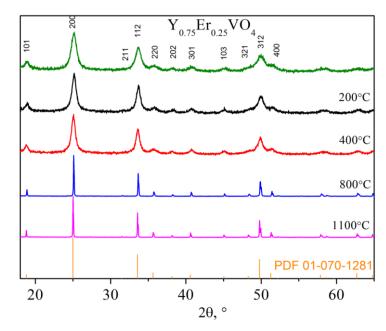


Рисунок 3.3.1 - Диаграммы РФА наночастиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  до и после термообработки на воздухе при температурах 200°, 400°, 800° и 1100° С в течении 1 часа, а также дифрактограмма  $YVO_4$  №. 01-070-1281 из базы данных ICDD

Наночастицы  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  без термообработки характеризуются средним размером  $43 \pm 7$  нм. Соответствующие изображения ПЭМ и полученное из них распределение по размерам представлены на рисунке 3.3.2 а), б). Среднее значение концентрации ионов  $Er^{3+}$ , определенное методом EDX, в частицах  $YVO_4$ :Ег составило 28.5 ат.%. Карты распределения химических элементов, полученные с использованием EDX свидетельствуют о том, что ионы  $Er^{3+}$  распределены в частицах достаточно однородно (рисунок 3.3.2 в)).

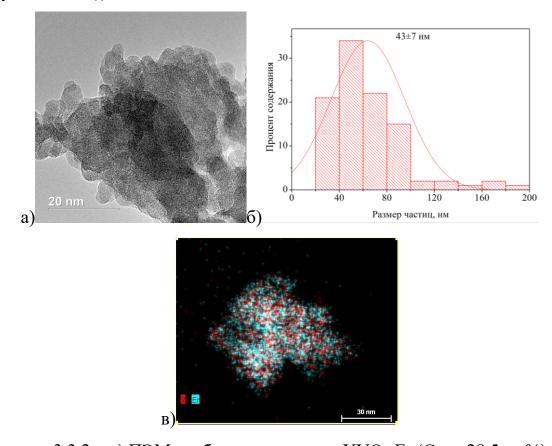


Рисунок 3.3.2 - a) ПЭМ изображения частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ at.}\%$ ) без термической обработки; б) Наспределение по размерам частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ at.}\%$ ); в) Распределение ионов иттрия и эрбия в частицах YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ at.}\%$ ) без термической обработки

На рисунке 3.3.3 показаны изображения ПЭМ наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ at.}\%$ ), подвергнутых термообработке, а также полученные на их основе распределения по размерам частиц. Из распределений по размерам

частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки при 200° C (рисунок 3.3.3 а)) и 400° C (рисунок 3.3.3 б)) видно, что их средний размер соответствует 45 ± 6 нм. Также стоит отметить, что частицы, подвергнутые отжигу при данных температурах, сильно агломерированы. После термообработки на воздухе при 800° C (рисунок 3.3.3 в)) средний размер частиц увеличивается и составляет 320 ± 11 нм. При повышении температуры отжига до 1100° C (рисунок 3.3.3 г)) средний размер частиц возрастает до 520 ± 10 нм.

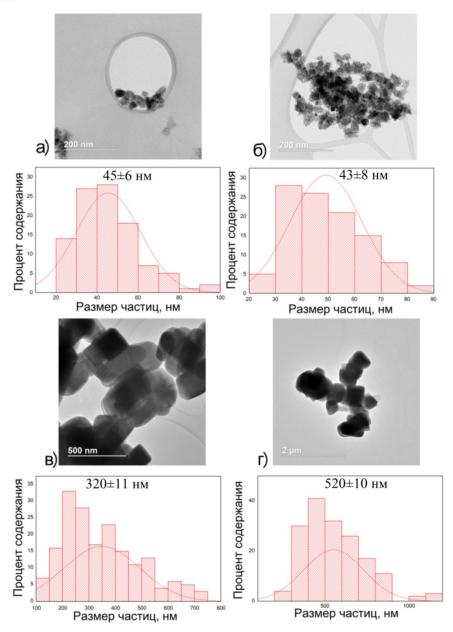


Рисунок 3.3.3 - Изображения ПЭМ частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) отожжённых при температурах а) 200° C, б) 400° C, в) 800° C, г) 1100° C

Фотографии порошков YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%) после различных режимов термообработки и спектральные зависимости отношения коэффициента поглощения k к коэффициенту рассеяния S (F = k/S), полученные по формуле Кубелка-Мунка (2.5), приведены на рисунке 3.3.4.

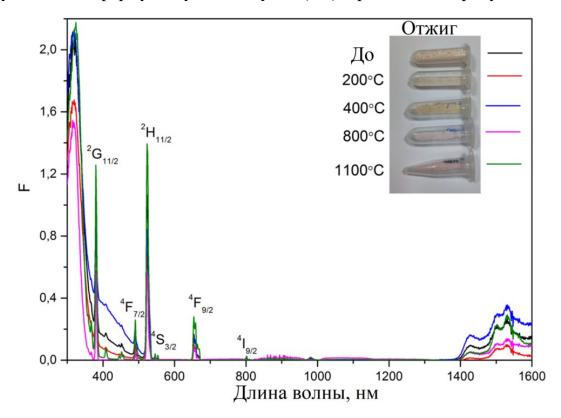


Рисунок 3.3.4 - Спектральные зависимости  $F(\lambda)$ , для наночастиц  $YVO_4$ : Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при  $T=200^\circ,\,400^\circ,\,800^\circ,\,1100^\circ$  С

На спектральных зависимостях  $F(\lambda)$  наночастиц  $YVO_4$ :Ег ( $C_{Er}=28.5$  ат.%) после различных режимов термообработки отчетливо просматриваются полосы, характерные для переходов из основного состоянии  $^4I_{15/2}$  на возбуждение мультиплеты  $^4G_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Кроме того, спектры частиц после синтеза, а также спектры частиц, отожжённых при  $200^\circ$ ,  $400^\circ$ , содержат широкую полосу в области 350-550 нм, которая обусловлена переходом  $^3T_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$  ионов  $V^{4+}$  [93]. Наличие ионов  $V^{4+}$  обуславливает желтую окраску порошков. О желтой окраске

монокристаллов, выращенных методом Чохральского из-за присутствия в них ионов  $V^{4+}$ , сообщалось авторами [94].

ИК-спектры полученных наночастиц  $YVO_4$ :Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%) представлены на рисунке 3.3.5. В спектрах присутствуют полосы поглощения в области 400 - 4000 см $^{-1}$ . Полоса с максимумом на 441 см $^{-1}$  соответствует антисимметричным колебаниям связи Y-O, интенсивная широкая полоса с максимумом на 813 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям V-O связей в группе VO<sub>4</sub>. [74]. Полосы с максимумами в областях 1064 см<sup>-1</sup>, 1359 см<sup>-1</sup>, 1631 см<sup>-1</sup>, 3360  $cm^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям С-О, деформационным колебаниям СН<sub>2</sub>, деформационным колебаниям и валентным колебаниям О-Н групп [95, 96]. Из ИК-спектров пропускания, показанных на рисунке 5.5, видно, что относительная интенсивность полос, обусловленных группами О-Н, уменьшается с увеличением температуры отжига, что обусловлено удалением О-H групп и молекул H<sub>2</sub>O, из частиц.

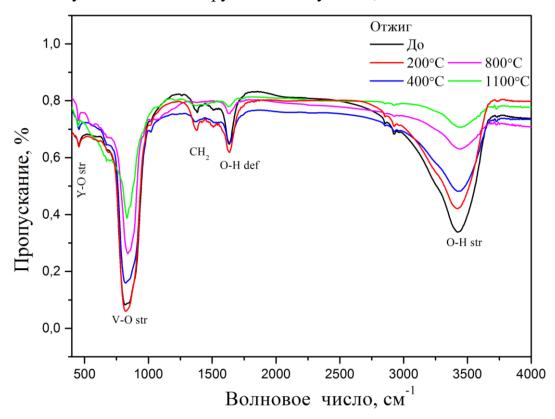


Рисунок 3.3.5 - ИК спектры частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  до и после их термообработки при 200°, 400°, 800° и 1100° С на воздухе

Исследование люминесцентных характеристик наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er  $(C_{Er} = 28.5 \ ar.\%)$  при их возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и значением плотности мощности  $J = 0.3, \ 0.8, \ 1.4$  и 1.9кВт/см<sup>2</sup> выявило следующие особенности. В частицах, отожжённых на воздухе при 200° и 400° С, апконверсионная люминесценция при возбуждении излучением с  $J = 0.3 \text{ кBt/cm}^2$  не наблюдается. При увеличении плотности мощности возбуждающего излучения для них характерно широкополосное «белое» излучение. В качестве примера на рисунке 3.3.6 a) приведены спектры широкополосного излучения для частиц YVO<sub>4</sub>:Er (C<sub>Er</sub> = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при 400° C, полученные при значениях J = 0.8 и 1.9 к $B_T/cm^2$ . Характерные провалы в спектре широкополосного излучения соответствуют областям полос поглощения ионов Er<sup>3+</sup> (соответствующий спектр отражения приведён сверху на рисунке 3.3.6 а)) и обусловлены реабсорбцией. На рисунке 3.3.6 представлены фотографии, иллюстрирующие временную динамику цвета излучения наночастиц  $YVO_4$ :Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%) после термообработки на воздухе при  $400^{\circ}$  С при их возбуждении излучением с  $J = 1.9 \text{ кBt/cm}^2$ . На фотографиях 1, 2, 3 указаны значения времени, соответствующие включению источника «белого» возбуждения, появлению излучения достижению И ИМ максимальной яркости. Необходимо отметить, что спектры излучения, представленные на рисунке 3.3.6, соответствуют случаю максимальной яркости «белого» свечения.

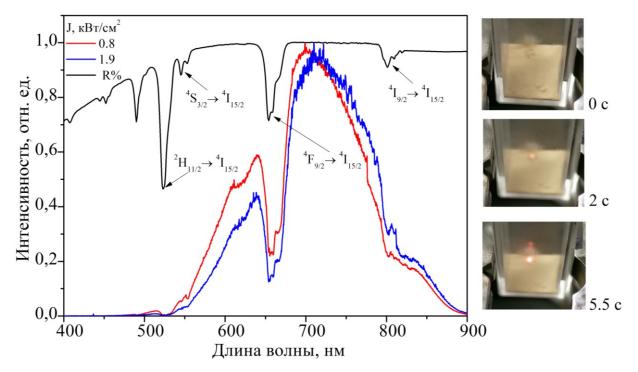


Рисунок 3.3.6 - Спектры излучения частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при 400° С ( $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм, J = 0.8, 1.9 кВт/см<sup>2</sup>) и их спектр отражения; фотографии, иллюстрирующие временную динамику цвета излучения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) при их возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>

Ha 3.3.7 рисунке приведены спектры апконверсионной широкополосного люминесценции И белого излучения наночастиц, отожжённых на воздухе при температуре 800° С. Из данного рисунка видно, что при возбуждении излучением с  $J = 0.3 \text{ кBt/cm}^2$  наблюдается апконверсионная люминесценция, обусловленная переходами  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$ ,  $^{4}$ F<sub>9/2</sub>,  $^{4}$ I<sub>9/2</sub>  $\rightarrow$   $^{4}$ I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup>. При повышении плотности мощности лазерного излучения до 0.8 кВт/см<sup>2</sup> в спектре на фоне широкой полосы отсутствуют линии, обусловленные переходами  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ , и возрастает относительная интенсивность полос люминесценции для переходов  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$  $\rightarrow$   $^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . При увеличении плотности мощности до 1.9 к $Br/cm^{2}$ относительная интенсивность всех полос апконверсионной люминесценции уменьшается, но возрастает интенсивность широкополосного излучения. Для сравнения на рисунке 3.3.7 также представлен спектр излучения лампы ТРШ

с цветовой температурой  $2850^{\circ}$  С. Плечо в области 500 нм и провал в области 600 - 650 нм на контуре спектров лампы ТРШ 2850 и широкополосного излучения обусловлен особенностями решетки монохроматора МДР-23, использованного в данном эксперименте. После корректировки спектра широкополосного излучения, зарегистрированного при возбуждении излучением с  $1.9~{\rm kBt/cm^2}$  (рисунок 3.3.7), на спектральную чувствительность установки, была оценена цветовая температура  $T_{\rm c}$ , которая составила  $1780~{\rm K}$ . Следует заметить, что аналогичное значение для наночастиц со средним размером  $45 \pm 6$  нм составило  $1218~{\rm K}$ .

Анализ временной динамики цвета излучения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}=28.5~at.\%$ ) после термообработки на воздухе при  $800^{\circ}$  С при их возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}=1550~\text{нм}$  и  $J=1.9~\text{кBt/cm}^2$  (фотографии на рисунке 3.3.7) свидетельствует о том, что в момент включения лазера наблюдается апконверсионная люминесценция, через 0.12~с фиксируется красное свечение и появляется «белое», которое достигает максимальной яркости через 1.1~c.

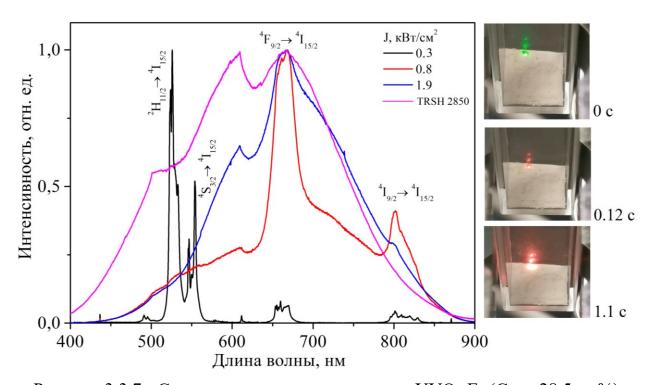


Рисунок 3.3.7 - Спектры излучения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при 800° С ( $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм, J = 0.3, 0.8, 1.9 кВт/см<sup>2</sup>) и вольфрамовой лампы с  $T_c$  = 2850 K; фотографии, иллюстрирующие временную динамику цвета излучения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er при их возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>

При возбуждении наночастиц, отожженных при 1100° С (рисунок 3.3.8) излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и значениями  $J=0.3,\ 0.8\ \mathrm{kBT/cm^2},$  наблюдается апконверсионная люминесценция. При этом необходимо отметить, что в зависимости от плотности мощности возбуждающего излучения происходит перераспределение относительных интенсивностей линий оптических переходов  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . При возбуждении излучением с  $J=0.3\ \mathrm{kBt/cm^2}$  выше относительная интенсивность линий, характерных для переходов  ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . При увеличении плотности мощности лазерного излучения до значения  $0.8\ \mathrm{kBt/cm^2}$  возрастают относительные интенсивности линий для переходов  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Также при данном способе возбуждения в качестве фона появляется пирокополосное «белое» излучение в области  $450-900\ \mathrm{hm}$ . Как отмечалось

выше, уменьшение относительной интенсивности линий для переходов  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , наблюдаемое при увеличении мощности возбуждающего излучения, обусловлено возрастанием вероятности процессов взаимодействия возбужденных уровней ионов  $Er^{3+}$  с участием расположенных выше энергетических уровней, например, ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ), ( ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ ).

При увеличении плотности мощности лазерного излучения до 1.9  $\kappa B T/cm^2$  на фоне интенсивной полосы, обусловленной переходом  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  $\mathrm{Er}^{3+}$ наблюдается ионов широкополосное излучение. люминесценции, характерные для переходов  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , практически не просматриваются. Временная динамика свечения наночастиц  $YVO_4$ :Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ ат.}\%$ ) после термообработки на воздухе при 1100° С при их возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и  $J = 1.9~\text{кBt/cm}^2$  (фотографии на рисунке 3.3.8) свидетельствует о том, что в момент включения лазера обусловленное наблюдается зеленое свечение, апконверсионной люминесценцией с уровней  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2}$  на основной уровень  ${}^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , а через 0.6 с появляется «белое» свечение, которое достигает максимальной яркости через 1.2 с.

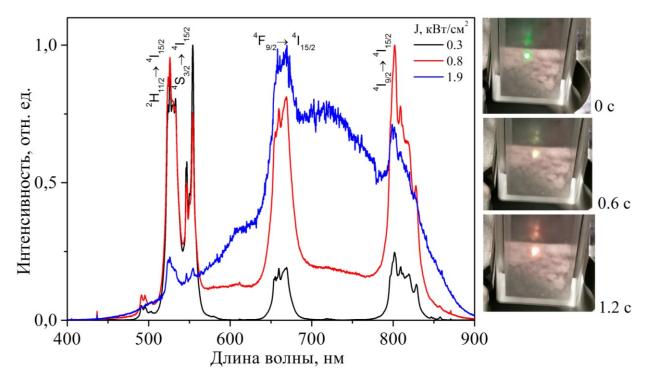


Рисунок 3.3.8 - а) Спектры излучения частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при 1100° С ( $\lambda_{Bo36.}$  = 1550 нм, J = 0.3, 0.8, и 1.9 кВт/см<sup>2</sup>); б) фотографии, иллюстрирующие временную динамику цвета излучения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) при их возбуждении излучением с  $\lambda_{Bo36.}$  = 1550 нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>

Отсутствие спектров апконверсионной люминесценции в наночастицах, отожженных при температурах  $200^{\circ}$  и  $400^{\circ}$  С, можно объяснить наличием взаимодействия между ионами  $\mathrm{Er}^{3+}$  и гидроксильными ОН группами, в результате которого происходит безызлучательный перенос энергии от ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  к ОН группам. О наличии гидроксильных групп в частицах  $\mathrm{YVO_4:Er}$  ( $\mathrm{C_{Er}}=28.5$  ат.%) как после синтеза, так и после термообработки на воздухе, свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. При этом из ИК-спектра (рисунок 3.3.4) следует, что для частиц без термообработки, а также отожженных при температурах  $200^{\circ}$  С и  $400^{\circ}$  С, их содержание выше. В настоящей работе не проводились исследования, направленные на выявление того, где преимущественно (на поверхности или объеме) содержатся ОН группы, но согласно литературным данным, они

могут быть абсорбированы как на поверхности [29, 30], так и присутствовать в объеме наночастиц [17, 31]. Приведенные изображения ПЭМ для наночастиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%) свидетельствуют о наличии в них пор, в которых могут содержаться ОН группы.

Важно заметить, что согласно [29], уменьшение количества ОН-групп в процессе отжига наночастиц происходит с образованием молекулы воды, а также иона кислорода и кислородной вакансии:

 $0{\rm H}_0^- o {\rm H}_2 0 + 0_0^{\rm X} + V_{\ddot{O}}$ , где  $0{\rm H}_0^-$  – гидроксильная группа, занимающая позицию кислорода в кристаллической структуре,  ${\rm H}_2{\rm O}$  - молекула воды,  $O_0^{\rm X}$  - ион кислорода,  $V_{\ddot{O}}$  - вакансия кислорода.

Из рисунка 3.3.4 видно, что частицы, имеющие розово-оранжевый цвет после синтеза, становятся оранжево-желтыми после термообработки на воздухе при 200° С и желтыми после термообработки на воздухе при 400° С. После термообработок на воздухе при  $800^{\circ}$  С и  $1100^{\circ}$  С частицы приобретают розовый цвет. Изменение цвета частиц коррелирует с изменением интенсивности полосы в области 350 - 550 нм, обусловленной переходом  ${}^{3}\Gamma_{1g} \to {}^{3}A_{2g}$  ионов  $V^{4+}$  (рисунок 3.3.4). Желтый цвет наночастиц  $YVO_4$ :Er ( $C_{Er} = 28.5 \text{ at.}\%$ ) обусловлен восстановлением ионов  $V^{5+}$  до ионов  $V^{4+}$  при захвате электронов от ионов кислорода с образованием атома кислорода и вакансии кислорода [29]. В нашем случае данный процесс наиболее интенсивно происходит при температуре отжига, равной 400° С. Для более высоких температур отжига (800° C, 1100° C) характерны процессы окисления  $V^{4+}$ , о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы в области 350 - 550 нм и приобретение розового цвета наночастицами  $YVO_4$ :Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%), отожженными на воздухе при данных температурах.

Широкополосное «белое» излучение, наблюдаемое во всех исследованных наночастицах  $YVO_4$ :Ег ( $C_{Er}=28.5\,$  ат.%), имеет тепловую природу и возникает в результате их нагрева до температур, близких к температуре плавления. Нагрев частиц до столь высоких температур не

связан с безызлучательной релаксацией ОН групп, возбужденных в результате безызлучательного переноса энергии от ионов Er<sup>3+</sup>, а обусловлен следующим механизмом. При возбуждении ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  на уровень  ${}^{4}\mathrm{I}_{13/2}$ излучением результате взаимодействия интенсивным лазерным В возбужденных ионов Er<sup>3+</sup> между собой и затем с дефектами структуры (преимущественно дефектами, связанными с вакансиями кислорода) происходит заселение энергетических уровней дефектов, расположенных вблизи дна зоны проводимости. Электроны с энергетических уровней дефектов В результате теплового возбуждения переходят проводимости, и при их взаимодействии с фононами решетки происходит нагрев наночастиц до высоких температур.

