

МОРФОЛОГИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АНТИСТОКСОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ NaYF_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ(III) И ГОЛЬМИЯ(III)

© 2023 г. Т. С. Булатова¹, А. А. Бетина¹, В. Г. Носов¹, И. Е. Колесников¹, Н. А. Богачев¹,
М. Ю. Скрипкин¹, Е. М. Хайруллина¹, А. С. Мерещенко^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Поступило в редакцию 6 марта 2023 г.

После доработки 7 июля 2023 г.

Принято к печати 10 июля 2023 г.

Методом гидротермального синтеза впервые синтезированы микрокристаллические люминофоры состава $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x = 0-0.1$). Все соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип – $\beta\text{-NaYF}_4$. Установлено, что ионы гольмия(III) изоморфно замещают ионы иттрия. Максимальная интенсивность антистоксовой люминесценции в видимой области спектра при возбуждении длиной волны 973 нм наблюдается для соединения $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, редкоземельные элементы, иттербий, гольмий, иттрий, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044460X23080140, EDN: IZNUYD

Кристаллические наноматериалы, содержащие ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют большой интерес для неорганической химии и материаловедения [1, 2]. Исследование этих соединений показало возможность их практического применения для разработки таких материалов и устройств, как, например, люминесцентные термометры, сенсоры биологически важных веществ, фотокатализаторы и др. [3–5]. Многие неорганические соединения, легированные ионами лантаноидов, проявляют выраженную фотолюминесценцию. Согласно анализу научных статей последних лет, наиболее популярными объектами исследования являются материалы на основе фторидных матриц состава NaReF_4 (Ree – редкоземельный элемент), и особенно NaYF_4 , легированных одним или несколькими ионами РЗЭ. Выбор таких матриц обусловлен, главным образом, их высокой химической стабильностью и низкой энергией фононов [6], что делает возможным создание на их основе биосовместимых материалов с выдающи-

мися люминесцентными характеристиками. Как правило, зависимость интенсивности люминесценции от концентрации лантаноида немонотонна вследствие концентрационного тушения. Поэтому, поиск концентрации ионов РЗЭ, для которых интенсивность люминесценции будет максимальна для конкретного материала, является актуальной задачей. Несмотря на это, большинство исследований таких соединений не уделяет должного внимания указанному аспекту. В частности, известны работы, в центре внимания которых частицы на основе $\alpha\text{-NaYF}_4$, или $\beta\text{-NaYF}_4$, легированных ионами Yb^{3+} и Ho^{3+} [7–10], а также частицы со структурой типа «ядро-оболочка», содержащие такую же матрицу и ионы Yb^{3+} и Ho^{3+} [11–15]. В этих работах проведены исследования влияния условий синтеза, морфологии и структуры полученных частиц на характеристики люминесценции. Редкими являются работы, касающиеся исследования концентрационных зависимостей. Например, в работе [15], показана зависимость интенсивности

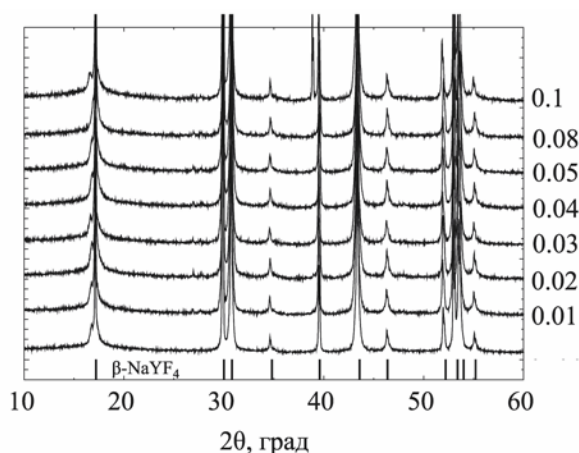


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$.

люминесценции частиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{-Ho}^{3+}$, Yb^{3+} от концентрации иттербия, в то время как содержание гольмия остается постоянным. В связи с этим для систем $\text{NaYF}_4\text{-Ho}^{3+}$, Yb^{3+} остается открытым вопрос об оптимальном соотношении и концентрации легированных ионов в матрице, которое позволяет получить частицы с наибольшей интенсивностью люминесценции.

