

МОРФОЛОГИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ NaGdF_4 , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМА(III)

© 2023 г. А. А. Бетина¹, Т. С. Булатова¹, В. Г. Носов¹, И. Е. Колесников¹, Н. А. Богачев¹,
М. Ю. Скрипкин¹, 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 27 апреля 2023 г.
Принято к печати 5 июля 2023 г.

Методом гидротермального синтеза впервые синтезированы нанокристаллические люминофоры состава $\text{NaGd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_4$ ($x = 0-1$). Полученные соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип – $\beta\text{-NaYF}_4$. Ионы неодима(III) изоморфно замещают ионы гадолиния. Максимальная интенсивность люминесценции в ближней ИК области при возбуждении на длине волны 808 нм соответствует соединению состава $\text{NaGd}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{F}_4$. При увеличении содержания ионов неодима происходит концентрационное тушение.

Ключевые слова: люминофоры, редкоземельные элементы, гадолиний, неодим, микрочастицы, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0044460X23080152, EDN: IZOTHG

Неорганические наноматериалы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) вызывают большой интерес исследователей ввиду их широкого спектра применения: благодаря исключительным люминесцентным свойствам их можно применять в качестве люминесцентных термометров, фотокатализаторов, биосенсоров и т. д. [1–3]. Перспективным является использование наноматериалов на их основе в медицине: для изготовления препаратов для магнитно-резонансной и позитронно-эмиссионной томографии, а также для люминесцентной визуализации [4, 5]. В настоящее время происходит разработка multifunctional препаратов на их основе, позволяющих одновременно проводить разные виды медицинских исследований. Большое число исследований посвящено изучению наноматериалов на основе фторидных матриц состава NaReeF_4 (Ree – редкоземельный

элемент), и особенно NaYF_4 , легированных одним или несколькими ионами РЗЭ. Выбор таких матриц обусловлен главным образом двумя факторами, важными для биортогональных люминесцентных материалов: высокая химическая стабильность и низкая энергия фононов [6]. В зависимости от условий синтеза наночастицы кристаллизуются в одной из двух полиморфных форм: кубической $\alpha\text{-NaYF}_4$ или гексагональной $\beta\text{-NaYF}_4$ фазах. Последняя является одной из наиболее эффективных матриц для люминесцентных материалов такого типа. В отличие от NaYF_4 , матрицы на основе других фторидов РЗЭ изучены в меньшей степени, в том числе и матрицы на основе гадолиния NaGdF_4 , хотя присутствие парамагнитных ионов гадолиния и люминесцирующих ионов РЗЭ позволяет создавать бимодальные материалы. Например, материалы, содержащие одновременно ионы нео-

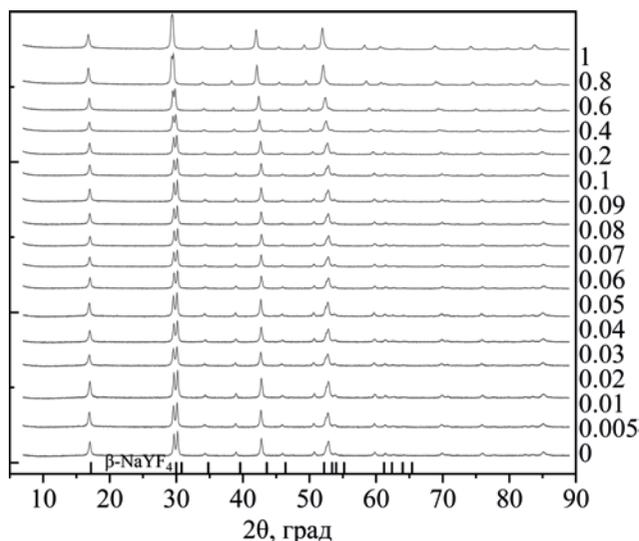


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_4$.

