

DOI: 10.17586/1023-5086-2024-91-05-85-94

УДК 535.37, 544.778.4

Зависимость квантового выхода ап-конверсионной люминесценции порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ от содержания ионов иттербия и интенсивности возбуждения

Анна Владимировна Шурухина¹✉, Дмитрий Сергеевич Баринов²,
Дмитрий Анатольевич Жаровов³, Аида Витальевна Рудакова⁴,
Петр Николаевич Тананаев⁵, Георгий Маркович Янковский⁶,
Александр Валерьевич Барышев⁷, Алексей Владимирович Емелин⁸✉,
Владимир Константинович Рябчук⁹

^{1, 2, 3, 4, 8, 9}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{5, 6, 7}Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

¹a.shurukhina@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0230-5978>

²microwaverider@gmail.com

<https://orcid.org/0009-0006-6252-7774>

³dmzharovov@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0113-3521>

⁴aida.rudakova@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6223-9223>

⁵pntananaev@vniia.ru

<https://orcid.org/0009-0002-2515-5650>

⁶gyankovskii@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3945-3077>

⁷baryshev@vniia.ru

<https://orcid.org/0000-0001-9909-0349>

⁸alexei.emeline@spbu.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8338-7113>

⁹brigg7@yandex.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5302-2666>

Аннотация

Предмет исследования. Ряд порошкообразных образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ с различным содержанием иона иттербия. **Цель работы.** Определение изменения квантового выхода ап-конверсионной люминесценции $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ в зависимости от содержания ионов иттербия в образцах и интенсивности возбуждения лазерным излучением с длиной волны 975 нм. **Метод.** Определение квантового выхода ап-конверсионной люминесценции с использованием спектрометра и интегрирующей сферы. **Основные результаты.** Измерен квантовый выход ап-конверсионной люминесценции ряда порошков состава $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ с различным содержанием ионов иттербия. Оптимальное содержание иттербия, соответствующее максимальной эффективности ап-конверсии, соответствует 0,4 ат %. **Практическая значимость.** Полученные результаты могут быть использованы в оптоэлектронике, медицине и при создании лазерных установок.

Ключевые слова: ап-конверсионная люминесценция, фторидные матрицы, лантаноиды, квантовый выход, нелинейные оптические процессы, концентрационная зависимость

Благодарность: исследование выполнено при финансовой поддержке СПбГУ (Pure ID 94030186). Авторы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ: «Нанофотоника», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», а также междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии», за проведение физико-химической характеристики образцов.

Ссылка для цитирования: Шурухина А.В., Баринов Д.С., Жаровов Д.А., Рудакова А.В., Тананаев П.Н., Янковский Г.М., Барышев А.В., Емелин А.В., Рябчук В.К. Зависимость квантового выхода ап-конверсионной люминесценции порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ от содержания ионов иттербия и интенсивности возбуждения // Оптический журнал. 2024. Т. 91. № 5. С. 85–94. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-85-94>

Коды OCIS: 260.0260, 160.0160

Dependence of quantum yield of up-conversion luminescence of powdered $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ samples on ytterbium ion content and excitation intensity

ANNA V. SHURUKHINA¹✉, DMITRIY S. BARINOV², DMITRII A. ZHAROVOV³,
AIDA V. RUDAKOVA⁴, PETR N. TANANAEV⁵, GEORGIY M. YANKOVSKII⁶,
ALEKSANDR V. BARYSHEV⁷, ALEKSEY V. EMELINE⁸✉, VLADIMIR K. RYABCHUK⁹

^{1, 2, 3, 4, 8, 9}Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

^{5, 6, 7}Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, Russia

¹a.shurukhina@spbu.ru <https://orcid.org/0000-0003-0230-5978>

²microwaverider@gmail.com <https://orcid.org/0009-0006-6252-7774>

³dmzharovov@gmail.com <https://orcid.org/0000-0002-0113-3521>

⁴aida.rudakova@spbu.ru <https://orcid.org/0000-0002-6223-9223>

⁵pntananaev@vniia.ru <https://orcid.org/0009-0002-2515-5650>

⁶gyankovskii@mail.ru <https://orcid.org/0000-0003-3945-3077>

⁷baryshev@vniia.ru <https://orcid.org/0000-0001-9909-0349>

⁸alexei.emeline@spbu.ru <https://orcid.org/0000-0001-8338-7113>

⁹brigg7@yandex.ru <https://orcid.org/0000-0001-5302-2666>

Abstract

Subject of study. A series of powdered $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ samples with different ytterbium ion content. **Aim of study.** Determination of the change in the quantum yield of up-conversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ as a function of ytterbium ion content the intensity of excitation by laser radiation at a wavelength of 975 nm. **Method.** Determination of the quantum yield of up-conversion luminescence using a spectrometer and integrating sphere. **Main results.** The quantum yield of up-conversion luminescence was measured for a series of powdered $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ samples with different ytterbium ions content. The optimal ytterbium ion content corresponding to the maximum efficiency of up-conversion was found to be 0.4 at %. **Practical significance.** The obtained results can be used in optoelectronics, medicine and in the creation of laser facilities.

Keywords: up-conversion luminescence, fluoride matrices, lanthanides, quantum yield, nonlinear optical processes, concentration dependence

Acknowledgment: the study was carried out with the financial support of Saint-Petersburg State University (Pure ID 94030186). The authors express their gratitude to the Resource centers of the Research park of the Saint-Petersburg State University: Nanophotonics, centre for X-ray Diffraction Studies, centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL), Chemical Analysis and Materials Research centre, centre for Optical and Laser Materials Research, as well as the Interdisciplinary Resource centre for Nanotechnology for carrying out physical and chemical characterization of samples.