Ранее нами была изучена зависимость морфологии, структуры и люминесцентных свойств нанокристаллических материалов на основе NaYF_4 , легированных ионами иттербия, эрбия, тулия [16, 17] и европия(III) [18]. В продолжение этого направления исследований в настоящей работе проведено исследование влияния концентрации гольмия на строение, морфологию и антистоксовую люминесценцию микрочастиц $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$.

Для проведения исследования были синтези-

Таблица 1. Уточненные параметры элементарной ячейки соединений $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$

$x(\text{Ho}^{3+})$, ат%	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	5.98	3.52	109
0.0025	5.98	3.52	109
0.005	5.98	3.52	109
0.0075	5.98	3.52	109
0.01	5.98	3.52	109
0.02	5.98	3.52	109
0.03	5.98	3.52	109
0.04	5.98	3.52	109
0.05	5.98	3.52	109
0.08	5.98	3.52	109
0.1	5.98	3.52	109

рованы соединения $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ с различным содержанием иттрия и гольмия ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.0075, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.1$). Содержание иттербия(III) было выбрано равным 20 ат% относительно общего количества РЗЭ и не варьировалось. Данный выбор обусловлен тем, что ранее было показано, что такая концентрация ионов иттербия является оптимальной для аналогичных антистоксовых люминофоров, содержащих ионы иттербия(III) и тулия(III), либо иттербия(III) и эрбия(III) [19–22]. Соединения NaReeF_4 могут кристаллизоваться в двух полиморфных формах, кубической α -фазе и гексагональной β -фазе. Соединения, характеризующиеся гексагональной фазой, как правило, имеют более высокий квантовый выход люминесценции по сравнению с аналогичными веществами кубической фазы [18]. Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что все синтезированные в данной работе соединения $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ относятся к гексагональной сингонии, структурный тип $\beta\text{-NaYF}_4$ (рис. 1): наблюдается точное совпадение дифракционных максимумов синтезированных люминофоров и образца сравнения ($\beta\text{-NaYF}_4$, JCPDS № 16-0334). Таким образом, ионы Ho^{3+} способны изоморфно замещать ионы Y^{3+} в кристаллической решётке полученных соединений, что соответствует известному правилу Гольдшмидта, так как ионные радиусы гольмия(III) ($r_{\text{ион}} 1.072$ Å) и иттрия ($r_{\text{ион}} 1.075$ Å) для координационного числа 9 [23, 24] практически не отличаются.

Расчетным путем из порошковых дифрактограмм были определены параметры элементарных ячеек соединений (табл. 1). Замещение ионов иттрия на близкие по размеру ионы гольмия(III) не приводит к изменению параметров элементарной ячейки и ее объема.

Анализ морфологии полученных микрокристаллов с помощью сканирующей электронной микроскопии показал, что образцы состоят из частиц, имеющих форму гексагональной призмы, которая не изменяется при легировании NaYF_4 ионами гольмия (рис. 2). Средний диаметр частиц не меняется с увеличением концентрации ионов гольмия в пределах погрешности. Значения размеров частиц для соединений $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4$ и $\text{NaY}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_4$ составляют 680 ± 40 и 690 ± 30 нм соответственно. Ранее нами была показана определяющая роль ионных радиусов легирующих ионов в механизме роста кристаллов, и, как следствие, размер частиц $\text{NaYF}_4\text{-Ree}^{3+}$, синтезированных по аналогичной методике [25]. Таким образом, отсутствие влияния