дима, обладающие люминесценцией в диапазоне «терапевтического окна», и ионы гадолиния [6], могут использоваться в составе препаратов для магнитно-резонансной томографии и биовизуализации. Ранее проводились исследования структуры и свойств нанокристаллических материалов на основе NaYF_4 и NaGdF_4 легированных ионами

Таблица 1. Уточненные параметры элементарной ячейки соединений $\text{NaGd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_4$

$x(\text{Nd}^{3+})$, ат%	a , Å	c , Å	V , Å ³
0	6.04671	3.60694	114.211
0.005	6.0458	3.6059	114.144
0.01	6.0457	3.60574	114.134
0.02	6.0483	3.6080	114.304
0.03	6.0488	3.6090	114.353
0.04	6.0476	3.6088	114.303
0.05	6.050	3.6115	114.46
0.06	6.0493	3.6114	114.450
0.07	6.0491	3.6116	114.447
0.08	6.05017	3.61321	114.541
0.09	6.0504	3.6138	114.566
0.1	6.0527	3.6158	114.718
0.2	6.0555	3.6238	115.08
0.4	6.0745	3.6471	116.547
0.6	6.0873	3.66688	117.674
0.8	6.1040	3.68985	119.060
1	6.1167	3.70952	120.193

неодима [7–13]. Эти исследования выполнены для ограниченного числа составов соединений, либо касаются более сложных объектов со структурой типа ядро–оболочка. Полученные в этих работах результаты оставляют без внимания вопрос об оптимальной концентрации допанта, соответствующей наилучшим оптическим свойствам материалов, что приводит к необходимости расширения исследуемого диапазона составов легированных частиц такого типа. Известно, что зависимость характеристик люминесценции от концентрации иона-люминофора в таких материалах нелинейна ввиду концентрационного тушения. Поэтому поиск оптимальных составов требует обязательного изучения зависимости оптических свойств материалов от концентрации люминесцентных ионов в матрице.

Ранее нами была изучена зависимость морфологии, структуры и люминесцентных свойств нанокристаллических материалов на основе NaYF_4 , легированных ионами иттербия, эрбия, тулия [14, 15] и европия(III) [16] от их состава. В настоящей работе рассмотрена зависимость вышеуказанных свойств для наночастиц $\text{NaGdF}_4\text{--Nd}^{3+}$ от содержания иона неодима(III).

Синтезирован ряд антистоксовых люминофоров состава $\text{NaGd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_4$ ($x = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Рентгенофазовый анализ показал фазовую идентичность полученных соединений и соединения сравнения $\beta\text{-NaYF}_4$ (JCPDS № 16-0334) (рис. 1). Следовательно, все синтезированные соединения имеют гексагональную сингонию, структурный тип $\beta\text{-NaYF}_4$. Предыдущие исследования показали, что соединения NaLnF_4 , легированные лантаноидами, в гексагональной фазе, как правило, обладают более высокими квантовыми выходами люминесценции по сравнению с аналогичными соединениями в кубической фазе [17].

Анализ положений дифракционных максимумов позволил уточнить параметры элементарной ячейки (табл. 1) синтезированных образцов. Показано, что замещение ионов гадолиния(III) ($r_{\text{ион}} 1.107 \text{ Å}$) на более крупные по размеру ионы неодима(III) ($r_{\text{ион}} 1.163 \text{ Å}$) [18] приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и ее объема. Объем элементарной ячейки линейно зависит от концентрации неодима (фактор достоверности