For citation: Shurukhina A.V., Barinov D.S., Zharovov D.A., Rudakova A.V., Tananaev P.N., Yankovskii G.M., Baryshev A.V., Emeline A.V., Ryabchuk V.K. Dependence of quantum yield of up-conversion luminescence of powdered $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ samples on ytterbium ion content and excitation intensity // Opticheskiy Zhurnal. 2024. V. 91. № 5. P. 85–94. <http://doi.org/10.17586/1023-5086-2024-91-05-85-94>

OCIS codes: 260.0260, 160.0160

ВВЕДЕНИЕ

Ап-конверсионные люминесцентные материалы на основе ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) давно привлекают внимание исследователей в таких областях, как оптоэлектроника, медицина, фотокатализ. Главными преимуществами таких материалов являются длительность, яркость и селективность свечения в видимом спектральном диапазоне при возбуждении низкоэнергетическим инфракрасным (ИК) излучением, что дает возможность применения их в качестве цветных дисплеев, визуализаторов ИК излучения, термодатчиков, ап-конверсионных люминофоров биомедицинского назначения [1].

Ап-конверсионная люминесценция, или ап-конверсия, является частным случаем антистоксовой люминесценции, это нелинейный оптический процесс, при котором происходит передача энергии излучения накачки из низкоэнергетической области в более высокоэнергетическую область [2]. Эффективность этого процесса невелика и зависит от таких факторов, как материал, используемый в качестве матрицы для ионов РЗЭ, его кристаллической решетки, размеров и морфологии частиц, содержания ионов РЗЭ, плотности мощности лазерной накачки, условий окружающей среды (температуры, влажности и др.).

Требованиями, предъявляемыми к свойству матриц, являются оптическая и химическая инертность материала, низкая фононная энергия. Подходящими свойствами обладает соединение тетрафтороиттриат натрия NaYF_4 [3]. Это соединение, имея низкую токсичность и высокую биологическую совместимость, может существовать в двух кристаллических модификациях — кубической (α) и гексагональной (β) фазах. Известно, что оптические свойства ионов РЗЭ очень чувствительны к их локальному координационному окружению, а интенсивность люминесценции наночастиц, допированных РЗЭ, сильно зависит от кристаллической структуры матрицы [4–6]. Понижение симметрии кристаллов матрицы приводит к анизотропии кристаллического поля, что увеличивает вероятность оптических переходов ионов РЗЭ. Так, результаты исследований ап-конверсионной люминесценции материалов на основе NaYF_4 показали, что $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ демонстрирует более высокую общую интенсивность люминесценции,

чем $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ [7–9]. Вместе с тем, в работе [8] показано, что энергия фононов оказывает большее влияние, чем симметрия окружения. В матрицах с низкой энергией фононов, например, как 0,044 эВ в случае $\beta\text{-NaYF}_4$ [11], вероятность переходов в основное состояние безызлучательным способом настолько мала по сравнению с вероятностью излучательного перехода, что дает возможность добиться высокого квантового выхода люминесценции.

Для генерации ап-конверсионной люминесценции используют РЗЭ с долгоживущими энергетическими уровнями возбужденных состояний, что способствует последовательному накоплению энергии возбуждения от более низких по энергии к более высоким уровням электронных состояний в результате многофотонного фотовозбуждения. Ионы Er^{3+} имеют подходящую для ап-конверсии систему электронных уровней и часто используются в паре с ионами Yb^{3+} , обладающими высоким сечением поглощения в ближней ИК (БИК) области [1]. На рис. 1 представлена энергетическая диаграмма возможных переходов между ионами иттербия и эрбия при накачке лазерным излучением с длиной волны 980 нм. Из диаграммы видно, что наблюдается значительное спектральное перекрытие излучения Yb^{3+} (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) в БИК области и полосы поглощения Er^{3+} (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$),

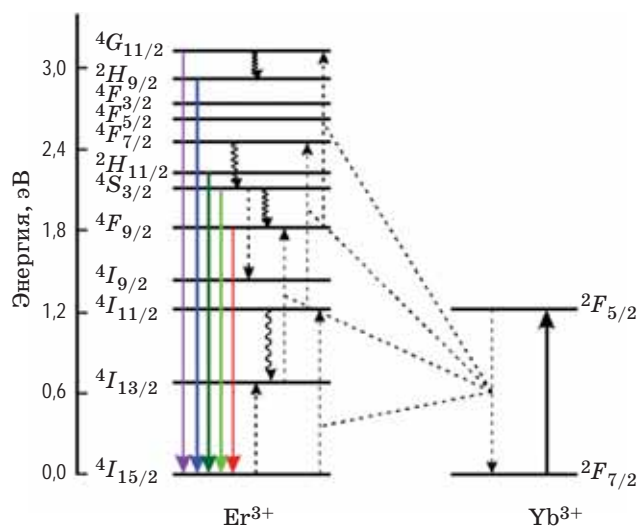


Рис. 1. Энергетическая диаграмма переходов между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} при ап-конверсионной люминесценции

Fig. 1. Energy diagram of transitions between Yb^{3+} and Er^{3+} ions during ap-conversion luminescence

что приводит к эффективному нерадиационному переносу энергии [11].

Для синтеза дисперсного NaYF_4 используются различные методы. В частности, в работах [14–20] показано, что гидротермальный способ синтеза позволяет эффективно получать этот материал нужных фазы и морфологии частиц за счет варьирования состава растворов и температуры процесса.

В настоящей работе в качестве объектов исследования ап-конверсионной люминесценции выбран тетрафтороиттриат натрия, легированный ионами иттербия и эрбия.