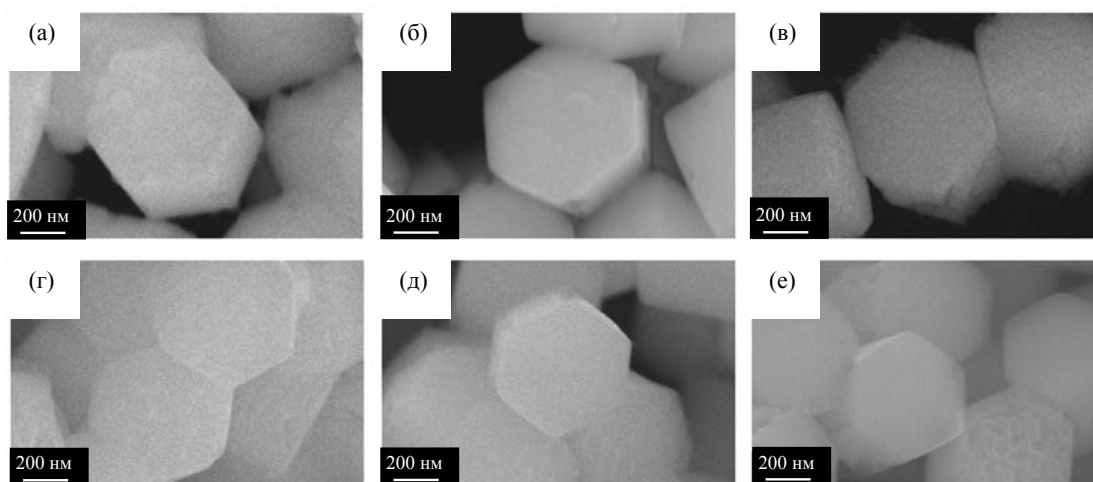


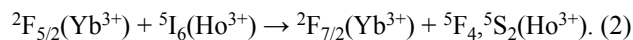
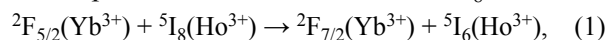
Рис. 2. Фотографии микрокристаллов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4$ (а), $\text{NaY}_{0.795}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.005}\text{F}_4$ (б), $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.01}\text{F}_4$ (в), $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.03}\text{F}_4$ (г), $\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.05}\text{F}_4$ (д), $\text{NaY}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_4$ (е).

замещения ионов иттрия на ионы гольмия(III) на размер частиц можно объяснить близкими ионными радиусами гольмия(III) ($r_{\text{ион}} 1.072 \text{ \AA}$) и иттрия ($r_{\text{ион}} 1.075 \text{ \AA}$).

Люминесцентные свойства синтезированных соединений изучались при возбуждении на 973 нм в полосу поглощения иона иттербия(III) ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Спектр люминесценции (рис. 3а) состоит из узких линий, соответствующих $f-f$ -переходам иона гольмия(III): ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ (541 нм), ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (647 нм) и ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_7$ (752 нм). Наибольшей интенсивностью характеризуется излучательный переход ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдалась при концентрации гольмия(III), равной 2 ат%, т. е. для соединения состава $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$ (рис. 3б). При более высоком содержании ионов гольмия происходит концентрационное тушение.

Поскольку длина волны люминесценции меньше длины волны возбуждения, данные вещества являются антистоксовыми люминофорами, процесс люминесценции в которых реализуется по механизму кооперативной сенсibilизации, схематично представленной на рис. 4 [26]. Кванты света длиной волны 973 нм поглощаются сенсibilизатором – ионом иттербия(III) (переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$), затем следует резонансный перенос энергии ближайшим ионам гольмия(III), выполняющим роль активатора, который при этом переходит в высокоэнергетическое возбужденное состояние. Так, ионы Ho^{3+} переходят в состояние 5I_6 по линии переноса энергии (ЕТ) (1). Также возможны перехо-

ды на более высокие по энергии уровни (2) [27]. После фононной релаксации происходит излучательный переход с уровней 5F_4 , 5S_2 и 5F_5 в основное электронное состояние иона Ho^{3+} 5I_8 .



Измерены кинетические кривые затухания люминесценции на длине волны 541 нм (переход ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) некоторых образцов $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x = 0.005, 0.02, 0.05, 0.1$), измеренные при возбуждении на 450 нм в полосу поглощения иона Ho^{3+} (переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5G_6, {}^5F_1$) (рис. 5). Данные кривые были аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций (3).

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (3)$$

Здесь A_1 и A_2 – предэкспоненциальные множители, τ_1 и τ_2 – временные константы.