Для частиц со средним размером 45 ± 6 нм широкополосное «белое» излучение достигает максимальной яркости за больший интервал времени, нежели для более крупных частиц. Значение цветовой температуры широкополосного излучения для данных частиц ниже (1218 К), чем для более крупных частиц (1780 К). Это обусловлено тем, что при нагревании более мелких частиц происходит дополнительная десорбция ОН групп, что подтверждается следующим фактом. Как отмечалось выше, при возбуждении на уровень  ${}^{4}I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  в частицах YVO<sub>4</sub>: Er ( $C_{Er} = 28.5$  ат.%), отожженных при температурах  $200^{\circ}$  С и  $400^{\circ}$  С, со средним размером  $45 \pm 6$  нм апконверсионная люминесценция отсутствовала при всех используемых нами значениях плотности мощности возбуждающего излучения. Однако в области, которая предварительно подвергалась воздействию лазерного излучения с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>, и в которой наблюдалось широкополосное излучение, при последующем возбуждении изучением с J = 0.3  $\kappa B T / c M^2$ апконверсионная регистрировалась люминесценция, обусловленная оптическими переходами ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  с уровней  $^{2}\mathrm{H}_{11/2}, \ ^{4}\mathrm{S}_{3/2},$  ${}^{4}F_{9/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2}$  в основное состояние  ${}^{4}I_{15/2}$  (рисунок 3.3.9).

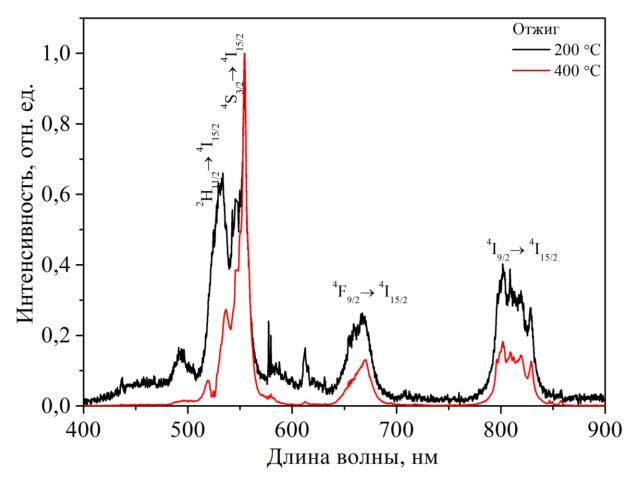


Рисунок 3.3.9 - Спектры излучения частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) после термообработки на воздухе при 200° и 400° С ( $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм, J = 0.3 кВт/см<sup>2</sup>) после предварительного воздействия на них излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 1550 нм и J = 1.9 кВт/см<sup>2</sup>

Для частиц YVO<sub>4</sub>:Er ( $C_{Er}$  = 28.5 ат.%) со средними размером 45 ± 6 нм широкополосное «белое» излучение наблюдается при меньших значениях плотности мощности возбуждающего излучения, что обусловлено большим содержанием в них дефектов, связанных с вакансиями кислорода.

ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ И ОСОБЕННОСТИ ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОЧСТИЦ  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$ , ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ 

## 4.1 Характеристика структуры и физические свойства кристаллов LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> и BiGeSbO<sub>6</sub>

Соединения со структурой розиантов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$  были получены в институте общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова [97].

Соединения со структурой розиаита (PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, пространственная группа P-31m) известны с 1941 г., они имеют слоистую структуру [98, 99]. Состав соединений со структурой розиаита охватывает широкий ряд теллуратов и антимонатов: LnMeIIITeO<sub>6</sub> (Ln = лантаноиды, включая Y и Bi, MeIII = Al, Ga, Cr, Fe, Rh), LaMeIIITeO<sub>6</sub> (MeIII = Fe, Rh), BiGaTeO<sub>6</sub>, MeTiTeO<sub>6</sub> (Me = Mn, Co, Sr, Ba), LaMeII<sub>1/3</sub>Sb<sub>5/3</sub>O<sub>6</sub> (MeII = Mg, Co, Ni, Cu), LaMeIII<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (MeIII= Al, Cr, Ga, Fe, Rh, In) и LnMeIVSbO<sub>6</sub> (Ln = лантаноиды, MeIV = Ge, Sn, Ti) [97, 98]. К настоящему времени изучение этих соединений ограничилось расчетом параметров кристаллической решетки [100, 101] и регистрацией оптических спектров поглощения [102, 103].

Проекции структуры  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  на плоскости (110) и (001) показаны на рисунке 4.1.1 а), б) [98]. В работе [101] показано, что структура розиаитов (рисунок 4.1.1) состоит из двумерных слоев, расположенных в плоскости аb. Они образованы из шестичленных колец, сшитых по ребру октаэдров (Ga/Sb) $O_6$ . Области в направлении оси с представляют собой гексагонально-призматические туннели. Катионы  $La^{3+}$  находятся между слоями, заполняя пространство туннелей.

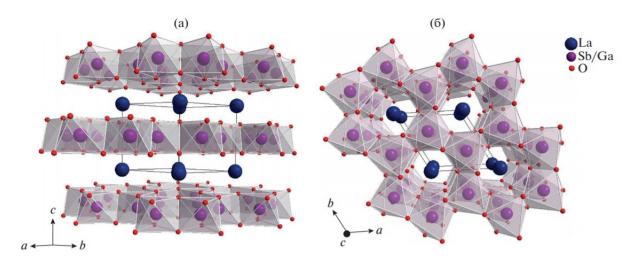


Рисунок 4.1.1 - Проекции структуры LaGa0.5Sb1.5O6 на плоскости (110) (a) и (001) (б) [98]

В работе [104] на примере соединений  $LnFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  со структурой что подобное расположение ионов приводит розиаита показано, электростатической стабилизации соединений в соединениях розиаитов. Кислород, находящийся в позиции с низкой локальной симметрией, координирован с одной стороны ионами лантаноида, находящимися в межслоевом пространстве, а с другой – ионами сурьмы и железа, лежащими в плоскости слоя. Катион  $Sb^{5+}$  имеет большую поверхностную плотность заряда, и ,в соответствии с правилами Фаянса, его поляризующая способность выше, поэтому внешняя электронная оболочка кислорода сдвинута к катионам сурьмы. Вследствие этого в структуре возникает анионная поляризация, в позициях аниона образуются индуцированные диполи, ориентированные перпендикулярно к плоскости слоя. Авторы [104] отмечают, что при увеличении порядкового номера РЗ-иона его ионный радиус уменьшается, что приводит к увеличению поверхностной плотности заряда Ln<sup>3+</sup>. В свою очередь это приводит к уменьшению поляризации аниона кислорода. Следовательно, при увеличении порядкового номера РЗиона разность ионных потенциалов между катионами в октаэдрах и в межслоевом пространстве уменьшается и слоистая структура становится неустойчивой из-за снижения электростатической стабилизации. По этой причине не представляется возможным синтезировать непрерывные ряды твердых растворов с определенными РЗ-ионами, соответствующими концу лантаноидного ряда.

Для определения области прозрачности и оценки частоты колебаний фононов в ИК-области спектра нелегированных кристаллов были зарегистрированы ИК-спектры поглощения частиц  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$  (рисунок 4.1.2). Как видно из рисунка 4.1.2, длинноволновый край поглощения, сформированный колебаниями фононов, лежит в области 700  $cm^{-1}$  для  $BiGeSbO_6$  и 800  $cm^{-1}$  для  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ .

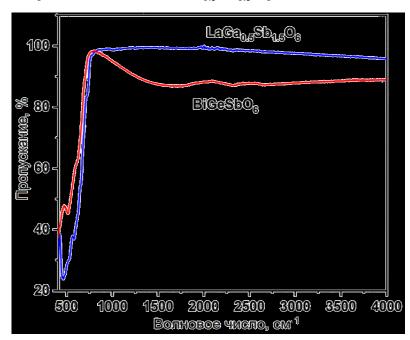


Рисунок 4.1.2 - ИК-спектры отражения нелегированных кристаллов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6 \text{ и BiGeSbO}_6$ 

Ширина запрещенной зоны данных соединений, определенная из зависимости  $\alpha h \nu \sim (h \nu - Eg)^{1/2}$ , составляет Eg = 3.44 эВ для частиц  $BiGeSbO_6$  и Eg = 4.9 эВ для частиц  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ . Подобное различие в ширине запрещенной зоны связано с тем, что край поглощения  $BiGeSbO_6$  сформирован  $6s^2 \rightarrow 6s^16p^1$  внутриконфигурационными переходами  $Bi^{3+}$ , типичные значения энергии которых лежат в диапазоне 3-4 эВ [105].

Результаты, представленные выше, свидетельствуют о том, что соединения  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$  имеет широкую область пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазонах и характеризуется низкоэнергетическим фононным спектром, что является выгодным условием для использования данного материала в качестве матрицы люминофора.

Температуры плавления для соединения  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  составляют  $1050^{\circ}$  C, а для  $BiGeSbO_6$  -  $890^{\circ}$  C.

## 4.2 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , $BiGeSbO_6$ , легированных ионами $Pr^{3+}$

Люминофоры на основе оксидных неорганических соединений, легированных редкоземельными (РЗ) ионами, широко применяются для создания люминесцентных источников света. Кроме высоких люминесцентных характеристик к преимуществам оксидных люминофоров по сравнению с галогенидами можно отнести отсутствие гигроскопичности, высокую химическую и механическую стойкость, а также технологичность обработки. Несмотря на широкий спектр уже известных оксидных люминесцентных материалов, по-прежнему актуальным остается поиск новых люминофоров с высоким квантовым выходом люминесценции. Одним из факторов, препятствующих достижению высоких значений квантового выхода, являются процессы взаимодействия РЗ ионов, приводящие к концентрационному тушению люминесценции.

Как отмечалось выше, особенностью структуры  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  является то, что ионы  $La^{3+}$  находятся в октаэдрических полостях между слоями октаэдров ( $SbO_6$  и  $GaO_6$ ). При этом лантан-кислородные полиэдры не имеют общих вершин. Подобная изолированность ионов  $La^{3+}$  друг от друга и большое расстояние между ними ( $\sim 5.2$  Å) предполагает малую вероятность взаимодействия между соседними РЗ ионами, и, как следствие, уменьшение концентрационного тушения РЗ ионов при их изовалентном замещении

ионов La<sup>3+</sup>. Необходимо заметить, что изучение люминесценции РЗ ионов в соединениях данного структурного типа ранее не проводились.

В настоящей главе представлены результаты исследований люминесцентных характеристик, а также условий возникновения и характеристик широкополосного «белого» излучения в соединениях  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x =0, 0.003, 0.005, 0.01, 0.03, 0.07, 0.1, 0.15, 0.30, 0.75, 1).

Анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 4.2.1, подтвердил, что все они относятся к структурному типу  $PbSb_2O_6$  (пр.гр. P-31m). При этом зависимость величины параметров решетки а и с от степени замещения лантана празеодимом носит линейный характер (рисунок 4.2.2), что свидетельствует о существовании непрерывного ряда твердых растворов между  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $PrGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ .

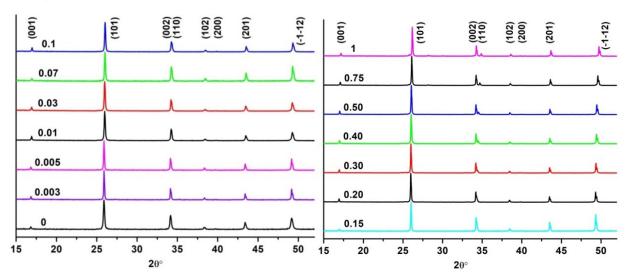


Рисунок 4.2.1 - Дифрактограммы наноразмерных кристаллических порошков  $La_{1-x}Pr_{x}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}\ (x=0\ -\ 1)$ 

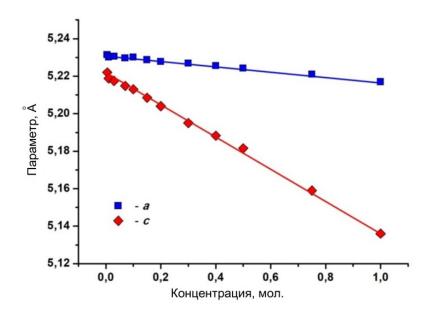


Рисунок 4.2.2 - Зависимость параметров решетки твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  от степени замещения х

Следует отметить, что с ростом содержания празеодима уменьшение параметра с происходит существенно больше, чем а (рисунок 4.2.2). Это связано с тем, что параметр а определяется геометрией слоя, состоящего из  $GaO_6$  и  $SbO_6$  октаэдров. В то же время, параметр с, соответствующий расстоянию между этими слоями, напрямую зависит от размеров иона лантаноида. Таким образом, видно, что с увеличением степени замещения иона лантана меньшим по размеру ионом празеодима слои октаэдров сближаются, при этом расстояние между соседними РЗ ионами меняется незначительно.

Анализ СЭМ изображений синтезированных образцов показал, что их морфология зависит от содержания празеодима. Неактивированные и слабоактивированные празеодимом образцы  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0 и 0.003) состоят из ограненных квазисферических частиц, соединенных друг с другом и образующих сложные сетчатые структуры (рисунок 4.2.3). С увеличением содержания празеодима средний размер квазисферических частиц уменьшается с  $550\pm17$  нм (x=0) до  $250\pm10$  нм (x=1). При уменьшении размера частиц наблюдается их рекристаллизация и слияние,

т.е. их коалесценция. Поэтому, начиная с образца с содержанием празеодима x=0.5, выделить отдельные частицы не представляется возможным. Утрачивается исходная форма частиц и образуются более крупные фрагменты. Сетчатая структура при этом сохраняется (рисунок 4.2.3).

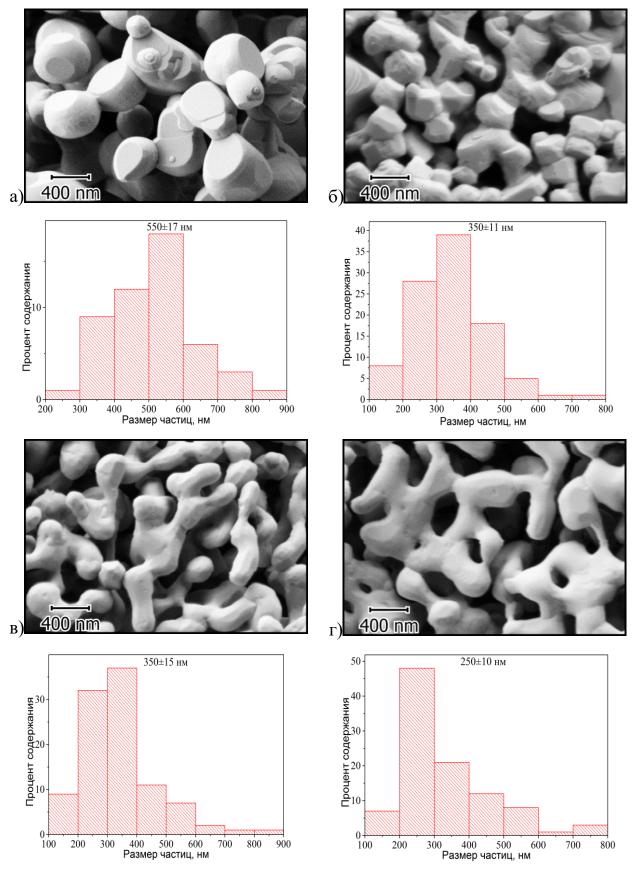


Рисунок 4.2.3 — СЭМ изображения частиц  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и соответствующие им распределения по размерам

для а) 
$$x = 0$$
; б)  $x = 0.3$ ; в)  $x = 0.5$ ; г)  $x = 1$ 

Полученные для концентрационного ряда  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.003 - 1) спектры диффузного отражения характеризуются наличием полос поглощения в видимой области, обусловленных переходами ионов  $Pr^{3+}$  из основного состояния  ${}^3H_4$  на возбужденные мультиплеты  ${}^3P_2$ ,  ${}^1I_6, {}^3P_1$ ,  ${}^3P_0$ ,  ${}^1D_2$ ,  ${}^1G_4$ ,  ${}^3F_4$ ,  ${}^3F_3$ ,  ${}^3F_2$ . В качестве примера на рисунке 4.2.4 представлена спектральная зависимость  $F(\lambda) = k/S$ , полученная по формуле Кубелка-Мунка (2.5).

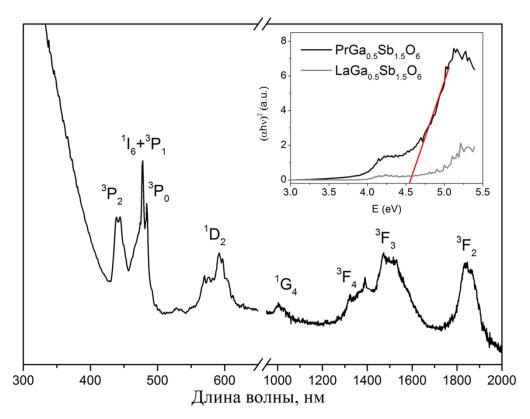


Рисунок 4.2.4 - Спектральные зависимости  $F(\lambda)$  для наночастиц  $PrGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6, преобразованные с использованием функции Кубелки-Мунка.$  На вставке: зависимость  $\alpha h \nu \sim \left(h \nu - Eg\right)^{1/2}$ 

Необходимо отметить, что кроме полос поглощения ионов  $Pr^{3+}$  в спектрах диффузного отражения твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.003 - 1), так же, как и в спектрах образцов  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , присутствует широкая полоса с максимумом в области 295 нм.

На рисунке 4.2.5 представлены спектры люминесценции твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  с низкой концентрацией ионов  $Pr^{3+}$  (x=0.003-

0.15), зарегистрированные при возбуждении данных ионов на уровень  $^3P_2$  лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 457$  нм и J = 4.7 кВт/см $^2$ .

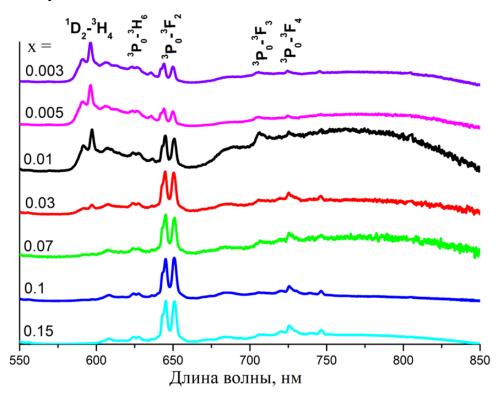


Рисунок 4.2.5 - Спектры люминесценции La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (x = 0.003 - 0.15),  $\lambda_{\text{возб.}} = 457 \text{ нм, J} = 4.7 \text{ кBT/cm}^2$ 

Из рисунка 4.2.5 следует, что в спектрах люминесценции образцов La<sub>1</sub>.  $_{\rm x}{\rm Pr}_{\rm x}{\rm Ga}_{0.5}{\rm Sb}_{1.5}{\rm O}_6$  (x = 0.003 - 0.15) присутствуют линии, обусловленные переходами из возбужденного состояния  $^3{\rm P}_0$  ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  на уровни  $^3{\rm H}_6$ ,  $^3{\rm F}_2$ ,  $^3{\rm F}_3$ ,  $^3{\rm F}_4$ , соответственно [106]. Кроме того, для образцов с концентрацией ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  в интервале изменения x от 0.003 до 0.07 характерно наличие дополнительной полосы люминесценции, обусловленной переходом  $^1{\rm D}_2 \rightarrow ^3{\rm H}_4$ . Из рисунка 4.2.5 также видно, что относительная интенсивность данной полосы уменьшается по сравнению с интенсивностью линии, обусловленной переходом  $^3{\rm P}_0 \rightarrow ^3{\rm F}_2$ , при увеличении концентрации ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  в данном диапазоне концентраций. Подобное поведение спектров люминесценции ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  в различных матрицах описывалось в научной литературе [107, 108] и обусловлено процессом кросс-релаксации ( $^1{\rm D}_2 \rightarrow ^1{\rm G}_4$ )  $\rightarrow$  ( $^3{\rm H}_4 \rightarrow ^3{\rm F}_4$ ) ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  согласно схеме, представленной на рисунке 4.2.6.