Целью работы являлось определение изменения квантового выхода ап-конверсионной люминесценции $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ в зависимости от содержания ионов иттербия и интенсивности возбуждения лазерным излучением с длиной волны 975 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика образцов

Дисперсные образцы NaYF_4 с ионами лантаноидов (Yb^{3+} и Er^{3+}) получены гидротермальным методом. Фтористый натрий NaF (марки х.ч.), деионизированная вода, иттрий (III) нитрат гексагидрат $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки х.ч.), иттербий (III) нитрат пентагидрат $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марки х.ч.), эрбий (III) нитрат пентагидрат $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (марки х.ч.) были использованы в качестве исходных реагентов. Синтез проведен по следующей ме-

тодике. Фтористый натрий растворялся в деионизированной воде при перемешивании и температуре 60 °С. Водные растворы солей иттрия, иттербия и эрбия с заданными концентрациями добавлялись к раствору NaF в необходимых пропорциях. Концентрация ионов Er^{3+} во всех конечных растворах соответствовала 10 ат % от суммарной концентрации ионов иттрия, иттербия и эрбия, а концентрации Y^{3+} и Yb^{3+} в различных растворах варьировались так, чтобы в сумме составлять 90 ат %. Полученные растворы перемешивались при комнатной температуре в течение часа и переносились в тефлоновые стаканы автоклавов. Автоклавы помещались в нагревательный шкаф, который нагревался до 180 °С, и выдерживались изотермически в течение 16 час. После самопроизвольного охлаждения выпадал осадок, который центрифугировался и промывался дважды деионизированной водой и дважды этиловым спиртом, а затем просушивался при температуре 70 °С в течение 12 час. Выход продукта составлял 97%.

В результате синтеза был получен ряд образцов NaYF_4 , содержащих трехвалентные ионы лантаноидов с различными соотношениями содержания ионов Yb^{3+} и Y^{3+} при постоянном содержании ионов Er^{3+} . В табл. 1 представлены формулы с указанием содержания в них ионов лантаноидов и обозначения синтезированных образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$, используемые далее в тексте. Кроме этих образцов синтезирована чистая матрица тетрафтороиттриата натрия.

Таблица 1. Химический состав синтезированных образцов. Рассчитанное (x_{theor}) и реальное (x_{exp}) относительное содержание ионов иттрия, иттербия и эрбия

Table 1. Chemical composition of the synthesized samples. Calculated (x_{theor}) and real (x_{exp}) relative contents of yttrium, ytterbium and erbium ions

Образец	Обозначение	x_{Y} , ат %		x_{Yb} , ат %		x_{Er} , ат %	
		x_{theor}	$x_{\text{exp}} \pm \Delta x$	x_{theor}	$x_{\text{exp}} \pm \Delta x$	x_{theor}	$x_{\text{exp}} \pm \Delta x$
$\text{NaY}_{0,9}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0]	90	87 ± 3	0	2 ± 1	10	10 ± 1
$\text{NaY}_{0,7}\text{Yb}_{0,2}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,2]	70	70 ± 3	20	20 ± 2	10	10 ± 1
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,3]	60	65 ± 3	30	28 ± 2	10	8 ± 1
$\text{NaY}_{0,5}\text{Yb}_{0,4}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,4]	50	53 ± 2	40	39 ± 1	10	8 ± 1
$\text{NaY}_{0,3}\text{Yb}_{0,6}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,6]	35	32 ± 1	55	59 ± 2	10	8 ± 1
$\text{NaY}_{0,2}\text{Yb}_{0,7}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,7]	20	15 ± 1	70	74 ± 2	10	10 ± 1
$\text{NaYb}_{0,9}\text{F}_4:\text{Er}_{0,1}$	Yb[0,9]	0	0 ± 1	90	90 ± 3	10	10 ± 1

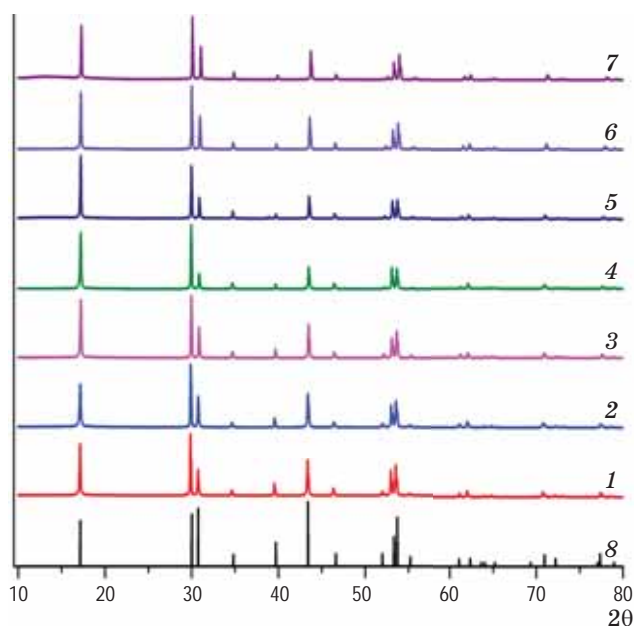


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов Yb[0] (1), Yb[0,2] (2), Yb[0,3] (3), Yb[0,4] (4), Yb[0,6] (5), Yb[0,7] (6), Yb[0,9] (7) и расчетная дифрактограмма гексагональной фазы β -NaYF₄ (8)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples (1) Yb[0], (2) Yb[0.2], (3) Yb[0.3], (4) Yb[0.4], (5) Yb[0.6], (6) Yb[0.7], (7) Yb[0.9], and (8) calculated diffraction pattern of the hexagonal phase β -NaYF₄

Фазовый состав полученных порошков NaYF₄:Yb,Er определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре *Miniflex II* (*Rigaku*, Япония) с Cu K α -излучением (30 кВ, 10 мА) в диапазоне углов $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ со скоростью сканирования 5,0 град/мин при комнатной температуре. Справочные данные фаз были взяты из базы данных ICDD. Рентгенограммы синтезированных образцов хорошо согласуются с расчетным спектром рентгеновской дифракции матрицы NaYF₄ (рис. 2). Таким образом, все полученные образцы имеют гексагональную кристаллическую решетку без аморфных примесей и других фазовых включений.