Среднее время жизни электронного возбужденного состояния ${}^5F_4, {}^5S_2$ $\tau_{\text{ср}}$ было рассчитано по формуле (4) [28, 29].

$$\tau_{\text{ср}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (4)$$

Как видно из табл. 2, с увеличением концентрации ионов гольмия(III), время жизни электронного возбужденного состояния ${}^5F_4, {}^5S_2$ уменьшается, что объясняется увеличением скорости переноса

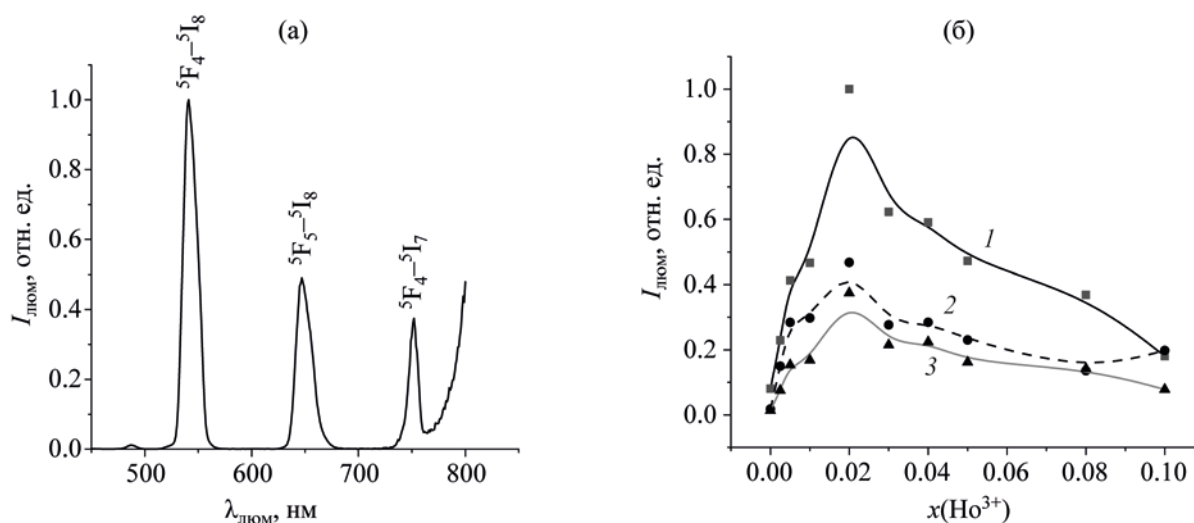


Рис. 3. Спектр люминесценции образца $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$ при длине волны возбуждения 973 нм (а) и зависимость пиковой интенсивности люминесценции от концентрации гольмия(III) серии $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ (б) $\lambda_{\text{люм}}$ 541 (1), 647 (2) и 752 (3) нм.

энергии между ионами гольмия(III). Таким образом, немонотонный характер зависимости интенсивности люминесценции от концентрации с наличием максимума при концентрации гольмия(III) 2 ат% можно объяснить двумя разнонаправленными эффектами. С одной стороны, при увеличении концентрации ионов гольмия(III) растет вероятность переноса энергии с ионов иттербия на ионы гольмия(III). С другой стороны, при увеличении концентрации ионов гольмия(III) увеличивается скорость безызлучательных переходов вследствие переноса энергии между ионами гольмия(III), приводящих к тушению люминесценции.

Для изучения механизма антистоксовой люминесценции для люминофора $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$

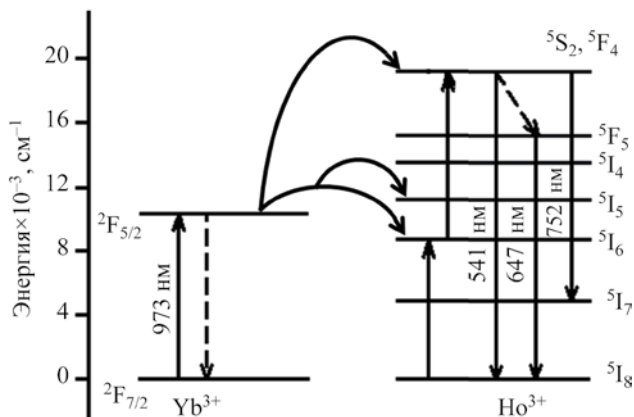


Рис. 4. Схема антистоксовой люминесценции ионов Yb^{3+} , Ho^{3+} в матрице NaYF_4 .