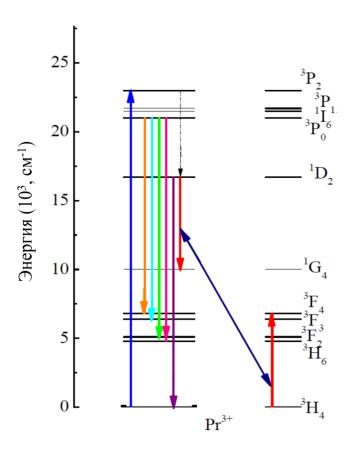


Рисунок 4.2.6 - Схема возбуждения люминесценции ионов  $\Pr^{3+}$  и возможные процессы передачи энергии

Как отмечалось выше. структура PbSb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> характеризуется относительно большими расстояниями между легирующими РЗ ионами, поэтому представлялось интересным проведение сравнительного анализа спектрально-люминесцентных характеристик соединений La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> с характеристиками других диэлектрических соединений, обладающих аналогичными расстояниями Ln-Ln. Данному критерию удовлетворяют  $Pr_xLa_{1-x}P_5O_{14}$ [108]. Согласно [108] пентафосфаты полное тушение люминесценции перехода  $^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  для  $Pr_{x}La_{1-x}P_{5}O_{14}$  наблюдалось при x=и температуре 77 К. Для соединений  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  при 0.03 аналогичном значении х указанная люминесценция ионов Pr<sup>3+</sup> наблюдалась при комнатной температуре. Таким образом, можно сделать вывод о том, что концентрационное тушение для перехода  $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  ионов  $Pr^{3+}$  в структуре  $PbSb_2O_6$  выражено в меньшей степени по сравнению с кристаллами пентафосфатов  $Pr_xLa_{1-x}P_5O_{14}$ .

Анализ спектров люминесценции соединений  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.003 - 0.15), представленных на рисунке 4.2.5, также свидетельствует о том, что в спектрах ряда образцов наблюдается широкая полоса в области 670 - 850 нм, форма контура которой не характерна для спектров f-f переходов P3 ионов. Из рисунка 4.2.5 также можно видеть, что относительная интенсивность описанной выше полосы различна для образцов с различным содержанием ионов  $Pr^{3+}$ .

Для уточнения природы указанной полосы был проведен анализ работ, посвященных исследованию различных Sb-содержащих соединений [109-111]. Было выявлено, что для ионов Sb<sup>3+</sup> [110, 111] и Sb<sup>5+</sup> [109, 112] характерно наличие полосы поглощения в области 275 нм. Положение полосы поглощения (~ 295 нм) в зарегистрированных спектрах отражения образцов LaGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, а также образцов, легированных ионами  $Pr^{3+}$ , является близким к положению вышеописанной полосы, что позволяет связать наблюдаемую полосу с поглощением ионов Sb<sup>3+</sup> или Sb<sup>5+</sup>.

В [110] сообщается о наличии процессов взаимодействия ионов  $Sb^{3+}$  с ионами  $Pr^{3+}$  в фосфатных стеклах. По мнению авторов данной работы, энергия возбуждения может передаваться от ионов  $Sb^{3+}$  к ионам  $Pr^{3+}$ , что приводит к возникновению люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 270$  нм в полосу поглощения ионов  $Sb^{3+}$ . Данный факт, а также результаты исследования спектров отражения, позволяют предположить, что обратный процесс передачи энергии возбуждения от ионов  $Pr^{3+}$  к ионам  $Sb^{3+}$  также является возможным и может приводить к возникновению люминесценции ионов  $Sb^{5+}$  и  $Sb^{3+}$  в исследуемых образцах. Однако сравнение спектров широкополосной люминесценции, наблюдаемых для ряда образцов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , со спектрами люминесценции ионов  $Sb^{5+}$  и  $Sb^{3+}$ , представленными в работах [109-112], показало наличие различий между ними. Согласно результатам,

авторами [109-112],положения максимумов полученным полос люминесценции ионов  $\mathrm{Sb}^{5+}$  и  $\mathrm{Sb}^{3+}$ , соответствуют 550 [106, 112] и 400 нм [110,111] значительно отличаются OT положения максимума зарегистрированной широкополосной люминесценции (~ 770 нм). На основании этого можно сделать вывод о том, что широкополосная люминесценция, полученная для ряда образцов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , при возбуждении на уровень  ${}^{3}P_{2}$  ионов  $Pr^{3+}$ , не связана с люминесценцией ионов Sb<sup>5+</sup> или Sb<sup>3+</sup>.

В качестве другой возможной причины возникновения данной люминесценции может выступать наличие в структуре дефектов и процессов взаимодействия данных дефектов с ионами  $Pr^{3+}$ . В соответствии с этим, широкая полоса в области 295 нм, наблюдаемая в спектрах отражения образцов, так же может быть приписана поглощению дефектов.

Исследование люминесцентных характеристик образцов  $_{x}$ Pr $_{x}$ Ga $_{0.5}$ Sb $_{1.5}$ O $_{6}$  с высоким содержанием ионов Pr $^{3+}$  (x = 0.2 - 1) выявило ряд их отличий от аналогичных характеристик образцов с низкой концентрацией ионов  $Pr^{3+}$  (x = 0.003 - 0.15). При возбуждении порошков с x = 0.4 - 1 лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 457$  нм и J = 4.7 кВт/см<sup>2</sup>, идентичной плотности мощности возбуждения образцов с х = 0.003 - 0.15, возникало широкополосное излучение в видимой области спектра. При понижении плотности мощности возбуждения до 0.6 кВт/см<sup>2</sup> данное излучение отсутствовало и в образцах с х = 0.2 - 1 наблюдалась люминесценция, характерная для ионов  $Pr^{3+}$ . Спектры излучения порошков  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (х = 0.2 - 1), соответствующие различным значениям плотности мощности возбуждающего излучения, представлены на рисунке 4.2.7. Для большей наглядности спектры широкополосного излучения (рисунок 4.2.7 б)) представлены без учета корректировки на спектральную чувствительность установки.

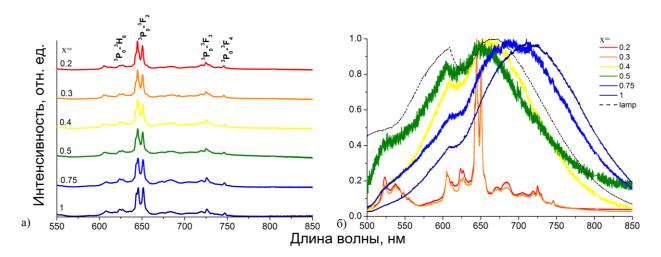


Рисунок 4.2.7 – а) Спектры люминесценции  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.2 - 1),  $\lambda_{Bo36.}=457$  нм, J=0.6 кВт/см²; б) Спектры излучения  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.2 - 1) при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{Bo36.}=457$  нм и J=4.7 кВт/см². Спектр излучения вольфрамовой лампы с  $T_c=2850$  К показан пунктирной линией

Анализ рисунка 4.2.7 а) показал, что спектры излучения образцов La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (x = 0.2 - 1), зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{воз6.}} = 457$  нм и J = 0.6 кВт/см<sup>2</sup>, соответствуют спектрам люминесценции, обусловленным переходами ионов Pr<sup>3+</sup>, и аналогичны спектрам твердых растворов с x = 0.1, 0.15, представленным на рисунке 4.2.5.

Из рисунка 4.2.7 б) видно, что спектры излучения образцов с x=0.2, 0.3, полученные при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=457$  нм и  $J=4.7~{\rm kBT/cm^2}$ , также представляют собой спектры люминесценции ионов  ${\rm Pr^{3+}}$ . Для образцов с большей концентрацией празеодима (x=0.4 - 1) наблюдается широкополосное излучение в спектральном диапазоне 500-850 нм. Также из рисунка 4.2.7 б) можно видеть, что внешний вид спектров данного излучения отличается от вида спектров люминесценции  ${\rm P3}$ -ионов, а также спектров широкополосной люминесценции, присутствующих на рисунке 4.2.5, и является подобным внешнему виду спектра излучения вольфрамовой лампы. Сходство формы контура широкополосного излучения, зарегистрированного для соединений  ${\rm La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6}$  (x=0.4 - 1), исследованных в настоящей

работе, с формой контура излучения указанной лампы позволяет предположить, что данное излучение также является тепловым.

Для указанного излучения были определены значения цветовых координат (СІЕ 1931). На рисунке 4.2.8 приведена диаграмма цветности, на которой символами виде треугольников отмечены координаты широкополосного излучения для образцов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.4 - 1). Также на данной диаграмме отмечены координаты излучения, соответствующего люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  в образцах с x = 0.003 - 1(символы в виде зеленых кружков).

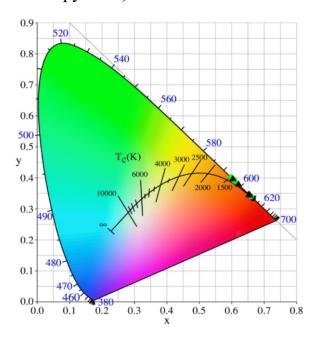


Рисунок 4.2.8 - Рассчитанные цветовые координаты широкополосного излучения для твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.4 - 1) (символ в виде треугольника), люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  для образцов с x = 0.003 - 1 (символы в виде зеленых кружков)

Из рисунка 4.2.8 следует, что широкополосное излучение образцов La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (x=0.4-1) и люминесценции ионов Pr<sup>3+</sup> для образцов с x=0.003-1 соответствуют оранжевому цвету.

Как было отмечено выше, широкополосное излучение, зарегистрированное при возбуждении твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.4 - 1) на уровень  $^3P_2$  ионов  $Pr^{3+}$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}$  = 457 нм и

J = 4.7 кВт/см<sup>2</sup>, аналогично по природе излучению, наблюдаемому для частиц Ег- и Yb-содержащих ортофосфатов и ортованадатов при их возбуждении в полосы поглощения РЗ ионов. Согласно механизму, предложенному ранее, широкополосное излучение в диэлектрических наноразмерных частицах Ег- и Yb-содержащих ортофосфатов и ортованадатов возникает за счет следующего механизма. Возбужденные РЗ ионы взаимодействуют друг с другом и с дефектами решетки, имеющих энергетические уровни вблизи зоны проводимости. При тепловом возбуждении электроны с энергетических уровней дефектов переходят в зону проводимости и взаимодействуют с фононами решетки.

При возбуждении ионов  $Pr^{3+}$  на уровень  $^3P_2$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=457$  нм J=4.7 к $Br/cm^2$  в твердых растворах  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.4-1) также могут происходить процессы взаимодействия возбужденных ионов  $Pr^{3+}$ . Поскольку суммарная энергия двух квантов, соответствующих энергии уровня  $^3P_2$  ( $\sim 22200$  см $^{-1}=2.75$  эВ) и равная 5.5 эВ, превышает ширину запрещенной зоны материала (4.6 эВ), то взаимодействие двух ионов  $Pr^{3+}$  будет приводить к появлению электронов в зоне проводимости и последующему возникновению теплового излучения в соединениях  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ . Данный процесс схематично представлен на рисунке 4.2.9.

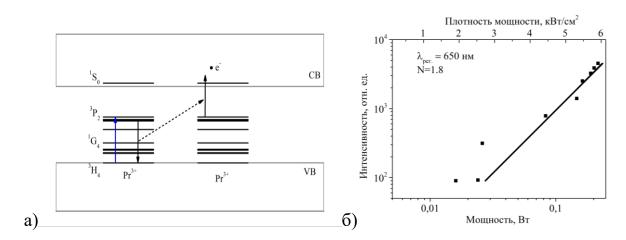


Рисунок 4.2.9 – а) Схема процессов, ответственных за возникновение теплового излучения в нанокристаллах  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.4 - 1) при их возбуждении на уровень  $^3P_2$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=457$  нм; б) Зависимости I(P) широкополосного излучения для наночастиц  $La_{0.5}Pr_{0.5}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ 

О том, что за возникновение широкополосного «белого» излучения могут быть ответсвенны процессы взаимодействия ионов  $\Pr^{3+}(^3P_2 \to {}^3F_3, {}^3P_0 \to {}^3S_0)$  свидетельствует тот факт, что значение тангенса угла наклона зависимости I(P) в логарифмических координатах близко к 2 (рисунок 4.2.9 б).

Результаты исследований, представленных в главе 3 и параграфе 4.2, свидетельствуют о том, что важными факторами, влияющими на проявление описанного выше феномена широкополосного излучения в диэлектрических наночастицах, легированных РЗ ионами, являются концентрация данных ионов, величина поглощения и наличие резонансов между энергетическими уровнями, размеры частиц, влияющие на наличие оборванных связей, и ширина запрещённой зоны материала. О том, что величина запрещенной зоны влияет на условия возникновения широкополосного излучения и его характеристики, подробно было отмечено в главе 3 настоящей работы При этом цветовая температура, оцененная из спектров излучения ортофосфатов являлась более высокой, чем температура излучения ортованадатов.

Значение ширины запрещенной зоны твердых растворов La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> соответствует диапазону 4.6-4.9 эВ что ближе к соответствующему значению для соединений ортованадатов (Eg = 3.4-3.8 eV, [26, 27]), нежели к соединениям ортофосфатов (Eg = 8.6-9.2 eV, [16, 28]). Вероятно, по этой причине цветовая температура широкополосного излучения соединений La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> близка к температуре излучения ортованадатов.

Далее представлялось интересным исследование спектральнолюминесцентных характеристик соединений BiGeSbO<sub>6</sub> которые также характеризуются структурой розиаита. Отличием  $BiGeSbO_6$  от  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ является искажение Ві-О октаэдра. В силу стереохимической активности  $Bi^{3+}$  $6s^2$ электронов ионов неподеленной пары кординирование осуществляется не шестью, а пятью атомами кислорода, и неподеленная пара электронов достраивает этот полиэдр до октаэдра. Возможно, подобное разупорядочение может сказаться на люминесцентных свойствах твердых растворов Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>GeSbO<sub>6</sub>.

На рисунке 4.2.10 представлены дифрактограммы твердых растворов  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0 - 0.5). Рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность всех образцов и показал, что они соответствуют структурному типу розиаита  $PbSb_2O_6$  (пр. гр. P-31m).

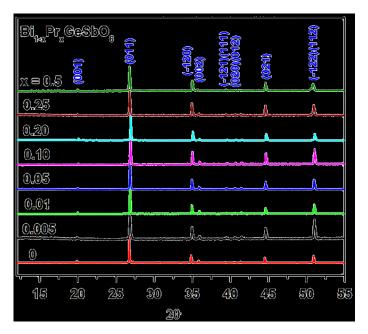


Рисунок 4.2.10 - Дифрактограммы наноразмерных кристаллических порошков  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0 - 0.5)

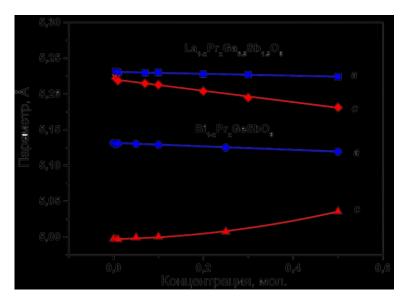


Рисунок 4.2.11 - Зависимость параметров решетки а и с от содержания празеодима в твердых растворах состава  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  и  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0 - 0.5)

Как было продемонстрированно выше, параметры элементарных ячеек твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  линейно уменьшаются с увеличением концентрации празеодима. В случае  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  линейная зависимость наблюдается только для a параметра, величина которого определяется в

основном геометрией слоя из (Ge/Sb)O<sub>6</sub> октаэдров (рисунок 4.2.11). Параметр c, соответствующий расстоянию между слоями и определяемый размером иона в межслоевом пространстве, демонстрирует нелинейный рост. Данное обстоятельство связано с особенностями структуры BiGeSbO<sub>6</sub>, а именно с существованием искаженного [BiO<sub>5</sub>E] полиэдра, в котором одна из кислородных вершин октаэдра вакантна, а ее место занимает неподелённая пара  $6s^2$  электронов  $Bi^{3+}$  (E). При легировании празеодим входит в позиции висмута, формируя правильные [PrO<sub>6</sub>] октаэдры. Уменьшение концентрации [BiO<sub>5</sub>E] полиэдров ведет к снижению структурного разупорядочения и нелинейному изменению параметра решетки.

На рисунке 4.2.12 показаны изображения СЭМ для частиц твердых растворов  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x=0 - 0.5). Частицы  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x=0 - 0.5) имеют квазисферическую форму. Изображения СЭМ свидетельствуют о значительном разбросе по размеру частиц висмут-германатной серии (от 1 до 10 мкм для  $BiGeSbO_6$ ), что характерно для роста частиц по механизму Освальдовского созревания. Можно отметить, что размер частиц уменьшается с увеличением содержания празеодима. В отличие от лантангаллиевой серии, огранка частиц  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  проявляется только при значительных концентрациях празеодима (рисунок 4.2.12 в), г)).

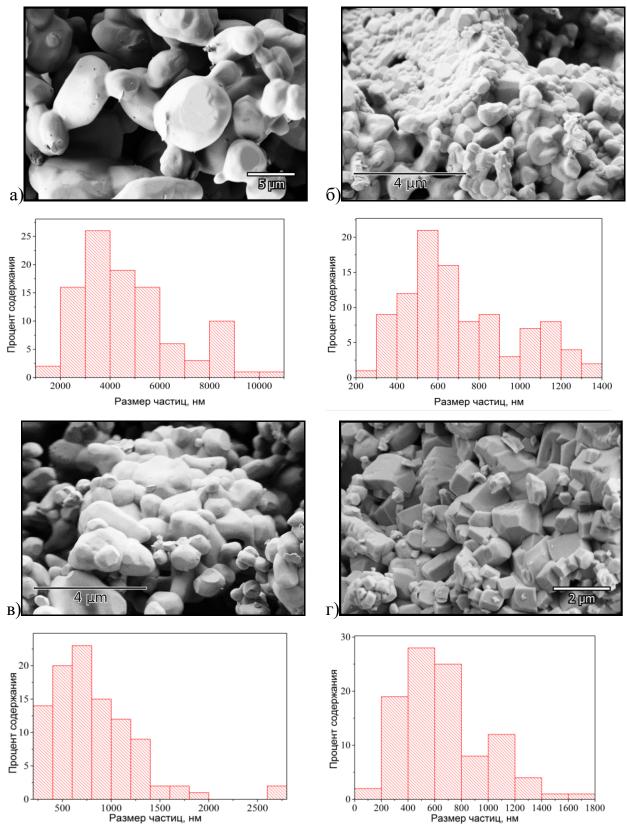


Рисунок 4.2.12 — СЭМ изображения частиц  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  для а) x=0,6) x=0.05, в) x=0.25, г) x=0.5

Для выявления сходства и различий спектрально-люминесцентных характеристик твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$ , ниже будут представлены результаты их сравнительного анализа.

На рисунке 4.2.13 представлены спектры люминесценции концентрационных серий  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.005 - 0.5) и  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x=0.005 - 0.5), зарегистрированные при возбуждении на уровень  $^3P_2$  ионов  $Pr^{3+}$  излучением с  $\lambda_{Bo36.}=457$  нм и 4.7 к $Bt/cm^2$  (для  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  с  $x=0.2,\ 0.5\ J=0.6\ \kappa Bt/cm^2$ ).

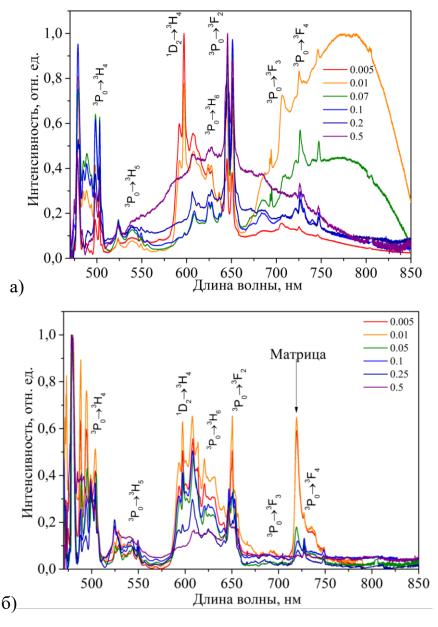


Рисунок 4.2.13. Спектры люминесценции а)  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.005 - 0.5) и б)  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0.005 - 0.5)

Сравнение спектров выявило ряд отличий между ними. Так, для твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  наблюдается различное отношение интенсивностей полос люминесценции для переходов  $^{1}{
m D}_{2} \to {}^{3}{
m H}_{4}$  и переходов  $^{3}{
m P}_{0} \to {}^{3}{
m H}_{4}$  и  $^{3}{
m P}_{0} \to {}^{3}{
m F}_{2}$ . Для лантан-галлиевых соединений с x = 0.005 - 0.01 относительная интенсивность полосы  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ люминесценции выше интенсивностей полос люминесценции для переходов  $^{3}$ P $_{0} \rightarrow ^{3}$ H $_{4}$  и  $^{3}$ P $_{0} \rightarrow ^{3}$ F $_{2}$ . При увеличении концентрации ионов Pr $^{3+}$  х от 0.07 до 0.5 относительная интенсивность полосы люминесценции, соответствующей переходу  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  (580 - 615 нм), становится значительно ниже интенсивности полосы для переходов  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  и  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$ , что обусловлено наличием для соединений  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  процесса кросс-релаксации ( ${}^1D_2$ ightarrow  $^{1}G_{4}) 
ightarrow$  ( $^{3}H_{4} 
ightarrow$   $^{3}F_{4}$ ) ионов  $Pr^{3+}$  (рисунок 4.2.6). Эффективность данного процесса растет с повышением концентрации празеодима, что приводит к концентрационному тушению люминесценции для перехода  $^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  этих ионов в соединениях  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  при х от 0.003 до 0.07. Кроме того, наряду с линиями люминесценции ионов Pr<sup>3+</sup> в спектрах твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  с x = 0.07, 0.1 наблюдается широкая полоса в области 700 - 850 нм. Как отмечалось ранее, она может быть обусловлена люминесценцией дефектов. Появление широкой полосы в области 500 - 800 нм на фоне полос люминесценции ионов  $Pr^{3+}$  для образцов с x = 0.2, 0.5обусловлено их нагревом.