Исследование морфологии частиц и элементный анализ проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе *Zeiss Merlin* (*Carl Zeiss, Oberkochen*, Германия) с приставкой *INCAx-act* (*Oxford Instruments*, Великобритания) в случае метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Микрофотографии образцов представлены на рис. 3. Согласно данным СЭМ кристаллиты всех образцов представляют

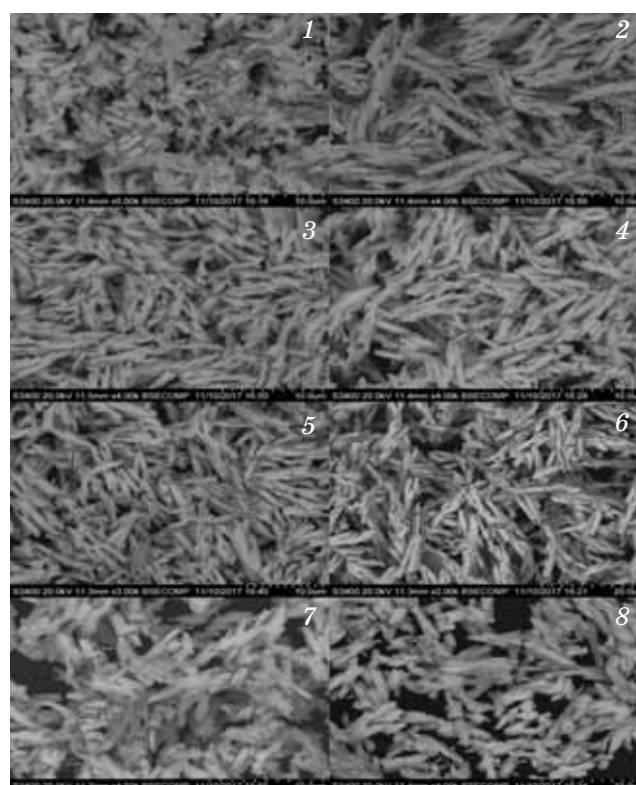


Рис. 3. Изображения частиц NaYF₄:Yb,Er, полученные с помощью СЭМ, образцов NaYF₄ (1), Yb[0] (2), Yb[0,2] (3), Yb[0,3] (4), Yb[0,4] (5), Yb[0,6] (6), Yb[0,7] (7), Yb[0,9] (8)

Fig. 3. Scanning electron microscope images of NaYF₄:Yb,Er particles for samples (1) NaYF₄, (2) Yb[0], (3) Yb[0.2], (4) Yb[0.3], (5) Yb[0.4], (6) Yb[0.6], (7) Yb[0.7], (8) Yb[0.9]

собой стержнеподобные частицы диаметром от 0,5 до 1,7 мкм и длиной от 2 до 10 мкм. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии реальное содержание ионов лантаноидов в образцах совпадает в пределах погрешности с теоретически заложенным при проведении синтеза (табл. 1).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Исследование оптического поглощения образцов проведено методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов регистрировались на спектрофотометре *Cary 5000 UV-Vis-NIR* (*Agilent*, США), оборудованном интегрирующей сферой диаметром 150 мм для регистрации спектров диффузного отражения. В качестве меры поглощения образца используется безразмерный

коэффициент — поглощательная способность A : $A = 1 - R$, где R — безразмерный коэффициент диффузного отражения образца.

Спектры ап-конверсионной люминесценции регистрировались на спектрофлуориметре *FluoroMax+* (*Horiba Jobin-Yvon*, Япония). Возбуждение ап-конверсии образцов проводилось излучением диодного лазера (Полупроводниковые Приборы, Россия) с изменяемой мощностью накачки в непрерывном режиме на длине волны 975 нм. Калибровка мощности лазера (зависимость плотности мощности от тока питания) осуществлялась термоэлектрическим измерителем OPHIR 3A-ROHS (*Ophir Optronics*, Израиль) для лазерного пучка площадью 1 мм².

В качестве количественной характеристики ап-конверсионной люминесценции использовались значения квантового выхода η — отношения потока фотонов по всем полосам (фотон/с) к количеству поглощенных фотонов в секунду.

Экспериментально квантовый выход ап-конверсионной люминесценции измерялся на спектрометре *AvaSpec-ULS2048CL-EVO-RS* (*Avantes*, Нидерланды) с интегрирующей сферой диаметром 10 см. Система откалибрована с помощью эталонной ленточной лампы накаливания СИРШ-8,5-200 во всем спектральном диапазоне. Для расчета квантового выхода регистрировались спектры рассеяния лазерного излучения с длиной волны 975 нм образца сравнения (сульфат бария) и исследуемого образца, из этих данных с помощью калибровки рассчитывались поглощенный и переизлученный потоки фотонов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе синтеза получен ряд дисперсных образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ с одним и тем же содержанием эрбия (10 ат %) и варьируемым содержанием ионов иттербия в пределах 0–90 ат % (табл. 1). Все синтезированные образцы содержат только гексагональную (β) фазу тетрафтороиттриата натрия.

На рис. 4 представлены спектры поглощения исследуемых образцов. В спектрах поглощения NaYF_4 не наблюдается край полосы собственного поглощения (ширина запрещенной зоны $E_g = 8,5$ эВ [19]), при этом особенности в спектрах всех образцов в области длин волн короче примерно 350 нм относятся к несобственному поглощению матрицы (рис. 4). Характерные узкие полосы поглощения в длинноволновой области спектров образцов, содержащих ионы эрбия (рис. 4б–г), на 653, 541, 520, 489, 450, 405 и 378 нм соответствуют внутриконфигурационным $f-f$ переходам этих ионов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2P_{13/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$. В случае всех образцов, содержащих ионы иттербия, наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом на 975 нм, соответствующая $f-f$ переходу иона Yb^{3+} $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ (рис. 1). Показано, что поглощение, соответствующее этому переходу, линейно возрастает с концентрацией иттербия (рис. 5). Таким образом, поглощение в диапазоне энергий 1,0–5,0 эВ связано, в основном, с поглощением ионов лантаноидов Er^{3+} и Yb^{3+} .