была измерена зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения. Интенсивность излучения ($I_{\text{люм}}$) увеличивалась пропорционально мощности (P) источника возбуждения согласно соотношению $I_{\text{люм}} \propto P^n$, где n – количество фотонов, необходимое для заселения высокоэнергетического состояния. Следовательно, n – число фотонов, участвующих в механизме антистоксовой люминесценции, которое

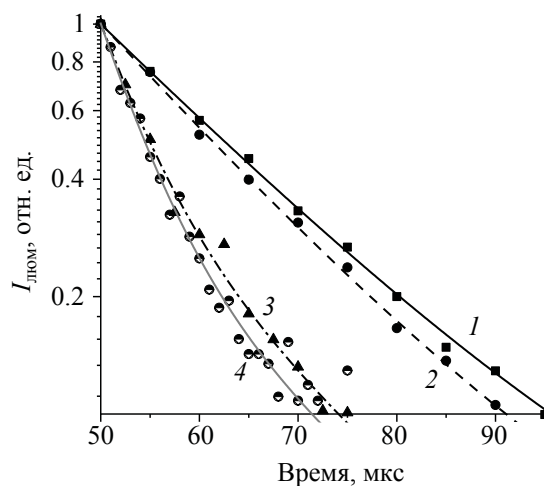


Рис. 5. Кинетические кривые затухания люминесценции соединений $\text{NaY}_{0.795}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.005}\text{F}_4$ (1), $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$ (2), $\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.05}\text{F}_4$ (3) и $\text{NaY}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.1}\text{F}_4$ (4) при длинах волн возбуждения и люминесценции 450 и 541 нм соответственно. Полученные данные аппроксимированы суммой двух экспоненциальных функций по формуле (4).

Таблица 2. Параметры аппроксимированных функций затухания люминесценции и рассчитанные по формуле (4) средние времена жизни образцов $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$

$x(\text{Ho}^{3+})$	A_1	τ_1 , мкс	A_2	τ_2 , мкс	$\tau_{\text{ср}}$, мкс
0.005	18.0	17.0	0.0867	108	19.6
0.02	2.13	0.484	0.0864	18.2	11.2
0.05	19562	4.85	4.91	18.8	4.86
0.10	30579	4.70	3.41	19.8	4.71

можно получить из логарифмической зависимости интенсивности излучения от мощности лазера. На рис. 6 изображен график данной зависимости для соединения состава $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$. График был линеаризован в координатах $\ln I_{\text{люм}} - \ln P$ с коэффициентами пропорциональности 1.75, 1.81 и 1.83 для переходов $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (541 нм), $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (647 нм) и $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ (752 нм) соответственно. Данная величина соответствует количеству поглощенных фотонов, необходимых для испускания одного кванта света при люминесценции. Мы пришли к выводу, что наблюдаемые переходы $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ и $^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ в образце $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$ происходили в результате двухфотонного процесса [30].

Таким образом, установлено, что легирование NaYF_4 ионами иттербия(III) и гольмия(III) в условиях гидротермального синтеза приводит к образованию твердых растворов замещения состава $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_x\text{F}_4$ ($x = 0-0.1$). Все соедине-