Для соединений  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0.005 - 0.1) характерна следующая картина: относительная интенсивность полосы люминесценции, соответствующей переходу  $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  (580 - 615 нм), соизмерима с интенсивностью полос люминесценции, обусловленных переходами  $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ,  $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$  ионов  $Pr^{3+}$ . На наш взгляд, данный факт можно объяснить следующим образом. Более низкая частота фононов в висмутовых соединениях приводит к тому, что вероятность безызлучательной релаксации с уровня  $^3P_0$  в них будет ниже и, соответственно, уровень  $^1D_2$  в них будет заселяться за счет безызлучательной релаксации менее эффективно. При

увеличении концентрации ионов  $Pr^{3+}$  в висмут-германатных твердых растворах процесс кросс-релаксации ( ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}F_{4}$ ) также характерен, но как видно из спектров люминесценции, представленных на рисунке 4.2.13 а), б) при более высоких значениях концентрации ионов  $Pr^{3+}$ . Об этом свидетельствует изменение соотношения интенсивностей линий для переходов  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  и  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$  с повышением содержания празеодима в интервале x = 0.25 - 0.5. Таким образом, концентрационное тушение полосы  ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  в висмутовых соединениях происходит при большем значении х по сравнению с соединениями лантан-галлиевого ряда.

В спектрах  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  дополнительно присутствует полоса с максимумом, соответствующим 719 нм (перекрывается со спектром ионов  $Pr^{3+}$ ), относительная интенсивность которой максимальна при минимальном содержании празеодима в образцах (x = 0.005, 0.01). Данная полоса является собственной люминесценцией матрицы  $BiGeSbO_6$  (рисунок 4.2.14) и, повидимому, связана со структурными особенностями полиэдра Bi-O [113].

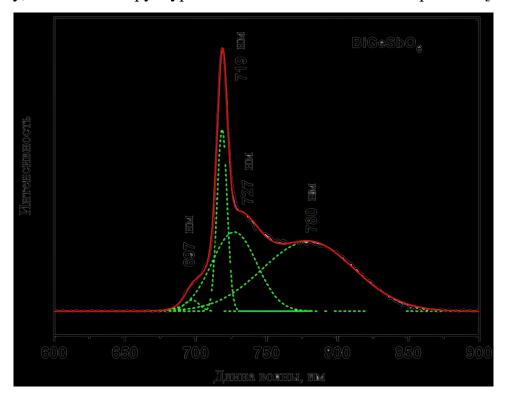


Рисунок 4.2.14 –Спектр рентгенолюминесценции BiGeSbO<sub>6</sub> [113]

Оценка цветовых координат (CIE 1931) люминесценции  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (рисунок 4.2.15) показала, что цвет излучения зависит от содержания празеодима в образцах: при его увеличении он изменяется от желтооранжевого до зеленого-голубого.

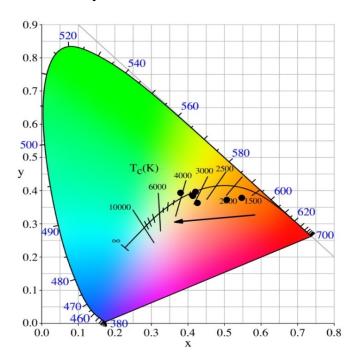


Рисунок 4.2.15 - Рассчитанные цветовые координаты широкополосного излучения для образцов  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x=0.005-0.5), направление стрелки соответствует повышению значения x.

представлены Ha рисунке 4.2.16 спектры излучения частиц La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>, зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 457$  нм и J = 3.6, 4.0 и 4.7 кВт/см<sup>2</sup> на уровень <sup>3</sup>P<sub>2</sub> ионов Pr<sup>3+</sup> (спектры представлены без учета спектральной чувствительности установки). Из рисунка 4.2.16 видно, спектр что наночастиц  $La_{0.6}Pr_{0.4}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}$  при их возбуждении излучением с  $\lambda_{RO36} = 457$  нм и значениями плотности мощности 3.6 и 4.0 кВт/см<sup>2</sup> представлен как широкополосным излучением, полосой так И люминесценции, соответствующей переходу  ${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$ . При плотности мощности излучения, равной 4.7 кВт/см<sup>2</sup>, спектр представлен только широкополосным излучением. Стоит отметить, что для частиц  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , с концентрацией ионов  ${\rm Pr}^{3+}$  менее 40% широкополосное белое излучение не обнаружено. При увеличении концентрации ионов Pr<sup>3+</sup> в наночастицах относительная интенсивность широкополосного излучения также увеличивалась. При значении концентрации ионов Pr<sup>3+</sup> более 50 % спектры излучения представляют из себя спектры широкополосного «белого» излучения, в них отсутствуют полосы, характерные для ионов Pr<sup>3+</sup>. Также стоит отметить, что в твердых растворах с концентрацией ионов Pr<sup>3+</sup> выше 50 % наблюдается широкполосного смещение максимума излучения при увеличением плотности мощности излучения возбуждения, что также свидетельствуют о Значения тепловой природе. цветовых его температур концентрационного ряда твердых растворов  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.4, 0.5, 0.75, 1.0), определенные из спектров согласно методике, описанной в параграфе 2.4, соответствуют диапазону 1450 - 1700 К иявляются близкими к значениям, оцененным для наночастиц  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x = 0.25 - 1).

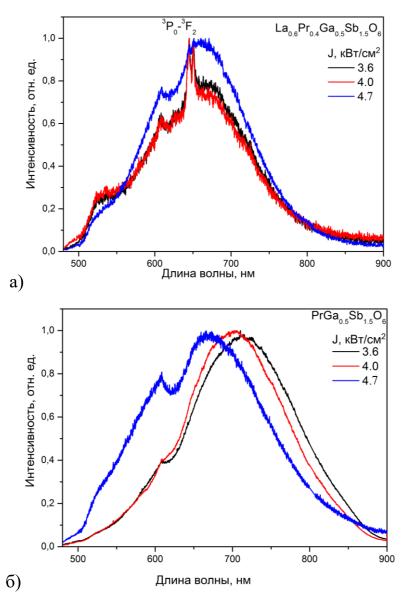


Рисунок 4.2.16 — Спектры излучения частиц а) La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (x = 0.4) и б) PrGa<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub>

При возбуждении частиц  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$  излучением с  $\lambda_{воз6.} = 457$  нм и плотностью мощности  $4.7~\mathrm{kBt/cm^2}$  широкополосное излучение не было обнаружено. При указанных условиях возбуждения был зарегистрирован спектр люминесценции, обусловленный переходами из возбужденного состояния  $^3P_0$  на уровни  $^3H_4$ ,  $^3H_5$ ,  $^3H_6$ ,  $^3F_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3F_4$ , а также с уровня  $^1D_2$  на уровень  $^3H_4$  ионов  $Pr^{3+}$  (рисунок  $4.2.17~\mathrm{a}$ )). Однако при увеличении плотности мощности лазерного излучения до  $7.7~\mathrm{kBt/cm^2}$  для частиц  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$  характерно интенсивное широкополосное «белое» излучение (рисунок  $4.2.17~\mathrm{kBt/cm^2}$ )

б)). Цветовая температура, определенная из данного спектра, составила 1265 К.

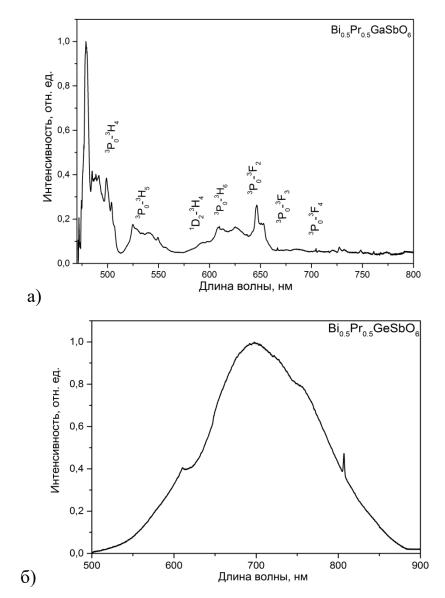


Рисунок 4.2.17 – Спектры излучения частиц

- a)  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$ ,  $\lambda_{BO36} = 457$  HM, J = 4.7 kBT/cm<sup>2</sup>
- б)  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$ ,  $\lambda_{возб.} = 457$  нм, J = 7.7 к $B_T/c_M^2$

Особенности условий возникновения и характеристик широкополосного «белого» излучения в частицах висмут-германиевой серии, по-видимому, обусловлены несколькими факторами: во-первых, особенностями их морфологии, а именно большим размером частиц  $(1-10\,$ мкм) по сравнению с частицами лантан-галлиевой серии  $(120-500\,$ нм); и вовторых, более низкой вероятностью взаимодействия РЗ ионов , поскольку,

как отмечалось выше, эффект концентрационного тушения полосы  $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$  в них проявляется при значительно больших концентрациях ионов  $\Pr^{3+}$ , нежели в частицах лантан-галлиевой серии.

## 4.3 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , $BiGeSbO_6$ , легированных ионами $Dy^{3+}$

Методом рентгенофазового анализа (рисунок 4.3.1) выявлена однофазность синтезированных твердых растворов  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  и подтверждена их принадлежность к структурному типу розиаита (пр. гр. P-31m).

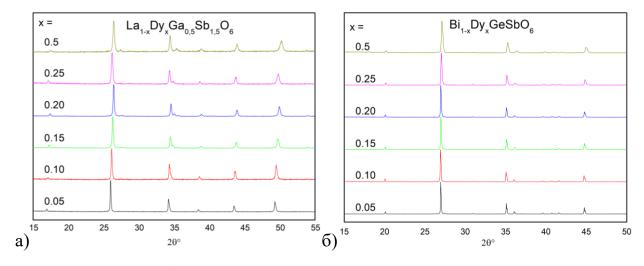


Рисунок 4.3.1 – Дифрактограммы наноразмерных кристаллических порошков а)  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и б)  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (0.05 - 0.5)

СЭМ изображения частиц  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  приведены на рисунке 4.3.2. Как и описанные ранее Pr-содержащие частицы, частицы  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  имеют квазисферическую форму и соприкасаются друг с другом гранями. Их средний размер составляет  $\sim 170-220\pm12$  нм. Морфология частиц  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  аналогична морфологии частиц лантан-галлиевой серии с диспрозием, однако их средние размеры составляют  $\sim 450-700\pm21$  нм. Для указанных соединений не выявлена зависимость морфологии частиц от содержания РЗ-ионов.

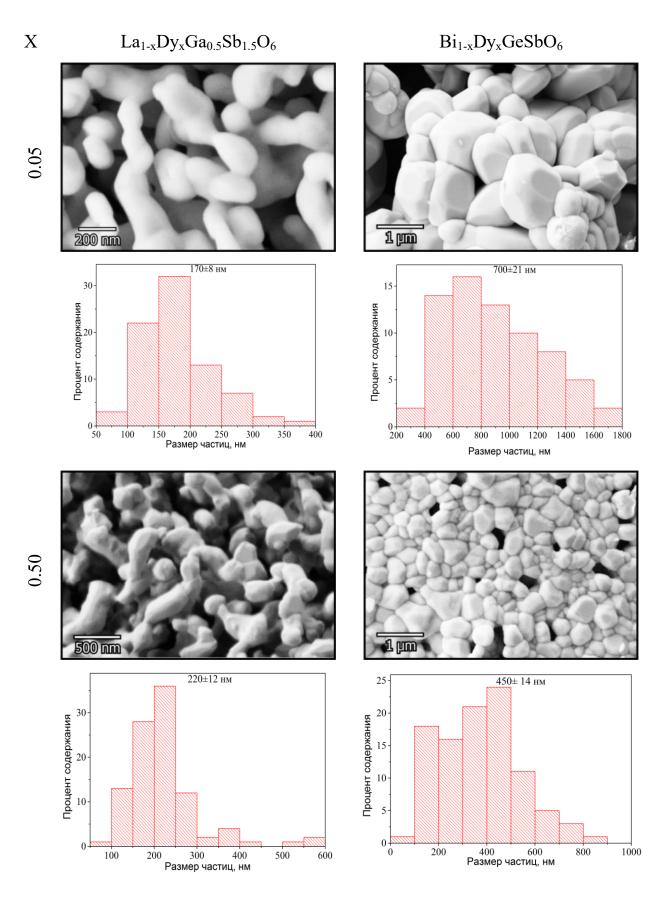


Рисунок 4.3.2 - СЭМ изображения частиц  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  и соответствующие им распределения частиц по размерам (x = 0.05, 0.5)

На рисунке 4.3.3 а), б) представлены спектры люминесценции концентрационных серий  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x= 0.05 - 0.5), зарегистрированные при возбуждении на уровень  ${}^4I_{15/2}$  лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=457$  нм и J=4.7 кВт/см². Полученные спектры представлены линиями, соответствующим переходам из возбужденного состояния  ${}^4F_{9/2}$  ионов  $Dy^{3+}$  на уровни  ${}^6H_{15/2}$ ,  ${}^6H_{13/2}$ ,  ${}^6H_{11/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$ .

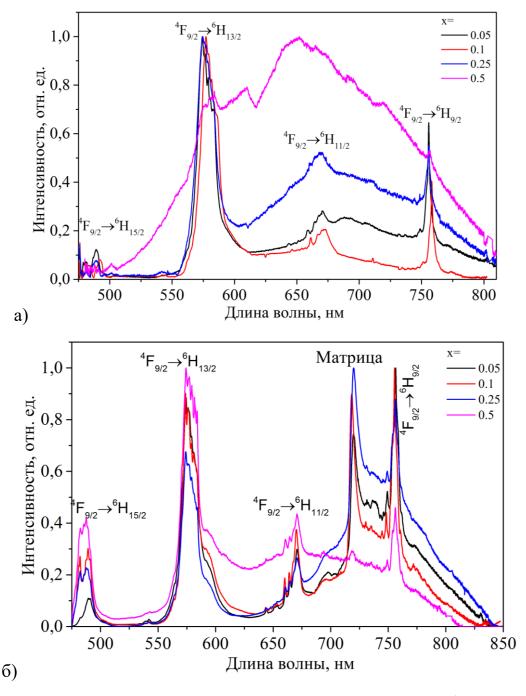


Рисунок 4.3.3 - Спектры люминесценции а)  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.05 - 0.5) и б)  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x = 0.05 - 0.5),  $\lambda_{Bo36.}$  = 457 нм, J = 4.7 к $Bt/cm^2$ 

В спектрах соединений  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (рисунок 4.3.3 а)) на фоне полос люминесценции ионов  $Dy^{3+}$  присутствует широкая полоса с максимумом в области 650 нм, относительная интенсивность которой резко возрастает с увеличением содержания диспрозия. Данная полоса не связана с люминесценцией РЗ-ионов и ее природа будет обсуждаться ниже.

В спектрах  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  наряду с полосами люминесценции ионов  $Dy^{3+}$  наблюдается полоса с максимумом на 719 нм, которая, как отмечалось в параграфе 4.2, обусловлена собственной люминесценцией  $BiGeSbO_6$ . Необходимо отметить, что ее относительная интенсивность по сравнению с интенсивностью линий люминесценции P3-ионов для диспрозийсодержащих соединений значительно выше, чем для составов, легированных празеодимом.

При увеличении концентрации ионов  $\mathrm{Dy}^{3+}$  в спектрах люминесценции для висмутовой серии сложно выявить определенную закономерность в характере изменения относительных интенсивностей линий люминесценции ионов  $\mathrm{Dy}^{3+}$  и полосы с максимумом на 719 нм, обусловленной собственной люминесценцией  $\mathrm{BiGeSbO}_6$ . На наш взгляд, это может быть связано с особенностями процессов взаимодействия ионов  $\mathrm{Dy}^{3+}$  между собой, а также особенностями люминесценции в области 719 нм, связанной с висмутом, содержание которого уменьшается при увеличении концентрации ионов  $\mathrm{Dy}^{3+}$ . В спектре образца  $\mathrm{Bi}_{1-x}\mathrm{Dy}_x\mathrm{GeSbO}_6$  с  $\mathrm{x}=0.5$  появляется широкая полоса с максимумом в области 650 нм, аналогичная полосе, которая наблюдалась в лантановой серии с диспрозием и которая, по-видимому, обусловлена наличием дефектов.

При возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 351$  нм на уровень  $^6P_{7/2}$  ионов  $Dy^{3+}$  люминесценция была зарегистрирована только для образцов  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.05, 0.1) (рисунок 4.3.4 а)), в остальных образцах лантан-галлиевой серии, а также во всей висмутовой серии она была сильно потушена. Причиной низкой интенсивности люминесценции в  $BiGeSbO_6$ 

может быть фундаментальное поглощение матрицы, край которого лежит в области 360 нм.

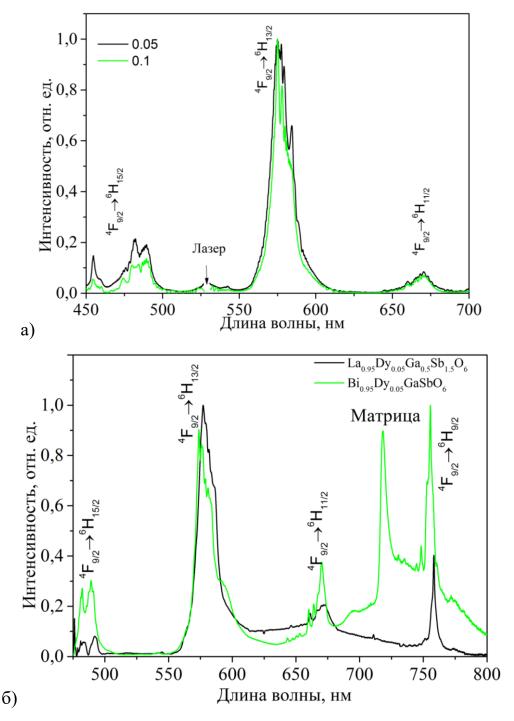


Рисунок 4.3.4 - Спектры люминесценции  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  а)  $x=0.05,\,0.1$   $\lambda_{\text{возб.}}=351\,$  нм; б)  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$   $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$   $x=0.05,\,\lambda_{\text{возб.}}=457\,$  нм

На рисунке 4.3.5 представлены спектры возбуждения образцов La $_1$   $_x$ Dy $_x$ Ga $_{0.5}$ Sb $_{1.5}$ O $_6$  (x = 0.05), зарегистрированные при  $\lambda_{per.}$  = 574 нм. В спектрах образцов обоих типов присутствуют низкоинтенсивные полосы с

максимумами на 384 и 453 нм, связанные с переходами  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4K_{17/2}$  и  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Dy^{3+}$ . В спектрах лантан-галлиевого образца также наблюдаются полосы, обусловленные переходами  $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{17/2}$  (324 нм),  $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$  (351 нм), а также полоса в области 300 нм, которая может быть обусловлена дефектами или представлять собой полосу с переносом заряда  $O^{2-} \rightarrow Dy^2$  [114-116]. Наблюдаемые различия коррелируют со спектрами излучения. В спектрах возбуждения, зарегистрированных при  $\lambda_{\rm per.} = 650$  нм (широкая полоса) и  $\lambda_{\rm per.} = 719$  нм (матрица) не наблюдалось каких-либо полос.

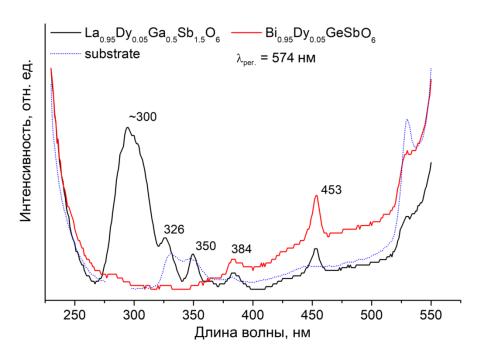


Рисунок 4.3.5 — Спектры возбуждения  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x=0.05)

Рассчитанные цветовые координаты излучения  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x = 0.05 - 0.5), зарегистрированного при возбуждении излучением с  $\lambda_{воз6.}$  = 457 нм, соответствуют оранжевой области (рисунок 4.5.6), а цвет излучения  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.05 - 0.1) при возбуждении излучением с  $\lambda_{воз6.}$  = 351 нм соответствует желтой области. Видно, что цвет излучения зависит от типа матрицы и содержания ионов  $Dy^{3+}$ .