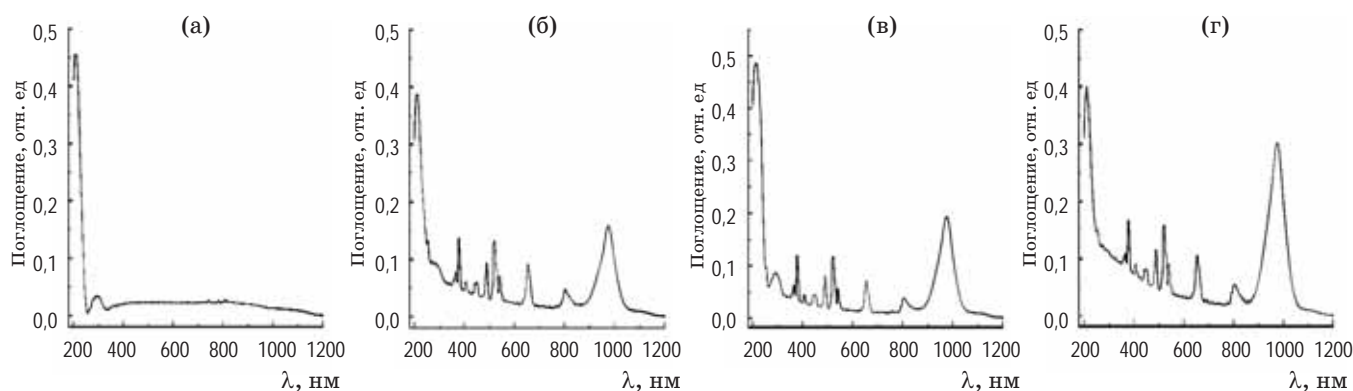


Рис. 4. Спектры поглощения образцов NaYF_4 (а) и $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ с содержанием ионов иттербия $\text{Yb}[0,2]$ (б), $\text{Yb}[0,4]$ (в) и $\text{Yb}[0,7]$ (г)

Fig. 4. Absorption spectra of (а) NaYF_4 and NaYF_4 samples: Yb,Er with ytterbium ion contents (б) $\text{Yb}[0,2]$, (в) $\text{Yb}[0,4]$, and (г) $\text{Yb}[0,7]$

Таблица 2. Квантовый выход ап-конверсионной люминесценции образцов NaYF₄:Yb,Er с различным содержанием ионов иттербия при варьировании плотности мощности лазерного излучения (ρ) на $\lambda = 975$ нм
Table 2. Quantum yield of up-conversion luminescence of NaYF₄:Yb,Er samples with different contents of ytterbium ions when varying the laser radiation power density (ρ) at $\lambda = 975$ nm

Образец	ρ , мВт/мм ²	Квантовый выход, %							
		126	114	86	51	36	24	15	12
Yb[0]		0,7	0,6	0,5	0,3	–	0,2	–	–
Yb[0,2]		0,9	0,8	0,7	0,5	0,3	0,3	0,2	0,0
Yb[0,3]		1,1	0,9	0,8	0,7	0,3	0,3	0,0	0,0
Yb[0,4]		1,2	1,2	1,1	0,7	0,6	0,5	0,3	0,1
Yb[0,6]		0,4	0,4	0,4	0,3	0,1	0,2		0,2
Yb[0,7]		0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0
Yb[0,9]		0,7	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2

Получены спектры ап-конверсионной люминесценции всех образцов с ионами РЗЭ при возбуждении $f-f$ перехода иона иттербия излучением диодного лазера с длиной волны 975 нм (рис. 6).

Возбуждение лазерным излучением с длиной волны 975 нм приводит к люминесценции иона эрбия. Полосы люминесценции эрбия на 653, 541, 520, 405 и 378 нм соответствуют следующим $f-f$ переходам: $^2F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (рис. 1). Как видно из рис. 6,

суммарная интенсивность ап-конверсионной люминесценции нелинейно зависит от содержания иттербия. Наибольшая суммарная интенсивность ап-конверсии соответствует образцу Yb[0,4].

Эффективность ап-конверсионной люминесценции исследуемых образцов была охарактеризована по квантовому выходу, вычисленному из экспериментально полученных данных их поглощения и эмиссии (табл. 2).

Как видно из табл. 2, квантовый выход нелинейно зависит от плотности мощности

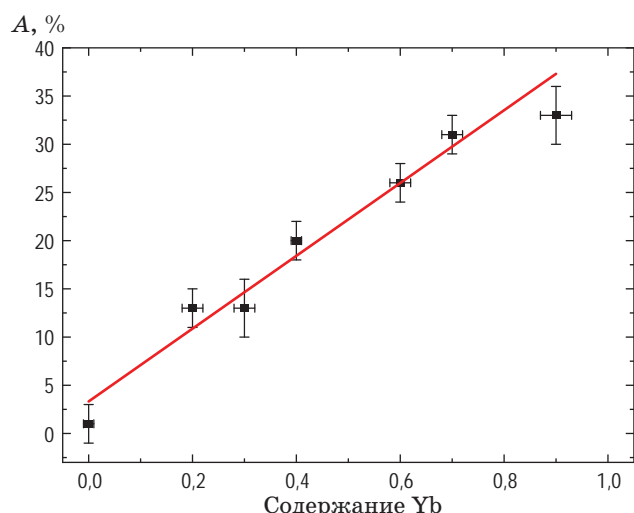


Рис. 5. Зависимость поглощательной способности (A) в полосе возбуждения ап-конверсионной люминесценции от содержания ионов Yb³⁺