ния кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип – $\beta\text{-NaYF}_4$. Вследствие близких значений ионных радиусов Y^{3+} и Ho^{3+} , замещение ионов иттрия на ионы гольмия(III) практически не приводит к изменению параметров элементарной ячейки. Образцы состоят из частиц размером около 680 нм, имеющих форму гексагональной призмы. Форма и размер частиц не зависят от содержания гольмия(III). При возбуждении на 973 нм в полосе поглощения иона иттербия(III) наблюдается антистоксовая люминесценция, соответствующих $f-f$ -переходам ионам гольмия(III), с максимумами на 541, 647 и 752 нм. Наибольшая интенсивность люминесценции обнаружена при концентрации гольмия(III) равной 2 ат% для соединения состава $\text{NaY}_{0.7}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$. Наблюдаемая антистоксовая люминесценция протекает по двухфотонному механизму кооперативной сенсibilизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза люминофоров использовали следующие реагенты: хлорид иттрия шестиводный (99.9%, Химкрафт), хлорид иттербия шестиводный (99.9%, Химкрафт), хлорид гольмия(III) шестиводный (99.99%, Химкрафт), лимонная кислота (ХЧ, Невареактив), гидроксид натрия (ХЧ, Невареактив), фторид аммония (ХЧ, Невареактив), этанол (ХЧ, Невареактив), хлорид никеля(II) (ХЧ, Невареактив), водный раствор аммиака (ХЧ, Невареактив), Трилон Б (стандарт 0.1 г-экв, Невареактив), мурексид (ХЧ, Невареактив), бромид калия (ХЧ, Невареактив).

Синтез соединений проводили по модифицированной методике, разработанной ранее [18]. В качестве источника ионов иттрия, иттербия и гольмия(III) использовали водные растворы хлоридов соответствующих редкоземельных элементов с концентрацией 0.25 М., которые предварительно стандартизовали по методу обратного титрования избытка трилона Б хлоридом никеля(II) в присутствии аммиачного буфера (рН 9) и мурексида. Для приготовления реакционных смесей

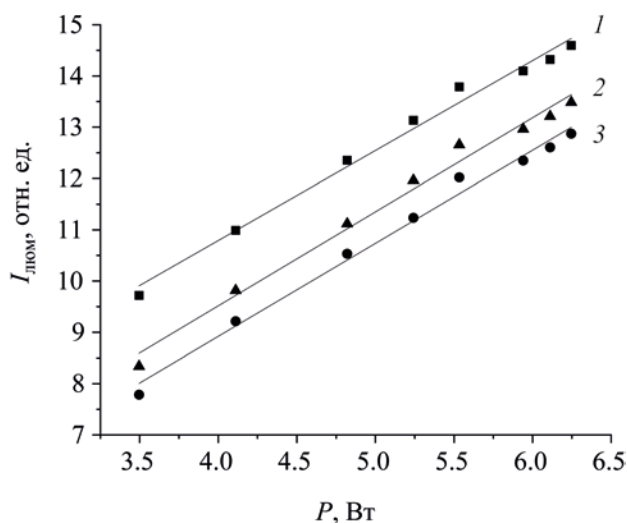


Рис. 6. Зависимость логарифма интенсивности антистоксовой люминесценции от логарифма мощности источника возбуждения с длиной волны 973 нм для соединения $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{F}_4$ на длинах волн люминесценции 541 (1), 647 (2) и 752 (3) нм.

для гидротермального синтеза растворы солей иттрия, иттербия и гольмия(III) смешивали в необходимом соотношении с учетом соответствующей стехиометрии синтезируемых соединений, после чего к полученным смесям добавляли 1.8 ммоль лимонной кислоты и доводили объем до 5 мл. Суммарное содержание хлоридов редкоземельных элементов в полученных смесях составляло 0.75 ммоль. К полученным растворам при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 5.5 мл 3.6 М. гидроксида натрия (9 ммоль) и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке в течение еще 15 мин. Затем к растворам при перемешивании добавляли 4 мл 2.75 М. раствора фторида аммония (11 ммоль) и оставляли перемешиваться еще 15 мин. Далее реакционную смесь помещали в герметичный стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и выдерживали 17 ч при 180°C. Полученную суспензию центрифугировали в течение 5 мин при скорости вращения ротора 4000 об/мин. Осадок белого цвета отделяли декантацией, после чего добавляли 3 мл этанола для промывания и с помощью ультразвуковой бани или ручную диспергировали осадок в этаноле, затем вновь центрифугировали. Полученный осадок промывали 3 раза водой и сушили на воздухе в течение 24 ч при 60°C.