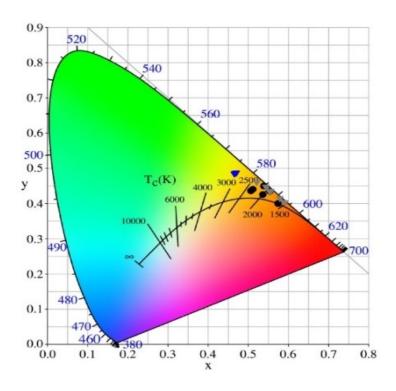


Рисунок 4.3.6 — Расчетные цветовые координаты люминесценции твердых растворов  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (черные кружки) и  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (серые треугольники), x=0.05 - 0.5,  $\lambda_{Bo36.}=457$  нм,  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (синие треугольники), x=0.05 - 0.1,  $\lambda_{Bo36.}=351$  нм.

Как уже было отмечено выше, при определенных условиях возбуждения в спектрах твердых растворов  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.25, 0.50) и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x=0.5) наблюдается широкополосное «белое» излучение (рисунок 4.3.7). Однако природа широкой полосы в соединениях  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x=0.15,0.25,0.50) не является тепловой.

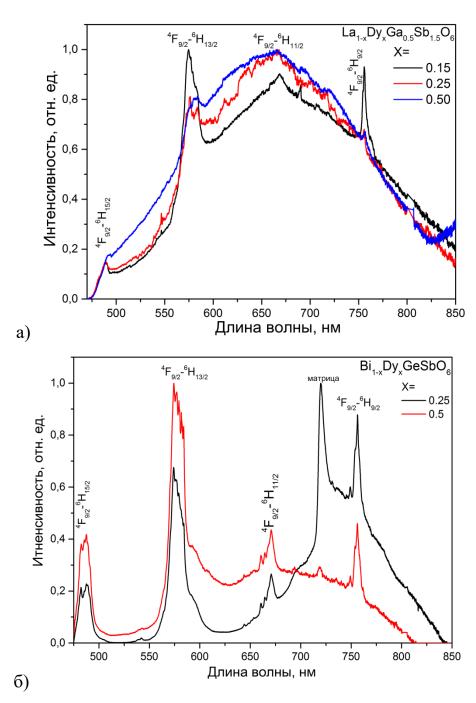


Рисунок 4.3.7 – Спектры излучения частиц а)  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x= 0.15, 0.25, 0.50) и б)  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  (x= 0.25, 0.50),  $\lambda_{Bo36.} = 457$  нм, J = 4.7 к $Bt/cm^2$ 

В качестве подтверждения на рисунке 4.3.8 представлены спектры широкополосного «белого» излучения в соединениях  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6$ ,  $La_{0.75}Yb_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{0.75}Yb_{0.25}GeSbO_6$ ,  $La_{0.6}Pr_{0.4}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$ ,  $La_{0.75}Dy_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  с учетом их корректировки на спектральную чувствительность установки, а также кривая распределения Планка для абсолютно черного тела, нагретого до

температуры  $T_c = 2850$  К. Как видно из рисунка 4.5.8, корректированные спектры  $La_{0.75}Dy_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  не могут быть аппроксимированы кривой распределения Планка, что свидетельствует об отличии природы широкополосного излучения данных частиц от тепловой. Как отмечалось выше, возможной причиной данного широкополосного излучения могут являться дефекты кристаллической решетки.

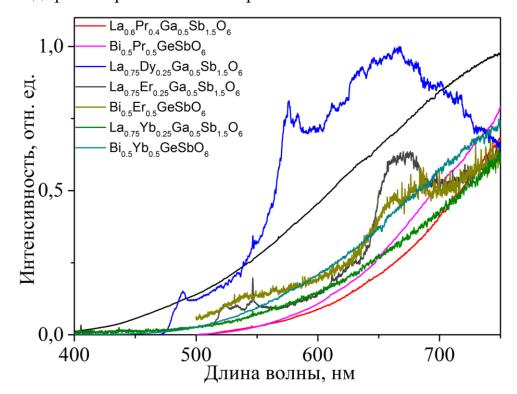


Рисунок 4.3.8 — Спектры широкополосного «белого» излучения частиц  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6, Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6, La_{0.75}Yb_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6, \\ Bi_{0.75}Yb_{0.25}GeSbO_6, La_{0.6}Pr_{0.4}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6, Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6, \\ La_{0.75}Dy_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6 \ c \ учетом спектральной чувствительности установки а$ 

 $La_{0.75}Dy_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  с учетом спектральнои чувствительности установки а также кривая распределения Планка для абсолютно черного тела, нагретого до  $2850~\mathrm{K}$ 

Отсутствие теплового излучения в наночастицах  $La_{1-x}Dy_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Dy_xGeSbO_6$  с высокой концентрацией ионов  $Dy^{3+}$  при их возбуждении интенсивным лазерным излучением, по-видимому, обусловлено малой величиной коэффициента поглощения на длине волны возбуждения (рисунок 4.3.9).

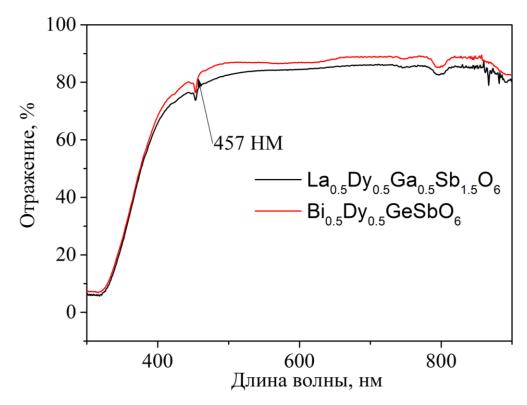


Рисунок 4.3.9 — Спектры отражения частиц  $La_{0.5}Dy_{0.5}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ ,  $Bi_{0.5}Dy_{0.5}GeSbO_6$ 

предположения были подтверждения этого синтезированы частицы  $Y_{1-x}Dy_xVO_4$  (x = 0.05 - 0.5), которые характеризуются большими значениями сил осцилляторов РЗ-ионов по сравнению с другими оксидными соединениями. Исследование условий возникновения теплового излучения в частицах  $Y_{1-x}Dy_xVO_4$  (x = 0.05 - 0.5) показало, что оно появляется в частицах с концентрацией ионов  $\mathrm{Dy}^{3+}$  25 ат % при их возбуждении излучением с  $\lambda_{\mathrm{возб.}}$  $_{=}457$  нм и J = 3.6 кВт/см<sup>2</sup>. Таким образом, показано, что на условия возникновения широкополосного теплового излучения могут влиять как оптического перехода, котором характеристики на осуществляется возбуждение интенсивным лазерным излучением, так и особенности самой кристаллической матрицы.

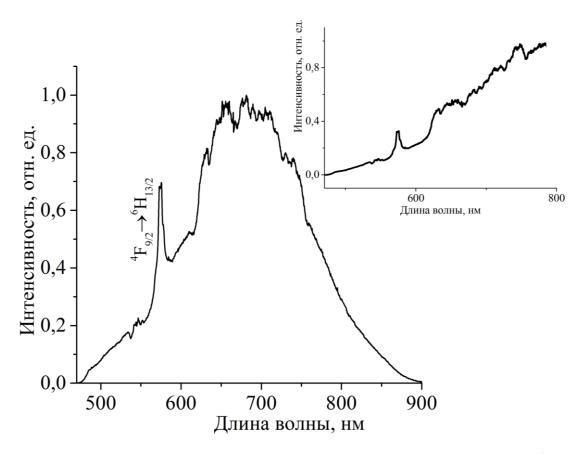


Рисунок 4.3.10 — Спектр теплового излучения частиц  $Y_{0.75}Dy_{0.25}VO_4$  ( $\lambda_{возб.}$  =457 нм,  $J=3.6~\mathrm{kBt/cm}^2$ ), на вставке данный спектр представлен с учетом спектральной чувствительности установки

## 4.4 Морфология, фазовый состав, спектрально-люминесцентные свойства и широкополосное «белое» излучение частиц $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , $BiGeSbO_6$ , легированных ионами $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что диэлектрические наноразмерные частицы концентрационных рядов  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  и  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5) за исключением образца  $La_{0.5}Er_{0.5}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  однофазны и соответствуют структурному типу розиаита  $PbSb_2O_6$  (пр. гр. P-31m). Дифрактограммы порошков  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  и  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.5) представлены на рисунке 4.4.1 а), б).

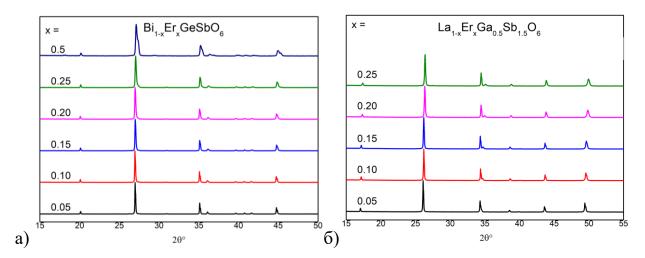


Рисунок 4.4.1 – Дифрактограммы наноразмерных кристаллических порошков а)  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  и б)  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  (x = 0.05 - 0.5)

На рисунке 4.4.2 приведены изображения наноразмерных порошков  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  ( $x=0.05,\ 0.1,\ 0.25$ ) и  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  ( $x=0.05,\ 0.1,\ 0.25$ ), полученные методом СЭМ, а также определенные из данных изображенией распределения по размерам частиц. Из рисунка 4.4.2 видно, что частицы имеют квазисферическую форму, соприкасаясь друг с другом гранями, они образуют разветвлённые сетчатые структуры. Размер частиц  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  в зависимости от содержания ионов  $Er^{3+}$  практически не изменяется и соответствует  $250\pm12$  нм.

Соединения  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$ , обладает схожей морфологией, однако их частицы имеют значительно больший разброс по размерам - от 0.5 до 5 мкм. Следует заметить, что с увеличением содержания эрбия размер частиц уменьшается, и для частиц с x=0.25 средний размер составляет  $500\pm24$  нм.

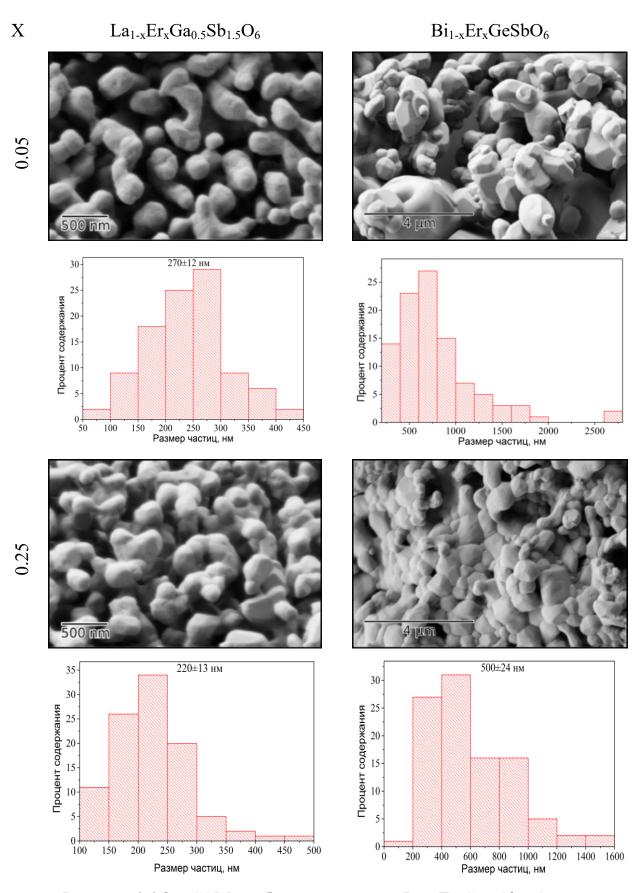


Рисунок 4.4.2 — СЭМ изображения частиц  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  и соответствующие им распределения по размерам ( $x=0.05,\,0.25$ )

На рисунке 4.4.3 представлены спектры антистоксовой люминесценции  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6 \quad (x=0.05,\ 0.25) \quad \text{и} \quad Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6 \quad (x=0.05,\ 0.25),$  зарегистрированные при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  лазерным излучением с  $\lambda_{\text{воз6.}}=1550$  нм и различными значениями мощности.

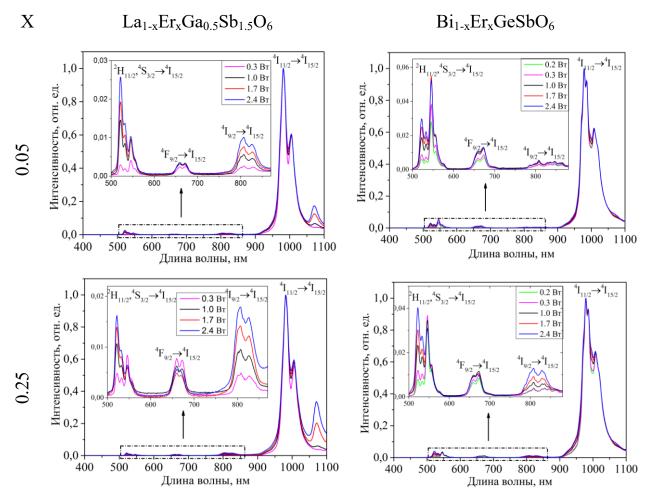


Рисунок 4.4.3 — Спектры апконверсионной люминесценции  $La_{1\text{-x}}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6~(x=0.05,\,0.25)~\text{и }Bi_{1\text{-x}}Er_xGeSbO_6~(x=0.05,\,0.25),$   $\lambda_{\text{воз6.}}=1550~\text{нм}$ 

Полосы люминесценции в спектральном диапазоне 500 — 1100 нм обусловлены оптическими переходами с уровней  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4I_{11/2}$  на основной энергетический уровень  $^4I_{15/2}$ . Сравнительный анализ спектров выявил, что при увеличении мощности возбуждающего излучения и концентрации ионов  $Er^{3+}$  в спектрах имеется ряд особенностей. Для всех спектров характерно увеличение интенсивности линии, соответствующей переходу  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , по отношению к интенсивности линии для перехода

 $^4\mathrm{S}_{3/2} \to ^4\mathrm{I}_{15/2}$ , что связано с термолизацией штарковских подуровней термов  $^2\mathrm{H}_{11/2}$  и  $^4\mathrm{S}_{3/2}$  при нагреве образцов (рисунок 4.4.4).

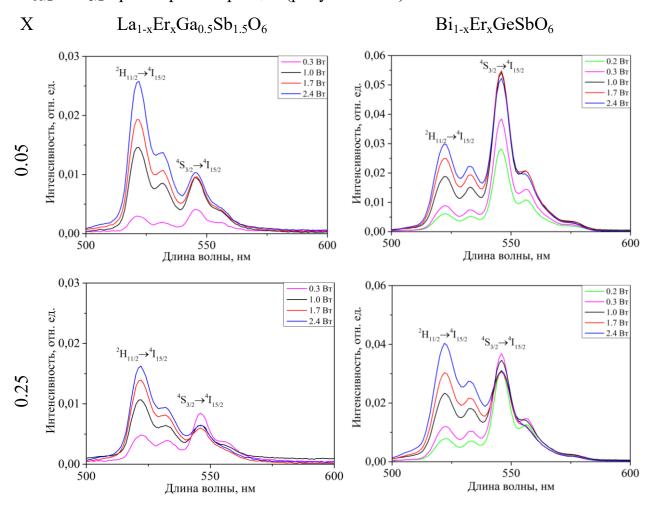


Рисунок 4.4.4 — Спектры антистоксовой люминесценции, обусловленной переходам  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$  для  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6~(x=0.05,\,0.25)~\text{и }Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6~(x=0.05,\,0.25),$   $\lambda_{BO36.}=1550~\text{hM}$ 

Спектры широкополосного излучения наночастиц  $La_{1-x}Er_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Er_xGeSbO_6$  (x=0.25) при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и различными значениями J на уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  представлены на рисунке 4.4.5. Из рисунка видно, что широкополосное излучение в наночастицах  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  наблюдается при возбуждении излучением с плотностью мощности 0.8 к $Bt/cm^2$  на фоне полос апконверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$ . При увеличении плотности

мощности лазерного излучения до 1.9 кВт/см<sup>2</sup> интенсивность полос апконверсионной люминесценции уменьшается, a интенсивность широкополосного излучения возрастает (рисунок 4.4.5 а)). При идентичных Bi<sub>0.75</sub>Er<sub>0.25</sub>GeSbO<sub>6</sub>, возбуждения диэлектрических частиц условиях широкополосное «белое» излучение не было обнаружено. Отсутствие широкополосного излучения в частицах Bi<sub>0.75</sub>Er<sub>0.25</sub>GeSbO<sub>6</sub> при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550$  нм и  $J = 0.8, 1.4 \ 1.9 \ \text{кB/cm}^2$ , также как и в случае частиц  $Bi_{0.5}Pr_{0.5}GeSbO_6$ , по-видимому, обусловлено тем, что они крупнее частиц  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , либо значительно особенностями взаимодействия РЗ ионов в висмут-германатных розиаитах.

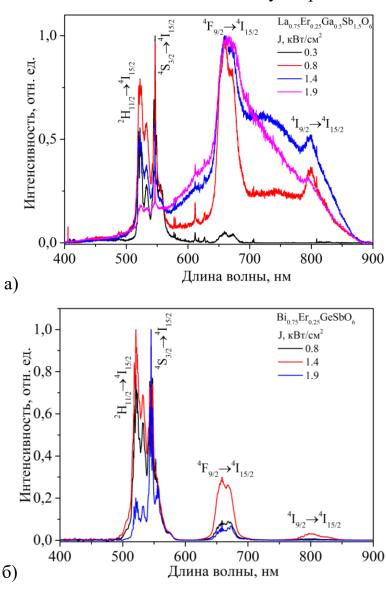


Рисунок 4.4.5 — Спектры излучения частиц а) La<sub>0.75</sub>Er<sub>0.25</sub>Ga<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> и б) Bi<sub>0.75</sub>Er<sub>0.25</sub>GeSbO<sub>6</sub>,  $\lambda_{\text{возб.}} = 1550 \text{ нм}$ 

При увеличении концентрации легирующего иона в висмутгерманатных соединениях до x=0.5 широкополосное «белое» излучение было зарегистрировано при возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.}=1550$  нм и  $J=1.4~{\rm kBT/cm^2}$  (рисунок 4.4.6).

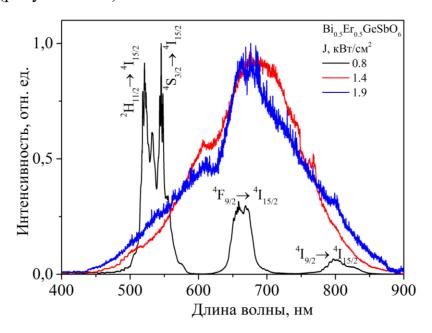


Рисунок 4.4.6 — Спектры излучения частиц  $Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6$ ,  $\lambda_{возб.} = 1550$  нм

Зависимости I(P) широкополосного «белого» излучения ДЛЯ наночастиц  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6$  представленны логарифмических координатах на рисунке 4.4.7. Значения тангенса угла наклона данных зависимостей равны 3.6 и 4.3, что свидетельствует о нелинейном характере процессов, приводящих К возникновению широкополосного «белого» излучения.

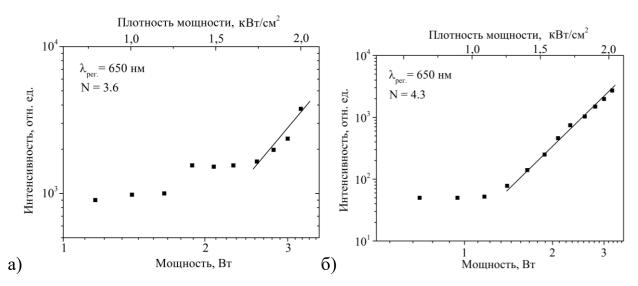


Рисунок 4.4.7 - Зависимости I(P) широкополосного излучения для наночастиц

а)  $La_{0.75}Er_{0.25}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и б)  $Bi_{0.5}Er_{0.5}GeSbO_6$ 

Ниже представлены результаты исследования фазового состава, морфологии, размера, спектрально-люминесцентных характеристик и особенностей возникновения широкополосного излучения для соединений  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.5).

Рентгенофазовый анализ выявил однофазность концентрационных рядов порошков  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.5) и их соответствие структурному типу розиаита  $PbSb_2O_6$  (пр. гр. P-31m). Дифрактограммы образцов  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.5) представлены на рисунке 4.4.8 а), б).