Fig. 5. Dependence of absorptive capacity (A) in the excitation band of up-conversion luminescence on the content of Yb³⁺ ions

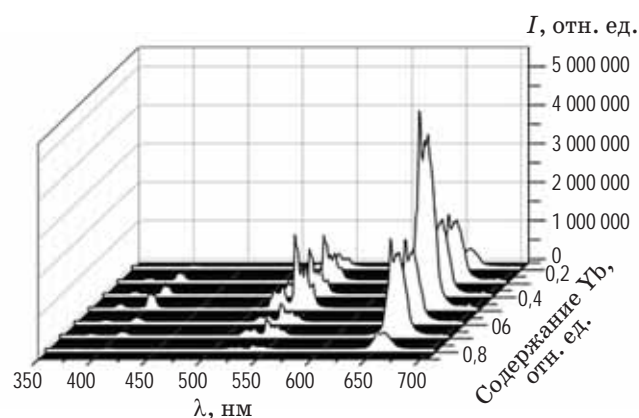


Рис. 6. Спектры ап-конверсионной люминесценции ($\lambda_{exc} = 975$ нм, 500 мВт/мм²) исследуемых образцов NaYF₄:Yb,Er в зависимости от содержания ионов иттербия

Fig. 6. Spectra of up-conversion luminescence ($\lambda_{exc} = 975$ nm, 500 mW/mm²) for the studied samples NaYF₄:Yb,Er, depending on the content of ytterbium ions

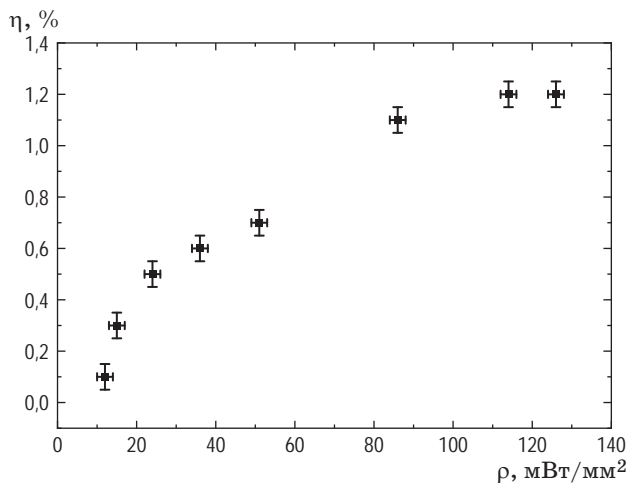


Рис. 7. Зависимость квантового выхода (η) образца $\text{Yb}[0,4]$ от плотности мощности накачки (ρ)

Fig. 7. Dependence of the quantum yield (η) of the $\text{Yb}[0,4]$ sample on the pump power density (ρ)

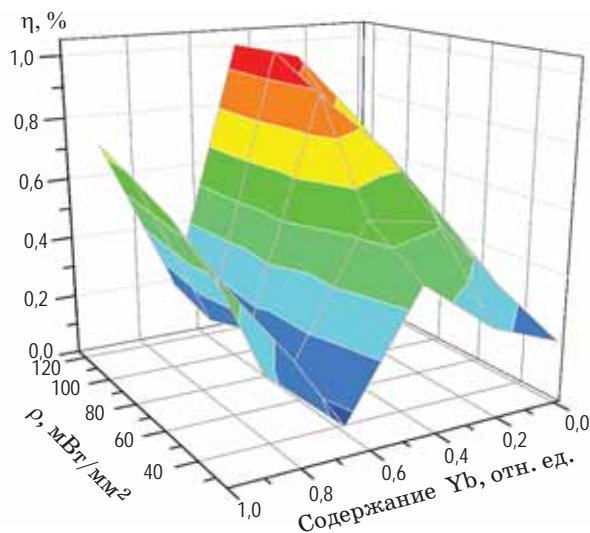


Рис. 8. Зависимости квантового выхода (η) ап-конверсионной люминесценции образцов от варьирования содержания ионов Yb^{3+} и плотности мощности накачки лазера (ρ)

Fig. 8. The quantum yield (η) dependences of up-conversion luminescence of samples on varying the content of Yb^{3+} ions and laser pump power density (ρ)

накачки диодного лазера при ап-конверсионной люминесценции каждого образца (рис. 7). Очевидно, что при одинаковой интенсивности возбуждения квантовый выход ап-конверсии образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ зависит от содержания в матрице ионов иттербия. Для наглядной демонстрации зависимости квантового выхода ап-конверсионной люминесценции от содержания ионов иттербия при одновременном изменении плотности мощности накачки на рис. 8 представлена трехмерная зависимость от обоих параметров.

Данные, представленные на рис. 8, свидетельствуют о том, что зависимость квантового выхода от содержания иттербия имеет нелинейную зависимость. При этом максимальная эффективность ап-конверсии наблюдается в случае образца $\text{Yb}[0,4]$ с содержанием иттербия 40 ат % при всех интенсивностях возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидротермального синтеза получены образцы порошков с микрометровым размером частиц тетрафтороиттриата натрия NaYF_4 β -фазы с ионами эрбия и иттербия. Исследование оптических свойств $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ показало, что поглощение, соответствующее $f-f$ переходу иона $\text{Yb}^{3+} 2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$, линейно возрастает с увеличением содержания иттербия в образцах. Его изменение также приводит к изменению общей интенсивности спектра ап-конверсионной люминесценции $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ при возбуждении лазерным излучением 975 нм. Квантовый выход ап-конверсии зависит от плотности мощности возбуждения люминесценции нелинейно и имеет максимальное значение для образца $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ с содержанием ионов иттербия 40 ат % и в случае содержания ионов эрбия 10 ат % при всех мощностях возбуждения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhou J., Liu Q., Feng W., et al. Upconversion luminescent materials: Advances and applications // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 1. P. 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>
2. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 139. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
3. Menyuk N., Dwight K., Pierce J.W. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ an efficient upconversion phosphor // *Appl. Phys. Lett.*