Состав полученных микрокристаллических соединений подтверждали с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии. Морфологию микрочастиц изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Zeiss Merlin (Zeiss) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (Oxford Instruments INCAx-act). Рентгенограммы регистрировали с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, λ 1.54056 Å. Спектры люминесценции измеряли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) в одинаковых условиях с применением диодного лазера накачки с длиной волны 973 нм и диаметром луча 2 мм. Мощность накачки составляла 320 мВт, если не указано иное. Для измерения спектров люминесценции образцы были спрессованы в таблетки массой, содержащие 20 мг синтезированных соединений и 300 мг предварительно прокаленного при 120°C бромида калия.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Богачев Никита Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9495-0669>

Колесников Илья Евгеньевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5051-4064>

Скрипкин Михаил Юрьевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9841-150X>

Хайруллина Евгения Мусаевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4699-5862>

Мерещенко Андрей Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9390-1446>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Магнитно-резонансные методы исследования».

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД-1191.2022.1.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheng B., Fan J., Chen B., Qin X., Wang J., Wang F., Deng R., Liu X. // Chem. Rev. 2022. Vol. 122. N 6. P. 5519. doi 10.1021/acs.chemrev.1c00644
2. Chen G., Qiu H., Prasad P. N., Chen X. // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. N 10. P. 5161. doi 10.1021/cr400425h
3. Swieten T.P., Yu D., Yu T., Vonk S.J.W., Suta M., Zhang Q., Meijerink A., Rabouw F.T. // Adv. Optical Mater. 2021. Vol. 9. N 1. P. 2001518. doi 10.1002/adom.202001518
4. Tou M., Mei Y., Bai S., Luo Z., Zhanga Y., Li Z. // Nanoscale. 2016. Vol. 8. N 1. P. 553. doi 10.1039/c5nr06806a
5. Hu J., Wang R., Fan R., Huang Z., Liu Y., Guo G., Fu H. // J. Luminesc. 2020. Vol. 217. P. 116812. doi 10.1016/j.jlum.2019.116812
6. Kavand A., Serra C. A., Blanck C., Lenertz M., Anton N., Vandamme T.F., Chan-Seng D. // ACS Appl. Nano Mater. 2021. Vol. 4. N 5. P. 5319. doi 10.1021/acsnm.1c00664