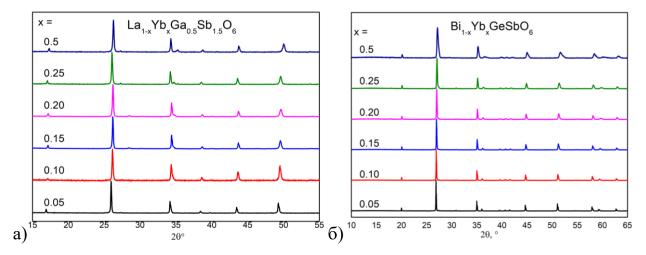


Рисунок 4.4.8 — Дифрактограммы кристаллических порошков а)  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и б)  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x=0.05 - 0.5)

На рисунке 4.4.9 приведены изображения частиц  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  ( $x=0.05,\,0.1,\,0.25,\,0.5$ ), полученные методом СЭМ. Частицы  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  также как и частицы, легированные ионами  $Er^{3+}$ , имеют квазисферическую форму. Аналогично частицам с ионами  $Er^{3+}$ , они образуют разветвлённые сетчатые структуры, соприкасаясь друг с другом гранями. Средний размер частиц  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  соответствует  $120\pm9$  нм.

Морфология частиц  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  схожа с морфологией частиц  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ , однако они значительно крупнее. Их средний размер соответствует  $\sim 1.5$  мкм. С увеличением концентрации ионов  $Yb^{3+}$  размеры частиц в концентрационных рядах  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5) уменьшаются.

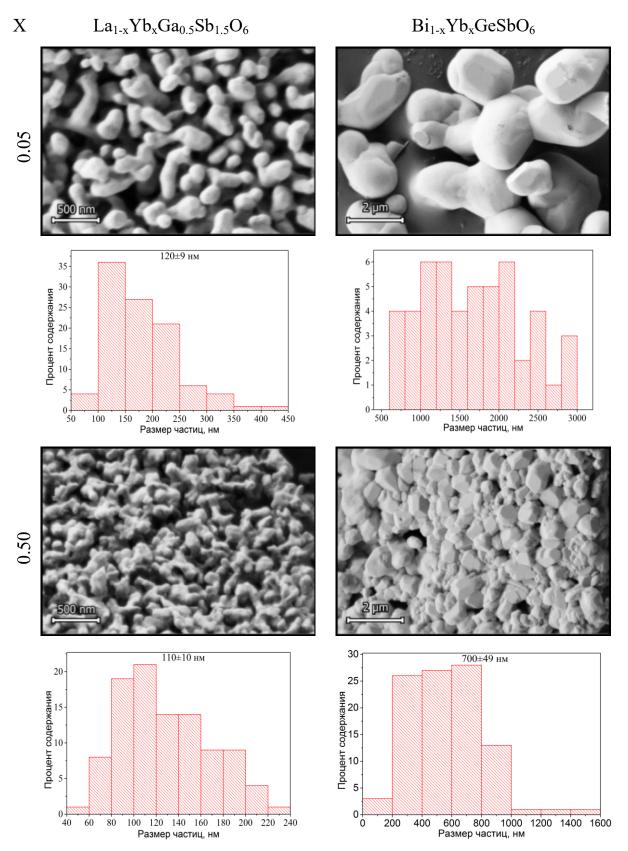


Рисунок 4.4.9 - СЭМ изображения частиц  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  и соответствующие им распределения частиц по размерам (х = 0.05, 0.5)

На рисунке 4.4.10 представлены спектры излучения соединений La<sub>1</sub>.  $_{x}Yb_{x}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}$  (x = 0.1, 0.25) и  $Bi_{1-x}Yb_{x}GeSbO_{6}$  (x = 0.05, 0.1), полученные при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм и J = 0.5, 0.9 кВт/см<sup>2</sup>. Спектры излучения представлены без учета спектральной чувствительности установки. При возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и J = 0.5 кВт/см<sup>2</sup>  $La_{0.9}Yb_{0.1}Ga_{0.5}Sb_{1.5}O_{6}$ был наночастиц зарегистрирован спектр апконверсионной люминесценции ионов Er<sup>3+</sup>, которые присутствуют в виде неконтролируемой примеси (рисунок 4.4.10 а)). Стоит отметить, что при данных условиях возбуждения, полосы апконверсионной люминесценции ионов Er<sup>3+</sup> находятся на фоне полосы широкополосного излучения в области 500 – 800 нм. Относительная интенсивность широкополосного излучения увеличивается при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения (до  $0.9 \text{ кBt/cm}^2$ ) или концентрации ионов  $Yb^{3+}$  (x = 0.25).

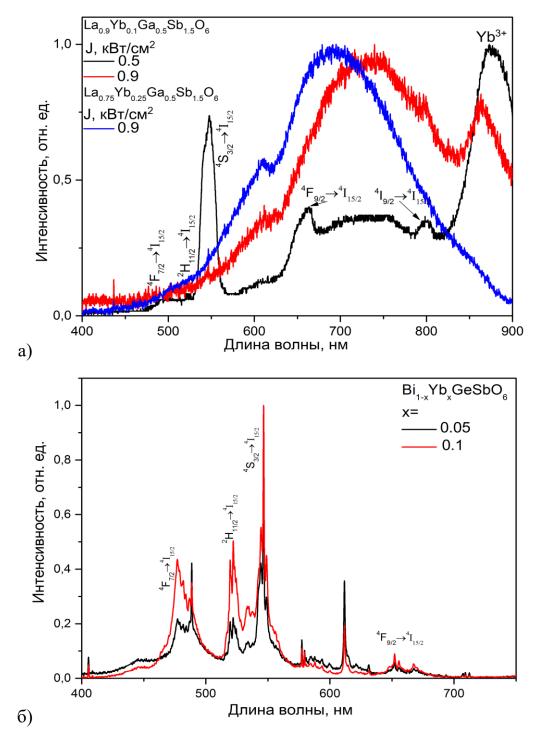


Рисунок 4.4.10 — а) Спектры излучения  $La_{1-x}Yb_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  ( $x=0.1,\,0.25$ ) и б) Спектры люминесценции  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  ( $x=0.05,\,0.1$ ),  $\lambda_{Bo36.}=980~\text{нм},\,J=0.9~\text{кBt/cm}^2$ 

При возбуждении излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и J = 0.5 кВт/см<sup>2</sup> частиц  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x = 0.05 - 0.1), также были зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции ионов  $Er^{3+}$ , состоящие из полос,

характерных для переходов с уровней  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ , на основной энергетический уровень  ${}^4I_{15/2}$  (рисунок 4.4.10 б)). В соединениях  $Bi_1$   ${}_xYb_xGeSbO_6$  (x=0.05-0.1) при указанных параметрах возбуждения фоновое широкополосное излучение не было зарегистрировано, однако оно появляется в частицах  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  с большим содержанием иттербия ( $x=0.25,\ 0.5$ ) при возбуждении излучением с плотностью мощности 0.9 к $Bt/cm^2$  (рисунок 4.4.11).

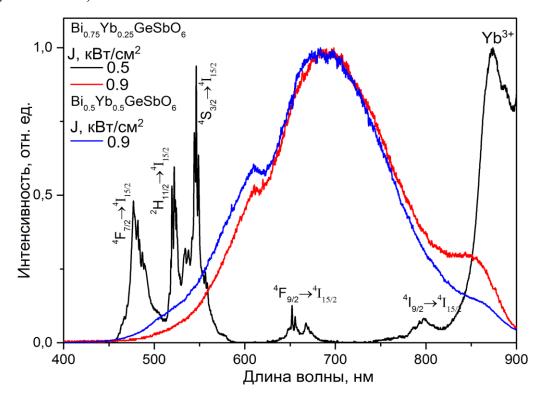


Рисунок 4.4.11 — Спектры излучения частиц  $Bi_{1-x}Yb_xGeSbO_6$  (x = 0.25, 0.50),  $\lambda_{возб.} = 980 \ \text{нм}$ 

## ГЛАВА 5. ВОЗМОЖНЫЕ БИОМЕДИЦИНСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ШИРОКОПОЛОСНОГО «БЕЛОГО» ИЗЛУЧЕНИЯ

Результаты исследований нагрева диэлектрических наночастиц. легированных РЗ ионами, при воздействии на них интенсивным лазерным излучением обладают не только фундаментальной значимостью, но и могут представлять практический интерес. Нами сделано предположение о возможном применении данного эффекта в дерматологии для удаления кожных образований. Одним из методов, применяемых в настоящее время для этой цели, является воздействие на кожное образование лазерным излучением ближнего ИК-диапазона спектра, например с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм. При этом для доставки излучения к биоткани зачастую используется оптическое волокно, что позволяет реализовать как бесконтактный, так и контактный методы воздействия [117-125]. Некоторыми авторами для усиления теплового воздействия применяется метод чернения торца, заключающийся в легировании торца волокна веществами с интенсивным поглощением [120-122]. Нами предлагается метод, подразумевающий нанесение частиц, способных к проявлению широкополосного излучения, непосредственно на обрабатываемые участки кожного покрова.

В данной диссертационной работе тепловое излучение наблюдалось для широкого ряда соединений, однако наиболее ярко оно проявляется в частицах диоксида циркония, легированных ионами эрбия. Интенсивное широкополосное излучение в них появляется вследствие содержания большого числа дефектов структуры, что обсуждалось в параграфе 3.2. Данная особенность делает соединение  $ZrO_2-M_2O_3$  (где M=Y, P3-ионы) перспективным кандидатом для применения в биомедицине. Легирование ионами  $Yb^{3+}$  обеспечивает поглощение излучения с  $\lambda_{возб.}=980$  нм.

В соответствии с этим, в настоящей главе представлены результаты исследований условий возникновения широкополосного «белого» излучения

в частицах диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия, при их возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм и изучена возможность усиления теплового воздействия лазерного излучения с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм на биологическую ткань посредством ее предварительного покрытия указанными наночастицами при бесконтактном способе воздействия.

Для экспериментов *in-vivo* в качестве экспериментальных животных были выбраны 4 белые половозрелые крысы — самцы линии Wistar массой 180 - 220 г. Животные фиксировались в положении лежа на животе на моторизированном столике производства компании «Zaber Technologies Inc.» с возможностью его прецизионного перемещения (рисунок 5.1 а)). На участке спины крыс размером 4х3 см выбривалась шерсть, после чего на данном участке маркером выделялось 6 областей размером 2х1 см каждая (рисунок 5.1 б)). Для проведения сравнительного анализа точечное воздействие (15 точек на область: три ряда по пять точек, расстояние между точками в ряду — 3 мм, расстояние между рядами — 2,5 мм) осуществлялось как на области кожи, предварительно покрытые частицами (**B**, **F**), так и без предварительного покрытия (**A**, **E**). При этом на соответствующие области кожи площадью 2 см² наносился слой порошка, массой 200 мг. Толщина слоя порошка оценивалась, исходя из его объема, и составляла около 400 мкм. Параметры воздействия на области кожи представлены на рисунке 5.1 б).

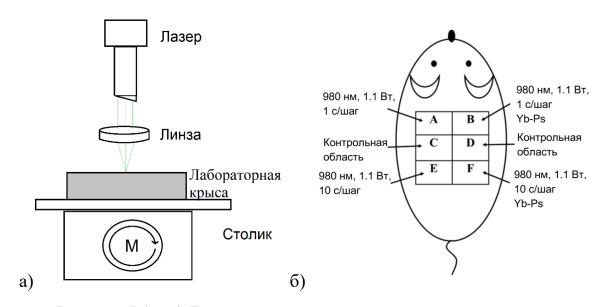


Рисунок 5.1 — а) Блок схема установки для эксперимента *in-vivo*; б) Схема воздействия лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм на кожу спины крыс с предварительно нанесенными на нее наночастицами (Yb-Ps) и без

Перед экспериментами на животных нами были проведены исследования фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик соединений  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x=5-50).

нанесения наночастиц

РФА частиц ZrO<sub>2</sub>-х мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x = 5 - 30) выявил, что они являются однофазными и представляют собой твердые растворы с тетрагональной (x = 5 - 10) (пр.гр. P4<sub>2</sub>/nmc) [126] и кубической (x = 15 - 30) структурой (пр.гр. Fm3m) [127] (рисунок 5.2). В частицах с x = 50 наряду с кубической фазой (пр.гр. Fm3m) также присутствует ромбоэдрическая фаза (пр.гр. R $\bar{3}$ ) [128]. Средний размер областей когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шерера (2.1), составил 7 нм.

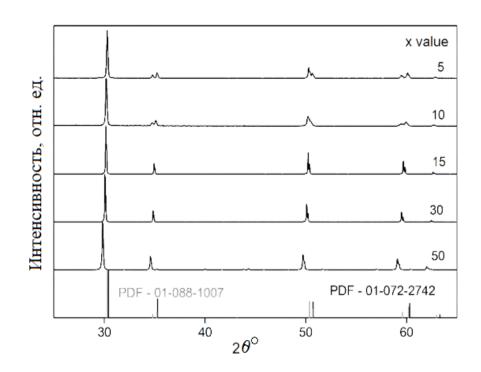


Рисунок 5.2 - Дифрактограммы концентрационных рядов  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x= 5 - 50) (PDF-01-088-1007 — тетрагональная фаза [126], PDF-01-072-2742 — кубическая фаза [127])

Средний размер частиц, определенный методом динамического рассеяния света, составил 100 - 150 нм. В качестве иллюстрации на рисунке 5.3 представлено распределение по размерам частиц ZrO<sub>2</sub>-15 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

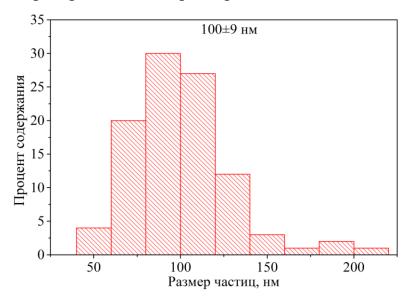


Рисунок 5.3 — Распределение по размерам частиц  $ZrO_2$ -15 мол.%  $Yb_2O_3$ , полученное методом динамического рассеяния света

При возбуждении частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x = 5 - 50) непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и J = 0.5 кВт/см $^2$  (P = 0.5 Вт) на уровень  $^2F_{5/2}$  ионов  $Yb^{3+}$  в них возникала люминесценция P3-ионов, являющихся неконтролируемой примесью. Повышение плотности мощности возбуждения до J = 0.9 кВт/см $^2$  приводило к значительному изменению характера излучения частиц. Соответствующие спектры представлены на рисунке 5.4 а).

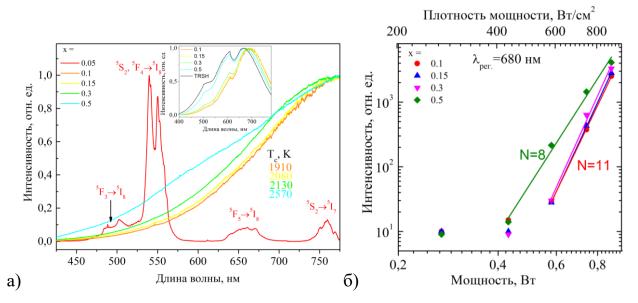


Рисунок 5.4 – а) Спектры излучения частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x = 5 - 50) ( $\lambda_{возб.} = 980$  нм, J = 0.9 к $Bt/cm^2$ ). б) Зависимость I(P) для широкополосного излучения частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  ( $\lambda_{возб.} = 980$  нм)

Из рисунка 5.4 а) видно, что спектр излучения частиц  $ZrO_2$ -5 мол.%  $Yb_2O_3$  представляет собой спектр апконверсионной люминесценции ионов  $Ho^{3+}$ , входящих в состав образца в качестве неконтролируемой примеси. Данные спектры обусловлены переходами с возбужденных мультиплетов  ${}^5F_3$ ,  ${}^5S_2$ ,  ${}^5F_4$ ,  ${}^5F_5$  на основное состояние  ${}^5I_8$ , а также с уровня  ${}^5S_2$  на уровень  ${}^5I_7$  ионов  $Ho^{3+}$ . Возбуждение данных ионов происходит как вследствие непосредственного поглощения ими излучения с  $\lambda_{воз6.} = 980$  нм, так и в результате безызлучательного переноса энергии от ионов  $Yb^{3+}$  [21]. Возникновение апконверсионной люминесценции ионов  $Ho^{3+}$  в частицах  $ZrO_2$ -5 мол.%  $Yb_2O_3$  при возбуждении с J=0.9 к $Bt/cm^2$ , а также в частицах с

х = 10 - 50 при более низкой плотности мощности возбуждения, указывает на наличие взаимодействия РЗ-ионов в исследованных соединениях.

Возбуждение частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x=10-50) непрерывным лазерным излучением с  $\lambda_{возб.}=980$  нм и J=0.9 к $Bt/cm^2$  приводило к возникновению в них теплового излучения (рисунок 5.4 а)). Для наглядности спектры излучения частиц и вольфрамовой лампы представлены на вставке к рисунку 5.4 а) без учета корректировки на спектральную чувствительность установки. Цветовая температура широкополосного излучения, оцененная из спектров, составила 1910-2570 К.

Зависимости интенсивности I широкополосного излучения от мощности возбуждения P в логарифмических координатах для частиц  $ZrO_2$ -х мол.%  $Yb_2O_3$  (x = 10 - 50) были получены на длине волны 680 нм и представлены на рисунке 5.4 б). Тангенс угла наклона данных зависимостей варьируется от 8 до 11 и сопоставим с аналогичным значением в ортофосфатах (N = 10.8). Как и для других частиц, рассмотренных в данной работе ранее, столь высокие значения N указывают на нелинейный характер зависимости I(P) и в совокупности с наличием порогового значения мощности возбуждения, необходимой для появления «белого» излучения, могут свидетельствовать о присутствии лавиноподобных процессов [19, 47, 71].

Как отмечалось в начале главы, нагрев наночастиц под действием интенсивного лазерного излучения может найти практическое применение в биомедицине. На рисунке 5.5 представлены фотографии областей кожи крысы, полученные на 0 - 35 дни после проведения эксперимента.

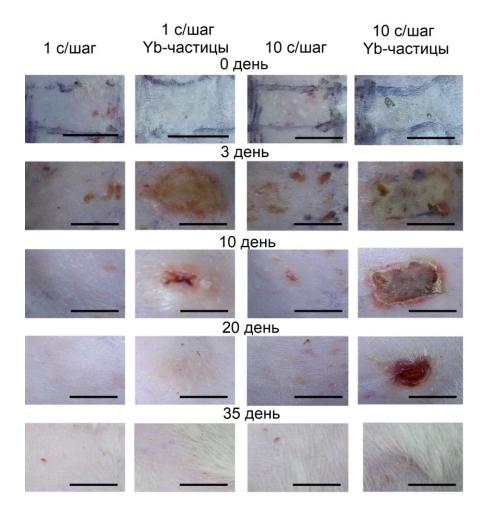


Рисунок 5.5 - Динамика заживления кожных ран у крыс после точечного воздействия лазерного излучения с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм и J = 0.9 кВт/см $^2$  без предварительного покрытия и с предварительным нанесением наночастиц (Yb-Ps). Шкала соответсвует 1 см

После точечного воздействия лазерным излучением с  $\lambda_{возб.} = 980$  нм в областях **A** и **E** без предварительного нанесения наночастиц имелись небольшие по площади поверхностные эпителизированные раны бледно-коричневого цвета. При этом время экспозиции не влияло значительным образом на степень повреждения. Гораздо более выраженные кожные повреждения определялись в областях **B** и **F**, предварительно покрытых наночастицами. Через три дня после процедуры в области **B** с малым временем экспозиции (1сек/точка) имелась рана бледно-розового цвета, покрытая нежным фибрином. В области **F** с большим временем экспозиции

(10 сек/точка) отмечалась рана тёмного цвета, покрытая кожным струпом и фибрина. Некоторое отличие формы ран от прямоугольной (соответствующей геометрии точечного воздействия) обусловлено тем, что при точечном воздействии тепло от каждой из областей кожи, на которые фокусировалось лазерное излучение, равномерно распространялось в радиальном направлении [129], а возникающие при этом повреждения поверхности имели форму круга. Вследствие распространения тепла за пределы точек фокусировки и малого расстояния между этими точками использованный способ воздействия на кожу приводил к образованию ран, представляющих собой сплошное повреждение. На 10 сутки после эксперимента рана в области В за счет краевой эпителизации уменьшилась в размерах в три-четыре раза, а оставшаяся ее часть покрылась струпом. Рана в области F покрылась сухим струпом серо-коричневого цвета. С краев раны имелась бледно розовая полоска эпителизации шириной около 2 мм. На 20 сутки рана в области В полностью эпителизировалась и отмечался рост волос. Рана в области Г уменьшилась в размерах за счет краевой эпителизации и рубцевания, оставшаяся ее часть была покрыта струпом темно розового цвета. На 32 сутки раны в области F зажили полностью за счет краевой эпителизации и рубцевания. Также к этому времени у крыс регенерировал волосистый покров.