REFERENCES

1. Zhou J., Liu Q., Feng W., et al. Upconversion luminescent materials: advances and applications // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 1. P. 395–465. <https://doi.org/10.1021/cr400478f>
2. Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 139. <https://doi.org/10.1021/cr020357g>
3. Menyuk N., Dwight K., Pierce J.W. $\text{NaYF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ an efficient upconversion phosphor // *Appl. Phys. Lett.*

1972. V. 21. № 4. P. 159–163. <https://doi.org/10.1063/1.1654325>
4. Башукова И.Н., Пустоваров В.А., Мышкина А.В. Люминесцентные наноматериалы, допированные редкоземельными ионами, и перспективы их биомедицинского применения (обзор) // *Опт. и спектроскоп.* 2020. Т. 128. Вып. 12. С. 1938–1957. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.12.50334.146-20>
 5. Хорошко Л.С., Гапоненко Н.В., Руденко М.В. и др. Люминесценция эрбия в порошках (Y, Er, Yb)₃Al₅O₁₂ // *Оптический журнал.* 2019. Т. 86. № 2. С. 74–78. <https://doi.org/10.17586/1023-5086-2019-86-02-74-78>
 6. Афанасьев В.П., Васильев В.Н., Игнатъев А.И. и др. Новые люминесцентные стекла и стеклокерамики и перспективы их использования в солнечной энергетике // *Оптический журнал.* 2013. Т. 80. № 10. С. 69–79.
 7. Charu D., Anjana Y., Diksha B., et al. Impact of crystal structure on optical properties and temperature sensing behavior of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles // *RSC Adv.* 2023. V. 13. P. 20975. <https://doi.org/10.1039/D3RA03148A>
 8. Krämer K.W., Biner D., Frei G., et al. Hexagonal sodium yttrium fluoridebased green and blue emitting upconversion phosphors // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1021/cm031124o>
 9. Yi G.S., Chow G.M. Synthesis of hexagonal phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence // *Advanced Functional Materials.* 2006. V. 16. № 18. P. 2324–2329. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600053>
 10. Nadort A., Zhao J., Goldys E.M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: Fundamentals and optical properties // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 27. P. 13099–13130. <https://doi.org/10.1039/C5NR08477F>
 11. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Pukhov K.K., et al. Multiphonon relaxation of mid IR transitions of rare-earth ions in fluorite type crystals // *Advanced Solid-State Photonics 2004.* Santa Fe, New Mexico, United States. February 1–4, 2004. Paper WB9.
 12. Yamada N., Shionoya S., Kushida T. Phonon-assisted energy transfer between trivalent rare earth ions // *J. Phys. Soc. Japan.* 1972. V. 32. № 6. P. 1577–1586. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.1577>
 13. Lin C., Berry M.T., Anderson R., et al. Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3406–3413. <https://doi.org/10.1021/cm901094m>
 14. Jin Y., Qin W., Zhang J. Preparation and optical properties of SrF₂:Eu³⁺ nanospheres // *J. Fluor. Chem.* 2008. V. 29. P. 515–518. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.03.010>
 15. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Noto L.L., et al. The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of SrF₂:Eu nanophosphor // *J. Lumin.* 2014. V. 156. P. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.014>
 16. Zhang C., Hou Z., Chai R., et al. Mesoporous SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties // *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. P. 6928–6936. <https://doi.org/10.1021/jp911775z>
 17. Peng J., Hou S., Liu X., et al. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of hierarchical SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln = Er, Nd, Yb, Eu, Tb) micro/nano-composite architectures // *Mat. Res. Bull.* 2012. V. 47. P. 159–163. <https://doi.org/10.1063/1.1654325>
 4. Bazhukova I.N., Pustovarov V.A., Myshkina A.V., et al. Luminescent nanomaterials doped with rare earth ions and prospects for their biomedical applications (A review). // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 2050–2068. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20120875>
 5. Khoroshko L.S., Gaponenko N.V., Rudenko M.V., et al. Erbium luminescence in (Y, Er, Yb)₃Al₅O₁₂ powders // *J. Opt. Technol.* 2019. V. 86. № 2. P. 124–128. <https://doi.org/10.1364/JOT.86.000124>
 6. Afanas'ev V.P., Vasil'ev V.N., Ignat'ev A.I., et al. New luminescent glasses and prospects of using them in solar energy // *J. Opt. Technol.* 2013. V. 80. № 10. P. 635–641. <https://doi.org/10.1364/JOT.80.000635>
 7. Charu D., Anjana Y., Diksha B., et al. Impact of crystal structure on optical properties and temperature sensing behavior of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticles // *RSC Adv.* 2023. V. 13. P. 20975. <https://doi.org/10.1039/D3RA03148A>
 8. Krämer K.W., Biner D., Frei G., et al. Hexagonal sodium yttrium fluoridebased green and blue emitting upconversion phosphors // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1021/cm031124o>
 9. Yi G.S., Chow G.M. Synthesis of hexagonal phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence // *Advanced Functional Materials.* 2006. V. 16. № 18. P. 2324–2329. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600053>
 10. Nadort A., Zhao J., Goldys E.M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: Fundamentals and optical properties // *Nanoscale.* 2016. V. 8. № 27. P. 13099–13130. <https://doi.org/10.1039/C5NR08477F>
 11. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Pukhov K.K., et al. Multiphonon relaxation of mid IR transitions of rare-earth ions in fluorite type crystals // *Advanced Solid-State Photonics 2004.* Santa Fe, New Mexico, United States. February 1–4, 2004. Paper WB9.
 12. Yamada N., Shionoya S., Kushida T. Phonon-assisted energy transfer between trivalent rare earth ions // *J. Phys. Soc. Japan.* 1972. V. 32. № 6. P. 1577–1586. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.1577>
 13. Lin C., Berry M.T., Anderson R., et al. Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 3406–3413. <https://doi.org/10.1021/cm901094m>
 14. Jin Y., Qin W., Zhang J. Preparation and optical properties of SrF₂:Eu³⁺ nanospheres // *J. Fluor. Chem.* 2008. V. 29. P. 515–518. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.03.010>
 15. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Noto L.L., et al. The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of SrF₂:Eu nanophosphor // *J. Lumin.* 2014. V. 156. P. 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.014>
 16. Zhang C., Hou Z., Chai R., et al. Mesoporous SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: Hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties // *J. Phys. Chem.* 2010. V. 114. P. 6928–6936. <https://doi.org/10.1021/jp911775z>
 17. Peng J., Hou S., Liu X., et al. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of hierarchical SrF₂ and SrF₂:Ln³⁺ (Ln = Er, Nd, Yb, Eu, Tb) micro/nano-composite architectures // *Mat. Res. Bull.* 2012. V. 47.