7. Zhang J.-z., Xia H.-p., Yang S., Jiang Y.-z., Gu X.-m., Zhang J.-l., Jiang H.-c., Chen B.-j. // Chinese J. Chem. Phys. 2015. Vol. 28. P. 351. doi 10.1063/1674-0068/28/cjcp1503042.
8. Yu D.C., Huang X.Y., Ye S., Zhang Q.Y. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 9919. doi 10.1016/j.jallcom.2011.07.088
9. Gao W., Sun Z., Han Q., Zhang J., Yan X., Ge H., Dong J. // Mater. Res. Bull. 2018. Vol. 108. P. 10. doi 10.1016/j.materresbull.2018.08.025
10. Chen Y., Hao X., Zhou J., Jiao Y., He W., Wang H., Lu J., Yang S. // Mater. Lett. 2012. Vol. 83. P. 49. doi 10.1016/j.matlet.2012.05.122
11. Yu D.C., Ye S., Huang X.Y., Zhang Q.Y. // AIP Adv. 2012. Vol. 2. P. 022124. doi 10.1063/1.4718412
12. Dong M., Li X., Chi F., Wei X., Yin M., Chen Y. // J. Rare Earths. 2017. Vol. 35. N 7. P. 629. doi 10.1016/s1002-0721(17)60956-6
13. Lingeshwar Reddy K., Srinivas V., Shankar K.R., Kumar S., Sharma V., Kumar A., Bahuguna A., Bhattacharyya K., Krishnan V. // J. Phys. Chem. (C). 2017. Vol. 121 N 21. P. 11783. doi 10.1021/acs.jpcc.7b01334
14. Gao W., Zheng H., Han Q., He E., Wang R. // Cryst. Eng. Commun. 2014. Vol. 16. N 29. P. 6697. doi 10.1039/c4ce00627e
15. Ye S., Chen G., Shao W., Qu J., Prasad P.N. // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 3976. doi 10.1039/c4nr07678h
16. Vidyakina A.A., Kolesnikov I.E., Bogachev N.A., Skripkin M.Y., Tumkin I.I., Lähderanta E., Mereshchenko A.S. // Materials. 2020. Vol. 13. P. 3397. doi 10.3390/ma13153397.
17. Видякина А.А., Жеглов Д.А., Олейник А.В., Фрейнкман О.В., Колесников И.Е., Богачев Н.А., Скрипкин М.Ю., Мерещенко А.С. // ЖОХ. 2021. Т. 91. № 5. С. 763. doi 10.31857/S0044460X21050140; Vidyakina A.A., Zheglov D.A., Oleinik A.V., Freinkman O.V., Kolesnikov I.E., Bogachev N.A., Skripkin M.Y., Mereshchenko A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91. P. 844. doi 10.1134/S1070363221050145
18. Kolesnikov I.E., Vidyakina A.A., Vasileva M.S., Nosov V.G., Bogachev N.A., Sosnovsky V.B., Skripkin M.Y., Tumkin I.I., Lähderanta E., Mereshchenko A.S. // New J. Chem. 2021. Vol. 45. P. 10599. doi 10.1039/d1nj02193a
19. Yi G.D., Chow G.M. // Adv. Funct. Mater. 2006. Vol. 16. N 18 P. 2324. doi 10.1002/adfm.200600053
20. Liu X., Zhao J., Sun Y., Song K., Yu Y., Du C., Kong X., Zhang H. // Chem. Commun. 2009. Vol. 43. P. 6628. doi 10.1039/b915517a
21. Zhou S., Deng K., Wei X., Jiang G., Duan C., Chen Y., Yin M. // Opt. Commun. 2013. Vol. 291. P. 138. doi 10.1016/j.optcom.2012.11.005
22. Wang F., Liu X. // Acc. Chem. Res. 2014. Vol. 47. N 4. P. 1378. doi 10.1021/ar5000067
23. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. (A). 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
24. Szeftczyk B., Roszak R., Roszak S. // RSC Adv. 2014. Vol. 4. N 43. P. 22526. doi 10.1039/c4ra00211c
25. Bogachev N.A., Betina A.A., Bulatova T.S., Nosov V.G., Kolesnik S.S., Tumkin I.I., Ryazantsev M.N., Skripkin M.Y., Mereshchenko A.S. // Nanomaterials. 2022. Vol. 12. N 17. P. 2972. doi 10.3390/nano12172972
26. Pandey A., Rai V.K. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. N 30. P. 11005. doi 10.1039/c3dt50592h.
27. Syamchand S.S., George S. // J. Nanopart. Res. 2016. Vol. 18. N 12. P. 385. doi 10.1007/s11051-016-3699-0
28. Miao J., Su J., Wen Y., Rao W. // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 636. P. 8. doi 10.1016/j.jallcom.2015.02.129
29. Singh N.S., Ningthoujam R.S., Luwang M.N., Singh S.D., Vatsa R.K. // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 480. P. 237. doi 10.1016/j.cplett.2009.09.006
30. Galleani G., Santagneli S.H., Lendemi Y., Messaddeq Y. // J. Phys. Chem. 2018. Vol. 122. N 4. P. 2275. doi 10.1021/acs.jpcc.7b09562

Morphology and Luminescent Properties of NaYF₄ Microcrystalline Upconversion Materials Doped with Ytterbium(III) and Holmium(III) Ions

T. S. Bulatova^a, A. A. Betina^a, V. G. Nosov^a, I. E. Kolesnikov^a, N. A. Bogachev^a,
M. Yu. Skripkin^a, E. M. Khairullina^a, and A. S. Mereshchenko^{a,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Received March 6, 2023; revised July 7, 2023; accepted July 10, 2023

Microcrystalline upconversion materials NaY_{0.8-x}Yb_{0.2}Ho_xF₄ (x = 0–0.1) were synthesized by hydrothermal synthesis for the first time. All the synthesized compounds have hexagonal β-NaYF₄ crystalline phase. Holmium(III) ions isomorphically replace yttrium ions. The maximum upconversion emission intensity is observed for NaY_{0.78}Yb_{0.2}Ho_{0.02}F₄ in the visible region of the spectrum upon excitation at a wavelength of 973 nm.

Keywords: upconversion emission, rare earth elements, ytterbium, holmium, yttrium, solid solutions