Таким образом, сравнительный анализ характера повреждения кожи крыс и динамики ее заживления после воздействия лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб.}} = 980$  нм и  $J = 0.9~\text{kBt/cm}^2$  показал, что предварительное нанесение на нее частиц  $ZrO_2$ -20 мол.%  $Yb_2O_3$  приводит к визуально более выраженному повреждению и увеличивает срок его заживления примерно в полтора-два раза. Также из данного анализа можно оценочно судить о глубине термического повреждения. Известно, что поверхностные раны у крыс (в пределах эпидермиса) заживают в течение двух недель вследствие эпителизации с краев и дна раны [130]. Глубокие раны (при повреждении всей толщины дермы) заживают в течение четырех-пяти недель в виде

краевой эпителизации (при небольших по размеру ранах) или рубцевания. В проведенных нами экспериментах после воздействия лазерным излучением с малым временем экспозиции (1 сек/точка) и предварительным покрытием наночастицами (область В) возникало поверхностное (в пределах эпидермиса) повреждение кожи, которое самостоятельно эпителизировалось в течение 20 суток. Увеличение времени воздействия приводило к глубокому (в пределах дермы) повреждению кожи, которое заживало путем краевой эпителизации в течение 32 суток.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В работе получены следующие основные результаты и выводы:

- 1. При возбуждении интенсивным лазерным излучением в полосу поглощения ионов-активаторов частиц  $Y_{1-x}Er_xPO_4$  (x=0.25-1),  $Y_{1-x}Er_xVO_4$  (x=0.25-1),  $Y_{1-x}Dy_xVO_4$  (x=0.05-0.5),  $ZrO_2$ -x мол.%  $Er_2O_3$  (x=5-25),  $CaF_2$ -25 мол.%  $ErF_3$ ,  $LaGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и  $BiGeSbO_6$  (легированных ионами  $Pr^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) зарегистрировано широкополосное «белое» излучение имеющее тепловую природу. Показано, что пороговые условие возникновения и свойства данного излучения зависят от вида и характеристик оптического перехода, для которого осуществляется возбуждение, ширины запрещённой зоны и особенностей кристаллической структуры материала.
- 2. Впервые исследованы спектрально-люминесцентные характеристики концентрационных рядов твердых растворов  $La_{1}$  $_{x}$ Pr $_{x}$ Ga $_{0.5}$ Sb $_{1.5}$ O $_{6}$  (x = 0 - 1) и Bi $_{1-x}$ Pr $_{x}$ GeSbO $_{6}$  (x = 0 - 0.5). Выявлено тушение люминесценции для перехода  $^{1}D_{2} \rightarrow {}^{3}H_{4}$  ионов  $Pr^{3+}$ , обусловленное процессом кросс-релаксации ( ${}^{1}D_{2} \rightarrow {}^{1}G_{4}$ )  $\rightarrow$  ( ${}^{3}F_{4} \rightarrow {}^{3}H_{4}$ ) ионов  $Pr^{3+}$  при х > 0.07 для  $La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  и x > 0.25 для  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0 - 0.5). При возбуждении частиц  $Bi_{1-x}Pr_xGeSbO_6$  (x = 0 – 0.5) излучением с  $\lambda_{\text{изл.}}$  = 457 нм выявлена полоса люминесценции с максимумом 719 нм, обусловленная дефектами, связанными со структурными особенностями полиэдра Ві-О.
- 3. Отсутствие спектров апконверсионной люминесценции для наночастиц YErVO<sub>4</sub> ( $C_{Er}=28.5$  ат. %) со средними размерами 45 нм, обусловлено взаимодействием ионов  $Er^{3+}$  с присутствующими в них ОН группами. При воздействии на данные частицы лазерным излучением с  $\lambda_{изл.}=1550$  нм и плотностью мощности J=1.9 кВт/см<sup>2</sup> зарегистрировано широкополосное «белое» излучение в результате нагрева частиц. Нагревание частиц приводит к удалению ОН групп. Данный факт подтверждается наличием спектров апконверсионной люминесценции, обусловленной

переходами  ${}^2{\rm H}_{11/2}, {}^4{\rm S}_{3/2}, {}^4{\rm F}_{9/2}, {}^4{\rm I}_{9/2} \rightarrow {}^4{\rm I}_{15/2}$  ионов  ${\rm Er}^{3+}$ , зарегистрированных при их возбуждении излучением с  $\lambda_{\rm изл.}=1550$  нм и плотностью мощности  ${\rm J}=0.3$  кВт/см², в области, где предварительно наблюдалось широкополосное «белое» излучение при воздействии на частицы YErVO<sub>4</sub> ( ${\rm C}_{\rm Er}=28.5$  ат. %) излучением с  $\lambda_{\rm изл.}=1550$  нм и плотностью мощности  ${\rm J}=1.9$  кВт/см².

- 4. Широкополосное тепловое излучение для наночастиц YErVO<sub>4</sub> ( $C_{Er} = 28.5$  ат. %) со средним размером 45 нм наблюдается при меньших значениях плотности мощности J = 0.8 кВт/см<sup>2</sup> по сравнению с наночастицами со средними размерами 320 нм и 520 нм (J = 1.4 кВт/см<sup>2</sup>), что обусловлено наличием большего числа дефектов в наночастицах с меньшим размером.
- 5. В ходе экспериментов *in-vivo* продемонстрировано, что предварительное нанесение иттербий-содержащих наночастиц диоксида циркония на поверхность биоткани способствует усилению теплового эффекта при воздействии на неё интенсивным лазерным излучением с  $\lambda_{\text{изл.}} = 980$  нм и плотностью мощности, равной  $0.9~\text{kBt/cm}^2$ .

В заключение автор диссертации считает своим долгом поблагодарить профессора кафедры общей физики МГУ им. Н.П. Огарёва д. ф.-м. н. профессора Рябочкину Полину Анатольевну за тему диссертационного исследования, оказание помощи в обсуждении рабочих процессов и наставления в ходе выполнения данной работы.

Благодарю коллектив лаборатории химического синтеза ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова в лице д. х. н. А. В. Егорышевой, Ольги Гайтко, Светланы Голодухиной и Варвары Веселовой синтез образцов за наноразмерных кристаллических частиц концентрационных рядов ортофосфатов и ортованадатов иттрия, диоксида циркония легированных ионами  $\mathrm{Er}^{3+}$  и концентрационных рядов лантановых и висмутовых розиаитов легированных ионами  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ . Также автор благодарит Егорышеву Анну Владимировну за исследование морфологии, (методом сканирующей электронной микроскопии), и фазового анализа, (методом рентгеновской дифракции), кристаллических частиц ортофосфатов и ортованадатов иттрия, диоксида циркония и фторида кальция легированных ионами  $\mathrm{Er}^{3+}$  и концентрационных рядов лантановых и висмутовых розиаитов легированных ионами Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>.

Федеральный Благодарю Александру Атанову научно-«Кристаллография **PAH** исследовательский центр И фотоника» исследование морфологии, методом просвечивающей электронной микроскопии, частиц  $Y_{0.75}Er_{0.25}VO_4$  с различными температурами отжига.

Выражаю благодарность Хрущалиной Светлане Александровне, Ляпину Андрею Александровичу, Артемову Сергею Алексеевичу за помощь при проведении спектрально-люминесцентных экспериментов.

Выражаю благодарность Кяшкину Владимиру Михайловичу за помощь при изучении фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии и ценные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1. Jüstel, T. New Developments in the Field of Luminescent Materials for Lighting and Displays / T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda // C. Angew. Chem. Int. Ed. 1998, –V. 37, P. 3084.
- 2. Ozawa, L. Cathode Ray Tube Phosphors / L. Ozawa, M. Itoh // Chem. Rev. 2003, –V. 103, P. 3835.
- 3. Каминский, А. А. Лазерные кристаллы. / А. А. Каминский. М.: Наука, 1975. – 256 С.
- 4. Krupa, J. -C. Physics of Laser Crystals. / J. -C. Krupa, N. A. Kulagin Springer. 2003, P. 276.
- 5. Kaminskii, A. A. Tetragonal YPO<sub>4</sub> a novel SRS-active crystal / A. A. Kaminskii, M. Bettinelli, A. Speghini, H. Rhee, H. J. Eichler, G. Mariotto // Las. Phys. Lett. 2008, –V. 5, P. 367.
- 6. Vetrone, F. Significance of  $Yb^{3+}$  concentration on the upconversion mechanisms in codoped  $Y_2O_3$ :  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  nanocrystals / F. Vetrone, J.- C. Boyer, J. A. Capobianco // J. Appl. Phys. 2004, V. 96, No 1, P. 661 667.
- 7. Zhi, G. Synthesis and characterization of  $Er^{3+}$  doped  $CaF_2$  nanoparticles / G. Zhi, J. Song, B. Mei, W. Zhou // J. of All. and Comp.— 2011, V. 509, P. 9133 9137.
- 8. Hao, S. Tuning the size and upconversion emission of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup> nanoparticles through Yb<sup>3+</sup> doping / S. Hao, W. Shao, H. Qiu, Y. Shang, R. Fan, X. Guo, L. Zhao, G. Chen, C. Yang // RSC Adv.—2014, –V. 4, P. 56302.
- 9. Чернов, М. В. Люминесцентные экраны для наблюдения инфракрасных лазерных пучков большого диаметра / Чернов М. В., Ляпин А. А., Кузьмин А. М. // Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2020. 704 с.

- 10. Casanova, D. Counting the Number of Proteins Coupled to Single Nanoparticles / D. Casanova, D. Giaume, M. Moreau, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, A. Alexandrou // J. Am. Chem. Soc. 2007. –V. 129, № 42. P. 12592.
- 11. Fischer, S. Upconversion quantum yield of  $Er^{3+}$ -doped  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub> and  $Gd_2O_2S$ : The effects of host lattice,  $Er^{3+}$  doping, and excitation spectrum bandwidth / S. Fischer, R. Martín-Rodríguez, B. Fröhlich, K. W. Krämer, A. Meijerink, J. C. Goldschmidt // J. Lumin.- 2014. –V. 153, P. 281.
- 12. Simon, D. T. Electron-phonon dynamics in an ensemble of nearly isolated nanoparticles / D. T. Simon, M. R. Geller // phys. Rev. B.- 2001, -V. 64, -P. 115412.
- 13. Geller, M. R. Theory of electron–phonon dynamics in insulating nanoparticles / M. R. Geller, W. M. Denis, V. A. Markel, K. R. Patton, D. T. Simon, H.-S. Yang // Phys. B.- 2002, -V. 316/317, P. 430.
- 14. Buissette, V. Luminescence properties of YVO<sub>4</sub>:Ln (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) / V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P. Aschehoug, B. Viana // Nanopart. Surf. Scien.- 2003, -V. 532(4), P. 444–449.
- 15. Samsonova, E. Energy Transfer Kinetics Probe for OH- Quenchers in the YPO<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> Nanocrystals Suitable for Imaging in the Biological Tissue Transparency Window, / E. Samsonova, A. V. Popov, A. S. Vanetsev, K. Keevend, E. O. Orlovskaya, V. Kiisk, S. Lange, U. Joost, K. Kaldvee, U. Mäeorg, N. A. Glushkov, A. V. Ryabova, I. Sildos, V. V. Osiko, R. Steiner, V. B. Loschenov, Yu. V. Orlovskii, // Phys. Chem. Chemic. Phys. 2014, -V. 16, P. 26806 26815.
- 16. Vanetsev, A. S. Phase composition and morphology of nanoparticles of yttrium orthophosphates synthesized by microwave-hydrothermal treatment: the influence of synthetic conditions / A. S. Vanetsev, E. V. Samsonova, O. M. Gaitko, K. Keevend, A. V. Popov, U. Mäeorg, H. Mändar, I. Sildos, Yu. V. Orlovskii // J. of All. Comp. 2015, –V. 639, P. 415 421.
- 17. Vanetsev, A. Relation of crystallinity and fluorescent properties of LaF<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> nanoparticles synthesized with different water based techniques / A. Vanetsev, K. Kaldvee, L. Puust, K. Keevend, A. Nefedova, S. Fedorenko, A.

- Baranchikov, I. Sildos, M. Rähn, V. Sammelselg, Yu. Orlovskii // Chemistry Select.- 2017, -V. 2, P. 4874 4881.
- 18. Strek, W. White emission of lithium ytterbium tetraphosphate nanocrystals / W. Strek, L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, A. Lukowiak, R. Wiglusz, D. Hreniak // Opt. Exp. 2011, –V. 19, № 15, P. 14083 14092.
- 19. Zhu, Y. Broad white light and infrared emission bands in  $YVO_4:Yb^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$  ( $Ln^{3+} = Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ , or  $Ho^{3+}$ ) / Y. Zhu, W. Xu, C. Li, H. Zhang, B. Dong, L. Xu, S. Xu, H. Song // Appl. Phys. Express.— 2012, –V. 5, P. 092701.
- 20. Marciniak, L. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Er nanocrystals / L. Marciniak, W. Strek, D. Hreniak, Y. Guyot // Appled Phys. Lett.– 2014, –V. 105, P. 173113.
- 21. Хрущалина, С. А. Широкополосное излучение белого света в наноразмерных кристаллических порошках ортофосфатов иттрия, легированных ионами Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>, при воздействии лазерным излучением с длиной волны 972 нм / С. А. Хрущалина, П. А. Рябочкина, В. М. Кяшкин, А. С. Ванецев, О. М. Гайтко, Н. Ю. Табачкова // Письма в ЖЭТФ.— 2016, –V. 103, № 5, Р. 342 349.
- 22. Рябочкина, П. А. Особенности взаимодействия лазерного излучения ближнего ИК-диапазона с наноразмерными Yb-содержащими диэлектрическими частицами / П. А. Рябочкина, С. А. Хрущалина, В.М. Кяшкин, А.С. Ванецев, О.М. Гайтко, Н.Ю. Табачкова // Письма в ЖЭТФ.—2016, –V. 103, № 12, Р. 836 845.
- 23. Хрущалина, С.А. Взаимодействие лазерного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов спектра с Er- и Yb- содержащими диэлектрическими частицами: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Хрущалина Светлана Александровна.— Саранск, 2016. 167 с.
- 24. Marciniak, L. Laser induced broad band anti-Stokes white emission from LiYbF<sub>4</sub> nanocrystals / L. Marciniak, R. Tomala, M. Stefanski, D. Hreniak, W. Strek // J. Rare Earth.— 2016, –V. 34, P. 227 234.

- 25. Звездин, А. К. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах А. К. Звездин, В. М. Матвеев, А. А. Мухин, А. И. Попов М.:Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1985. 296 с.
- 26. Ельяшевич, М. А. Спектры редких земель М. А. Ельяшевич. М.:Гос. Изд. Тех.-Теор.Лит., 1953 456 с.
- 27. Жмурин, П. Н. Спектроскопия редкоземельных ионов в объемных и наноразмерных кристаллах / П. Н. Жмурин, Ю. В. Малюкин. Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. 338 с.
- 28. Знаменский, Н. В. Температурно-зависимая сегрегация примесных ионов  $Pr^{3+}$  в нанокристаллах  $Y_2SiO_5:Pr^{3+}$  и  $YPO_4:Pr^{3+}$  / Н. В. Знаменский, П. О. Максимчук, Ю. В. Малюкин, А. А Маслов, В. В. Семинько, А. Ю. Шашков // ЖЭТФ.— 2013, –V. 143, № 4, Р. 665 673.
- 29. Yang, L. Control Over the Crystallinity and Defect Chemistry of YVO<sub>4</sub> Nanocrystals for Optimum Photocatalytic Property / L. Yang, G. Li, W. Hu, M. Zhao, L. Sun, J. Zheng, T. Yan, L. Li // Eur. J. Inorg. Chem.- 2011, –V. 14, P. 2211.
- 30. Stouwdam, J. W. Improvement in the Luminescence Properties and Processability of LaF<sub>3</sub>/Ln and LaPO<sub>4</sub> Nanoparticles by Surface Modification / J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel // Langmuir. 2004, –V. 20, P. 11763.
- 31. Orlovskii, Yu. V. NIR fluorescence quenching by OH acceptors in the  $\mathrm{Nd}^{3+}$  doped  $\mathrm{KY}_3\mathrm{F}_{10}$  nanoparticles synthesized by microwave-hydrothermaltreatment / Yu.V. Orlovskii, A.S. Vanetsev, K. Keevend, K. Kaldvee, E.V. Samsonova, L. Puust, B. del Rosal, D. Jaque, A.V. Ryabova, A.E. Baranchikov, S. Lange, I. Sildos, J. Kikas, V. B. Loschenov // J. All. Comp.– 2016,  $-\mathrm{V}$ . 661,  $-\mathrm{P}$ . 312.
- 32. Ramasesha, K. Water vibrations have strongly mixed intra- and intermolecular character / K. Ramasesha, L. De Marco, A. Mandal, A. Tokmakoff // Nat. Chem.— 2013, –V. 5, P. 935.

- 33. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. / F. Auzel // Chem. Rev.- 2004, –V. 104, №1, P. 139 173.
- 34. Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters /N. Bloembergen // Phys. Rev. Lett. 1959, –V. 2, P. 84 85.
- 35. Овсянкин, В. В. Кооперативная сенсибилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами / В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Письма в ЖЭТФ.— 1966, –V. 4, Р. 471 474.
- 36. Krämer, K. W. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors / K. W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, S. R. Lüthi, G. Chen // Chem. of Mat. 2004. –V. 16, № 7, P. 1244 1251.
- 37. Sun, Y. Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF<sub>4</sub>: Yb, Er nanocrystals / Y. Sun, Y. Chen, L. Tian, Y. Yu, X. Kong, J. Zhao, H. Zhang // Nanotec. 2007. –V. 18, № 27, P. 275609.
- 38. Ultrasmall monodisperse NaYF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence / G. Chen, T. Y. Ohulchanskyy, R. Kumar, H. Agren, P. N. Prasad // ACS nano.— 2010, -V. 4, N<sub>2</sub> 6, -P. 3163 3168.
- 39. Wang, F. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals / F. Wang, X. Liu //Chem. Soc. Rev. 2009. –V. 38, № 4. P. 976 989.
- 40. Brown, E. Near-Infrared and Upconversion Luminescence in Er:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics under 1.5 lm Excitation / E. Brown, U. Hommerich, A. Bluiett, C. Kucera, J. Ballato, S. Trivedi // J. Am. Ceram. Soc.- 2014. –V. 97, P 2105 2110.
- 41. Noginov, M. A. Two-step upconversion luminescence in Yb:Tb:YSGG crystal / M. A. Noginov, P. Venkateswarlu, M. Mahdi // J. Opt. Soc. Am. B.- 1996. –V. 13, № 4, P. 735 741.

- 42. Xia, Z. Synthesis and upconversion luminescence properties of  $CaF_2$ :Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanoparticles obtained from SBA-15 template / Z. Xia, P. Du // J. Mater. Res.- 2010. -V. 25, No 10, P. 2035 2041.
- 43. Patel, D. N. Diode-pumped violet energy upconversion in BaF<sub>2</sub>:Er<sup>+3</sup> / D. N. Patel, R. B. Reddy, S. K. Nash-Stevenson // Appl. Opt.- 1998. -V. 37, № 33, P. 7805 7808.
- 44. Assaaoudi, H. Annealing-induced ultra-efficient NIR-to-VIS upconversion of nano-/micro-scale a and b NaYF4:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> crystals / H. Assaaoudi, G.-B. Shan, N. Dyck, G. P. Demopoulos // Cryst. Eng. Comm.- 2013. -V. 15, P. 4739 4746.
- 45. Redmond, S. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders / S. Redmond, S. C. Rand, X. L. Ruan, M. Kaviany // J. of Appl. Phys. 2004, –V. 95, P. 4069.
- 46. Miao, C. Super-intense white upconversion emission of  $Yb_2O_3$  polycrystals and its application on luminescence converter of dye-sensitized solar cells / C. Miao, T. Liu, Y. Zhu, Q. Dai, W. Xu, L. Xu, S. Xu, Y. Zhao, H. Song // Opt. Lett.–2013, –V. 38, N 17, P. 3340 3343.
- 47. Chen, Z. Up-conversion luminescence from single vanadate through blackbody radiation harvesting broadband near-infrared photons for photovoltaic cells / H. Jia, K. Sharafudeen, W. Dai, Y. Liu, G. Dong, J. Qiu // Journal of Alloys and Compounds.— 2016, –V. 663, P. 204 210.
- 48. Hikichi, Y. Melting Temperatures of Monazite and Xenotime / Y. Hikichi, T. Nomura // J. Am. Cer. Soc.- 1987, –V. 70, № 10, P. 252.
- 49. Silva Filho, C. I. Bright thermal (blackbody) emission of visible light from LnO<sub>2</sub> (Ln = Pr, Tb), photoinduced by a NIR 980 nm laser / C. I. Silva Filho, A. L. Oliveira, S. C. F. Pereira, Gilberto F. de Sá, L. L. da Luz, S. Alves Júnior // Dalt. Trans.—2019, –V. 48, P. 2574 2581.
- 50. Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. Rietveld, // J. Appl. Cryst.—1969, –V. 2, P. 65.