- P. 328–332. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.030>
18. Sun J., Xian J., Zhang X., Du H. Hydrothermal synthesis of $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ micro-/nanocrystals with multifiform morphologies and upconversion properties // *J. Rare Earth*. 2011. V. 29. P. 32–38. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60396-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60396-1)
19. Sun J., Xian J., Du H. Facile synthesis of well-dispersed $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconversion nanocrystals in oleate complex systems // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 3592–3595. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.082>
20. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Noto L.L., et al. Surface characterization and photoluminescence properties of Ce^{3+} , Eu co-doped SrF_2 nanophosphor // *Materials*. 2015. V. 8. P. 2361–2375. <https://doi.org/10.3390/ma8052361>
- P. 328–332. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.11.030>
18. Sun J., Xian J., Zhang X., Du H. Hydrothermal synthesis of $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ micro-/nanocrystals with multifiform morphologies and up-conversion properties // *J. Rare Earth*. 2011. V. 29. P. 32–38. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60396-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60396-1)
19. Sun J., Xian J., Du H. Facile synthesis of well-dispersed $\text{SrF}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconversion nanocrystals in oleate complex systems // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. P. 3592–3595. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.082>
20. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Noto L.L., et al. Surface characterization and photoluminescence properties of Ce^{3+} , Eu co-doped SrF_2 nanophosphor // *Materials*. 2015. V. 8. P. 2361–2375. <https://doi.org/10.3390/ma8052361>

АВТОРЫ

Анна Владимировна Шурухина — научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 6507290106; <https://orcid.org/0000-0003-0230-5978>; a.shurukhina@spbu.ru

Дмитрий Сергеевич Баринов — аспирант, Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0009-0006-6252-7774>, microwaverider@gmail.com

Дмитрий Анатольевич Жаровов — младший научный сотрудник, Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; <https://orcid.org/0000-0002-0113-3521>; dmzharovov@gmail.com

Аида Витальевна Рудакова — старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия; Scopus ID: 6603725183; <https://orcid.org/0000-0002-6223-9223>; aida.rudakova@spbu.ru

Петр Николаевич Тананаев — ведущий научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, 127030, Россия; <https://orcid.org/0009-0002-2515-5650>; pntananaev@vniia.ru

Георгий Маркович Янковский — заместитель заведующего лабораторией, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, 127030, Россия; Scopus ID: 7801440671; <https://orcid.org/0000-0003-3945-3077>; gyankovskii@mail.ru

Александр Валерьевич Барышев — начальник лаборатории, Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, 127030, Россия; Scopus ID: 7003412128; <https://orcid.org/0000-0001-9909-0349>; baryshev@vniia.ru

Алексей Владимирович Емелин — доктор физико-математических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 6602103237; <https://orcid.org/0000-0001-8338-7113>; alexei.emeline@spbu.ru

Владимир Константинович Рябчук — доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034, Россия; Scopus ID: 6701502241; <https://orcid.org/0000-0001-5302-2666>; brigg7@yandex.ru

AUTHORS

Anna V. Shurukhina — Resercher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia. Scopus ID:6507290106; <https://orcid.org/0000-0003-0230-5978>; a.shurukhina@spbu.ru

Dmitriy S. Barinov — PhD student, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; <https://orcid.org/0009-0006-6252-7774>, microwaverider@gmail.com

Dmitrii A. Zharovov — Junior Resercher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; <https://orcid.org/0000-0002-0113-3521>; dmzharovov@gmail.com

Aida V.Rudakova — Senior Resercher, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 6603725183; <https://orcid.org/0000-0002-6223-9223>; aida.rudakova@spbu.ru

Petr N. Tananaev — Leading Resercher, Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, 127030, Russia; <https://orcid.org/0009-0002-2515-5650>; pntananaev@vniia.ru

Georgiy M. Yankovskii — Deputy of Head of Laboratory, Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, 127030, Russia; Scopus ID:7801440671; <https://orcid.org/0000-0003-3945-3077>; gyankovskii@mail.ru

Aleksandr V. Baryshev — Head of Laboratory, Dukhov Automatics Research Institute, Moscow, 127030, Russia; Scopus ID: 7003412128; <https://orcid.org/0000-0001-9909-0349>; baryshev@vniia.ru

Aleksey V. Emeline — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 6602103237; <https://orcid.org/0000-0001-8338-7113>; alexei.emeline@spbu.ru

Vladimir K. Ryabchuk — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Saint-Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; Scopus ID: 6701502241; <https://orcid.org/0000-0001-5302-2666>; brigg7@yandex.ru