- 51. Jones, F. W. The Measurement of Particle Size by the X-Ray Method / F. W. Jones // Proc. Royal Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci. 1938, –V. 166, –P. 16.
- 52. Магунов, А. Н. Спектральная пирометрия / А. Н. Магунов Приб. и техн. экспер. 2009. №4. С. 5.
- 53. Kortüm, G. Die Theorie der diffusen Reflexion von Licht an pulverförmigen Stoffen / Kortüm G., Vogel J. // Z. Physik. Chem. N. F.- 1958, V. 18, P. 230.
- 54. Бёккер Ю. Спектроскопия = Spektroskopie / Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
- 55. Больщиков, Ф. А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами  $Tm^{3+}$ : Дисс. ... канд. физ.-мат. наук.: 01.04.07 / Больщиков Федор Александрович.— Саранск, 2010. 117 с.
- 56. Ляпин, А. А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики  $CaF_2$ :Тт,  $CaF_2$ :Но и их применение в лазерной физике : Дисс. ... канд. физ.-мат. наук.: 01.04.07 / Ляпин Андрей Александрович.- Саранск.- 2014.— 142 с.
- 57. Бутусов, М. М. Волоконная оптика и приборостроение / М. М. Бутусов, С. Л. Галкин, С. П. Оробинский, Б. П. Пал // Л.: Машиностроение, 1987, 327 с.
- 58. Козанне, А. Оптика и связь / А. Козанне, Ж. Флере, Г. Мэтр, М. Руссо // Издательство Москва «Мир», 1984, 504 с.
- 59. Справочник по лазерам / под. Ред. А. М. Прохорова. В 2-х томах. Т. 2. // М.: Советское радио.— 1978. - 504 с.
- 60. Мигалина, И. В. Расчет цветности излучения: учебнометодические указания к курсовой расчетно-графической работе / И. В. Мигалина. — М.: МАРХИ, 2011. — 36 с.

- 61. Bos, J. J. Lanthanide energy levels in YPO<sub>4</sub> / J. J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, B. Viana // Rad. Meas.- 2008, -V. 43, P. 222 226.
- 62. Krumpel, A. H. Lanthanide 4f-level location in AVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (A = La, Gd, Lu) crystals / A. H. Krumpel, E. van der Kolk, E. Cavalli, P. Boutinaud, M. Bettinelli, P. Dorenbos // J. Phys.: Condens. Matt.- 2009, -V. 21, P. 115503.
- 63. Da-Wei, W. Scintillation properties of YPO<sub>4</sub>:RE (RE=Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> or Nd<sup>3+</sup>) / W. Da-Wei, H. Shi-Hua, Y. Fang-Tian, T. Ye // Chin. Phys. C.- 2009, -V. 33, N0 11, P. 1019 1022.
- 64. Fujimoto, Y. Comparative study of optical and scintillation properties of YVO<sub>4</sub>, (Lu<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>)VO<sub>4</sub>, and LuVO<sub>4</sub> single crystals / Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, V. Chani, V. V. Kochurikhin, A. Yoshikawa // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A.- 2011, -V. 635, P. 53 56.
- 65. Gonz'alez, F. Emission of white-light in cubic  $Y_4Zr_3O_{12}$ : $Yb^{3+}$  induced by a continuous infrared laser / F. Gonz'alez, R. Khadka, R. L'opez-Ju'arez, J. Collins, B. Di Bartolo // J. Lumin.- 2018, -V. 198, P. 320 326.
- 66. Sobolev, B. P. The rare earth trifluorides. part 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides / B. P Sobolev. // Barcelona: Institut d'Estudis Catalans.—2000, P. 530.
- 67. Kizilyalli, M. Crystal data for lanthanide orthophosphates. / M. Kizilyalli, A. J. E. Welch // J. Ceram. Soc. Jpn.- 1974, -V. 82, № 5, P. 284 290.
- 68. Chakoumakos, B. C. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type MVO<sub>4</sub> (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) / B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner // J. of Sol. State Chem.- 1994, -V. 109, № 1, P. 197 202.
- 69. Антипенко Б.М., Томашевич Ю.В. Параметры интенсивности для  $\mathrm{Er}^{3+}$ ,  $\mathrm{Ho}^{3+}$ ,  $\mathrm{Tm}^{3+}$  в кристалле иттрий алюминиевого граната // Оптика и спектроскопия.- 1978, Т. 44, № 2, С. 272 275.
- 70. Михайлов, В. А.  $GdVO_4$ : $Tm^{3+}$  новая эффективная среда для двухмикронных лазеров с диодной накачкой / В. А. Михайлов, Ю. Д. Заварцев, А. И. Загуменный // Квант. электрон. 1997, -V. 24, № 1, -P. 15 16.

- 71. Lomheim, T. S. Optical-absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate / T. S. Lomheim, L. G. DeShazer // J. Appl. Phys.- 1978. -V. 49, № 11, P. 5517.
- 72. Feofilov, P. P. Cooperative Luminescence of Solids/ P. P. Feofilov, V. V. Ovsyankin // Appl. Opt.- 1967, -V. 6, № 11, P. 1828 1833.
- 73. Begun, G. M. Raman spectra of the rare earth orthophosphates / G. M. Begun, G. W. Beall, L.A. Boatner, W.J. Gregor // J. Raman Spectrosc.— 1984, -V. 11, P. 273.
- 74. Miller, S. A. Lattice vibrations of yttrium vanadate, / S. A. Miller, H. H. Caspers, H. E. Rast // Phys. Rev.- 1968, -V. 168, P. 964 969.
- 75. Shi, H. Ab initio calculations of the CaF<sub>2</sub> electronic structure and F centers / H. Shi, R. I. Eglitis, G. Borstel // Phys. Rev. B.- 2005, -V. 72, P. 045109.
- 76. KazanskiÏ, S. A. Absorption of the energy of a low-frequency field by an electron spin-spin reservoir of transition ions in dielectric crystals / S. A. KazanskiÏ // JETP Lett.— 1983, –V. 84, P. 1202 1212.
- 77. Sobolev, B. P. Fluorite  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  phases (M = Ca, Sr, Ba; R = rare earth elements) as nanostructured materials / B. P. Sobolev, A. M. Golubev, P. Herrero // Cryst. Rep.- 2003, -V. 48, No 1, P. 141 161.
- 78. Sorokin, N. I. Correlation between the Fluorine Ion Conductivities of  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  (CaF<sub>2</sub> Type) and  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  (LaF<sub>3</sub> Type) Crystals in the  $SrF_{2-}$  RF<sub>3</sub> Systems (R = La Nd) / N. I. Sorokin, B. P. Sobolev // Phys. Solid State.– 2019, –V. 61, P. 2034.
- 79. Nicoloso, N. Optical absorption studies of tetragonal and cubic thin-film yttria-stabilized zirconia / N. Nicoloso, A. Löbert, B. Leibold // Sensors and Actuators B.– 1992, –V. 8, № 3, P. 253 256.
- 80. Soares, M. R. N. Upconversion luminescence and blackbody radiation in tetragonal YSZ co-doped with Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> / M. R. N. Soares, M. Ferro, F. M. Costa, T. Monteiro // Nanosc.- 2015, –V. 7, № 47, P. 19958 19969.

- 81. Wang, J. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16% / J. Wang, T. Ming, Z. Jin, J. Wang, L.-D. Sun, C.-H. Yan // Nat. Commun. 2014, -V. 5, № 1, P. 5669.
- 82. Hikichi, Y. Mechanochemical changes of Weinschenkite-type RPO sub 4 ter dot 2H sub 2 O (R = Dy, Y, Er, or Yb) by grinding the thermal reactions of the ground specimens / Y. Hikichi, T. Sasaki, K. Murayama, T. Nomura, M. Miyamoto // J. Am. Ceram. Soc.-1989, –V. 72, P. 1073.
- 83. Popov, P. A. Thermal conductivity of single crystals with a fluorite structure: Cadmium fluoride / P. P. Fedorov, V. V. Osiko // Phys. Solid State.— 2010, –V. 52, P. 504 508.
- 84. Filho, P. C. S. Reverse Microemulsion Synthesis, Structure, and Luminescence of Nanosized REPO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (RE = La, Y, Gd, or Yb, and Ln = Eu, Tm, or Er) / P. C. S. Filho, O. A. Serra // J. Phys. Chem. C.– 2011, -V. 115, P. 636.
- 85. Nguyen, H.-D. Preparation and characterization of nanosized  $(Y,Bi)VO_4$ :Eu<sup>3+</sup> and  $Y(V,P)O_4$ :Eu<sup>3+</sup> red phosphors / H.-D. Nguyen, S.-il Mho, In-H. Yeo // J. Lum.– 2009, –V. 129, № 12, P. 1754 1758.
- 86. Azadgoli, B. Laser applications in surgery / B. Azadgoli, R. Y. Baker // Ann. Transl. Med.– 2016, –V. 4, № 23, P. 452.
- 87. Pozner, J. N. Laser resurfacing: full field and fractional / J. N. Pozner, B. E. DiBernardo // Clin. Plast. Surg. 2016, –V. 43, № 3, P. 515 525.
- 88. Klein, A. Laser thermal therapy of benign skin tumours: review and update / A. Klein, W. B. Umler, M. Landthaler, P. Babilas // Int. J. Hypert. 2011, –V. 27, №8, P. 762 770.
- 89. Belikov, A. V. 980 nm diode laser with automatic power control mode for dermatological applications / A. V. Belikov, M. L. Gelfond, K. V. Shatilova, S. A. Sosenkova, A. A. Lazareva // Proc. of SPIE-OSA Biomed. Optics.— 2015, –V. 9542, P. 95420.
- 90. Magunov, A. N. Spectral pyrometry (Review) / A. N. Magunov // Instrum. Exp. Tech.- 2009, -V. 52, P. 451 472.

- 91. V. V. Osiko, M. A. Borik and E. E. Lomonova, Technique Springer Handbook of crystal growth.- 2010, C. 14, -V. 353, P. 432 477.
- 92. Wachsman, E. D. Spectroscopic investigation of oxygen vacancies in solid oxide electrolytes / E. D. Wachsman, N. Jiang, C. W. Frank, D. M. Mason, D. A. Stevenson // Appl. Phys. A Solids Surf. 1990, -V. 50, №6, P. 545 549.
- 93. А. С. Марфунин Введение в физику минералов. М.: «Недра», 1974, 328 с.
- 94. Garces, N. Y. Electron paramagnetic resonance and optical absorption study of V<sup>4+</sup> centres in YVO<sub>4</sub> crystals / N. Y. Garces, K. T. Stevens, G. K. Foundos, L. E. Halliburton // J. Phys.: Condens. Matter.- 2004, -V. 16, P. 7095.
- 95. Silverstein, R. M. Spectrometric identification of organic compounds / R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill // Org. Mass Spect.-1991, -V. 26, P. 813.
- 96. AHmed, M. B. Fourier transform infrared and near-infrared spectroscopic methods for the detection of toxic Diethylene Glycol (DEG) contaminant in glycerin based cough syrup / M. B. AHmed, M. P. McLeod, J. Nézivar, A. W. Giuliani, M. K. Ahmed, M. P. McLeod, J. Nézivar, A. W. Giuliani // Spectroscopy.- 2010, -V. 24, P. 601.
- 97. Егорышева, А. В. Синтез, структура и термические свойства сложных оксидов  $LnGa_{0.5}Sb_{1.5}O_6$  со структурой типа розиаита / А. В. Егорышева, С. В. Голодухина, А. В. Тюрин, А. В. Хорошилов, В. О. Веселова, Р. Д. Светогоров // ЖНХ.- 2019, -V. 64, № 9, Р. 901 908.
- 98. B. Denker E. Shklovsky Handbook of solid-state lasers: materials, systems and applications. Oxford: Woodhead, 2013.
- 99. Mill, B. V. Formation of Phases with the  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$  Structure in  $Ln_2O_3-M_2O_3-GeO_2-BeO$  (Ln = La Gd, M = Ga, Al, Fe, Cr) Systems / B. V. Mill, Z. A. Kazei, D. M. Tsymbarenko // Russ. J. Inorg. Chem.- 2018, -V. 63, No. 10, P. 1283.
- 100. Gardner, J. S. Magnetic pyrochlore oxides / J. S. Gardner // Rev. Mod. Phys.- 2010, -V. 82, № 1, P. 53.

- 101. Royer, S. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides / S. Royer, D. Duprez // Chem. Cat. Chem.- 2011, -V. 3, № 1, P. 24.
- 102. Raju, N.P. Transition to long-range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore antiferromagnet Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> / N. P. Raju, M. Dion, M. J. P. Gingras, T. E. Mason, J. E. Greedan // Phys. Rev. B: Condens. Matter.- 1999, -V. 59, № 22, P. 14489.
- 103. Krasnobaeva, O. N. Ytterbium-Containing Oxide Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Hydrocarbons / O. N. Krasnobaeva, I. P. Belomestnykh, T. A. Nosova, D. F. Kondakov, V. P. Danilov // Russ. J. Inorg. Chem.- 2018, -V. 63, № 11, P. 1419.
- 104. Egorysheva, A.V. Synthesis and characterization of new isostructural series LnFe<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>O<sub>6</sub> (Ln = La-Sm) exhibiting high catalytic activity in CO oxidation Egorysheva / A. V. Egorysheva, O. G. Ellert, E. Yu. Liberman, D. I. Kirdyankin, S. V. Golodukhina, O. M. Gajtko, R. D. Svetogorov // J. Alloys Compd.- 2019, -V. 777, P. 655.
- 105. Timmermans, C. W. M. The luminescence of some oxidic bismuth and lead compounds / C. W. M. Timmermans, G. J. Blasse // Solid State Chem.- 1984, -V. 52, P. 222 232.
- 106. Mazurak, Z. G. Spectroscopic Properties and Luminescence Concentration Quenching of the  $Pr^{3+}$  Ion in  $La_{1-x}Pr_xOCI$  / Z. G. Mazurak, J. P. M. Van Vliet, G. Blasse // J. Solid State Chem.- 1987, -V. 68, P. 221 233.
- 107. Chen, H. Luminescence concentration quenching of  ${}^{1}D_{2}$  state in YPO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> / H. Chen, R. Lian, M. Yin, L. Lou, W. Zhang, S. Xia J.-C. Krupa // J. Phys. Condens. Matter.- 2001, -V. 13, P. 1151 1158.
- 108. Dornauf, H. Concentration-dependent fluorescence-quenching in La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>P<sub>5</sub>O<sub>14</sub>, / H. Dornauf, J. Heber // J. Lumin.- 1980, -V. 22, P. 1 16.
- 109. Yang, S.-L. KZn<sub>4</sub>SbO<sub>7</sub> and KZn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>12</sub>: syntheses, structures and photophysics of Sb<sup>5+</sup> control materials / S.-L. Yang, W.-D. Cheng, H. Zhang, Ch.-Sh. Lin, W.-L. Zhang, Zh.-Zh. He // Dalton Trans.- 2010, -V. 39, P. 9547 9553.

- 110. Ming, Ch. Strong white light in  $P_2O_5$ –Li<sub>2</sub>O–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass doped with  $Pr^{3+}$  ion, / Ch. Ming, Y. Han, F. Song, X. Ren, L. An // Opt. Commun.- 2013, -V. 311, P. 245 247.
- 111. Zeng, H. Tunable Multicolor Emission and Energy Transfer of Sb<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> Codoped Phosphate Glasses by Design / H. Zeng, Q. Yu, Zh. Wang, L. Sun, J. Ren, G. Chen, J. Qiu // J. Am. Ceram. Soc.- 2013, -V. 96, P. 2476 2480.
- 112. Srivastava, A. M. Luminescence of Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Bi<sup>3+</sup> in the Weberite NaGdSb<sub>2</sub>0<sub>7</sub> / A. M. Srivastava // J. Lumin.- 1996, -V. 69, P. 301 309.
- 113. Egorysheva, A. V. Synthesis, structural feature and properties of rosiait structure compound BiGeSbO<sub>6</sub> / A. V. Egorysheva, S. V. Golodukhina, A. V. Khoroshilov, A. V. Tyurin, O. M. Gajtko, R. D. Svetogorov, A. L. Trigub // Ceram. Int.- 2020, -V. 46, P. 7413 7420.
- 114. L. Cheng, L. Investigation of the luminescence properties of Dy<sup>3+</sup>-doped α-Gd<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors / L. Cheng, X. Li, J. Sun, H. Zhong, Y. Tian, J. Wan, W. Lu, Y. Zheng, T. Yu, L. Huang, H. Yu, B. Chen // Physica B: Condensed Matter.- 2010, -V. 405, № 21, P. 4457 4461.
- 115. Kolesnikov, I. E. Structural, luminescence and thermometric properties of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:Dy<sup>3+</sup> temperature and concentration series. / I. E. Kolesnikov, A. A. Kalinichev, M. A. Kurochkin, E. V.Golyeva, A. S. Terentyeva, E. Yu. Kolesnikov, E. Lähderanta // Sci. Rep.-2019, -V. 9, P. 2043.
- 116. Chemingui, S. Synthesis and luminescence characteristics of Dy3<sup>+</sup> doped KLa(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / S. Chemingui, M. Ferhin, K. Horchani-Naifer, M. Férid // J. of Lumin.- 2015, -V. 166, P. 82 87.
- 117. Stebbins, William G. Enhanced Healing of Surgical Wounds of the Lower Leg Using Weekly Zinc Oxide Compression Dressings / William G. Stebbins, M.D., C. William Hanke, M.D., MPH, Jeffrey Petersen, M.D. // Dermat. Ther.- 2011, -V. 24, P. 125.
- 118. Wollina U. Three hundred patients treated with ultrapulsed 980 nm diode laser for skin disorders / U. Wollina // Indian J. Dermatol.- 2016, -V. 61, P. 540.

- 119. A. V. Belikov, Soft tissue cutting efficiency by 980 nm laser with carbon-, erbium-, and titanium-doped optothermal fiber converters / A. V. Belikov, A. V. Skrypnik // Lasers Surg Med.- 2019, -V. 51, P. 185.
- 120. Belikov, A. V. Experimental and theoretical study of the heating dynamics of carbon-containing optothermal fibre converters for laser surgery / A. V. Belikov, A. V. Skrypnik, V. Yu. Kurnyshev, K. V. Shatilova // Quant. Electron.- 2016, -V. 46, P. 534.
- 121. Romanos, G. E. Temperature Change from Diode Lasers in Oral Mucosa: An Ex Vivo Study / G. E. Romanos, U. Malhotra, R. W. Tedesco, W. Hou, R. Delgado-Ruiz // Photobiom. Phot. Laser. Surg.- 2021, -V. 39, P. 334.
- 122. Kassab, A. N. Management of ear lobule keloids using 980-nm diode laser / A. N. Kassab, A. E. Kharbotly // Eur. Arch. Otorhinolaryngol.- 2012, -V. 269, P. 419.
- 123. Derjabo, A. D. 980nm laser for difficult-to-treat basal cell carcinoma / A. D. Derjabo, I. Cema, I. Lihacova, L.Derjabo / Med. Las. Appl. and Las.-Tis. Int. VI. 2013, P. 88030B.
- 124. Nammour, S. Aesthetic Treatment Outcomes of Capillary Hemangioma, Venous Lake, and Venous Malformation of the Lip Using Different Surgical Procedures and Laser Wavelengths (Nd:YAG, Er,Cr:YSGG, CO2, and Diode 980 nm) / S. Nammour, M. E. Mobadder, M. Namour, A. Namour, J. Arnabat-Dominguez, K. Grzech-Leśniak, A. Vanheusden, P. Vescovi // Int. J. Env. Res. Pub. Healt. 2020, -V. 17, P. 8665.
- 125. Pal, M. Diode laser-assisted management of intraoral soft tissue overgrowth: a case series / M. Pal, A. Saokar, P. Gopalkrishna, H. R. Rajeshwari, S. Kumar // Gen. Dent. -2020, -V. 68, P. 28 31.
- 126. Malek, J. Powder diffraction data and Rietveld refinement of metastable t-ZrO<sub>2</sub> at low temperature / J. Malek, L. Benes, T. Mitsuhashi // Powd. Diffr. 1997, -V. P. 96.
- 127. Katz, G. X-Ray Diffraction Powder Pattern of Metastable Cubic ZrO<sub>2</sub> / G. Katz // J. Am. Ceram. Soc. 1971, -V. 54, P. 531.

- 128. Thornber, M. R. Mixed oxides of the type MO2 (fluorite)-M2O3. IV. Crystal structures of the high- and low-temperature forms of Zr3Yb4O12 / M. R. Thornber, D. J. M. Bevan // J. Solid State Chem.- 1970, -V. 1, P. 536.
- 129. Iizuka, M. N. The effects of dynamic optical properties during interstitial laser photocoagulation / M. N. Iizuka, I. A. Vitkin, M. C. Kolios, M. D. Sherar // Phys. Med. Biol.- 2000, -V.45, P. 1335.
- 130. Попов, Н. С. Морфологические изменения в коже крыс при наружном применении экстракта пиявки медицинской при термическом ожоге / Н. С. Попов, М. А. Демидова, В. Г. Шестакова, Т. И. Елисеева, Ю. Г. Казаишвили // Верхневолжский медицинский журнал.-2014, -Т. 12, С. 45.