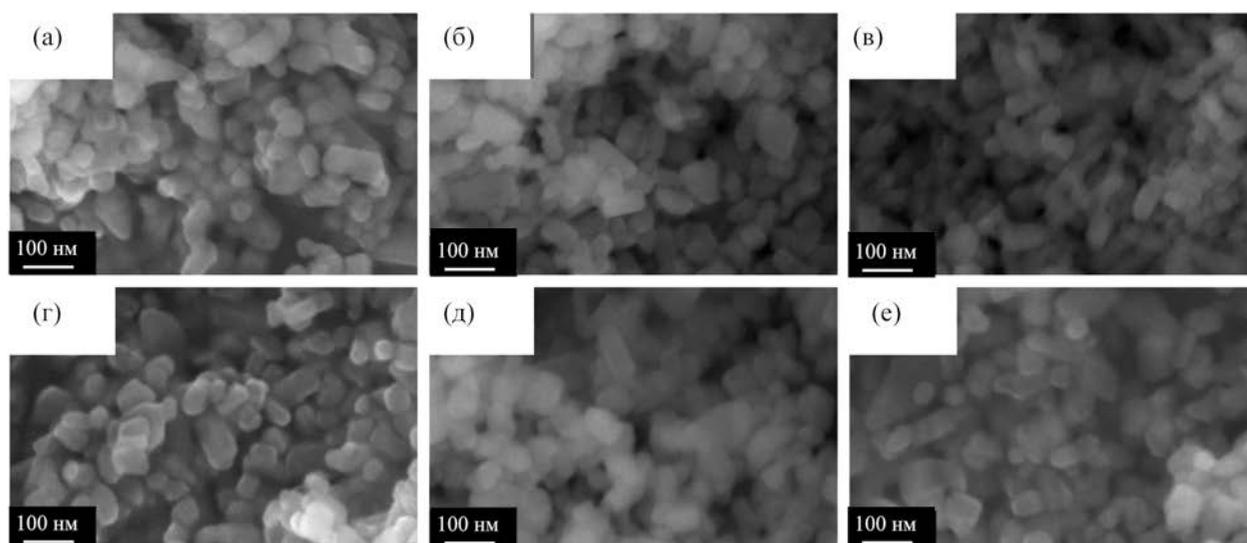


Рис. 2. Фотографии микрокристаллов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: NaGdF₄ (а), NaGd_{0,8}Nd_{0,2}F₄ (б), NaGd_{0,6}Nd_{0,4}F₄ (в), NaGd_{0,4}Nd_{0,6}F₄ (г), NaGd_{0,2}Nd_{0,8}F₄ (д), NaNdF₄ (е).

аппроксимации R^2 0.998), что позволяет говорить о применимости закона Вегарда [19] к этой серии твердых растворов. Таким образом, ионы Nd³⁺ способны изоморфно замещать ионы Gd³⁺ в кристаллической решетке β-NaGdF₄, а серию соединений можно рассматривать как твердые растворы замещения.

Методом сканирующей электронной микроскопии проведен анализ морфологии частиц. Обнаружено, что синтезированные частицы имеют форму гексагональных призм (рис. 2). При легировании NaGdF₄ ионами неодима(III) размер частиц практически не изменяется. Так частицы соединения NaGdF₄ имеют диаметр в среднем 45±6 нм, а частицы NaNdF₄ – 51±7 нм. Это согласуется с проведенными ранее исследованиями, которые показывают решающую роль ионных радиусов в механизме роста частиц NaYF₄-Ln³⁺ [20], имеющих фазу, аналогичную исследуемому наноматериалу. Таким образом, изменение размера не наблюдается вследствие того, что ионный радиус неодима(III) достаточно близок с ионным радиусом девятикоординированного гадолиния(III).

Были изучены люминесцентные свойства наночастиц. Максимумы в спектрах возбуждения люминесценции, измеренных при длине волны люминесценции 1057 нм ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) соответ-

ствуют следующим $f-f$ -переходам иона неодима(III): $^4I_{9/2} \rightarrow ^2L_{15/2} + ^4D_{1/2} + ^2I_{11/2} + ^4D_{5/2} + ^4D_{3/2}$ (352 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$ (429, 468 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$ (522 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^2G_{5/2}$ (575 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (680 нм), $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ (742 нм) и $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ (808 нм). Показано, что при возбуждении на 808 нм в полосу поглощения $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{9/2} + ^4F_{5/2}$ неодима(III) спектры люминесценции состоят из узких линий, соответствующих $f-f$ -переходам этого иона. Максимумы спектров люминесценции соответствуют следующим переходам: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (862, 893, 977 нм), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1057 нм), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1377 нм). Наличие нескольких линий в спектрах люминесценции, соответствующие переходу между одними и теми же уровнями, обусловлено переходами между различными штарковскими подуровнями, возникающими вследствие расщепления электронных уровней иона неодима(III) в кристаллическом поле ионов натрия, гадолиния и фторид-ионов [21, 22]. Показано, что при варьировании концентрации ионов неодима(III) форма спектра люминесценции не изменяется, однако наблюдается значительное изменение интенсивности люминесценции (рис. 3а).

Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдалась при 4 ат% Nd³⁺, при дальнейшем замещении гадолиния неодимом происходило концентрационное тушение (рис. 4).

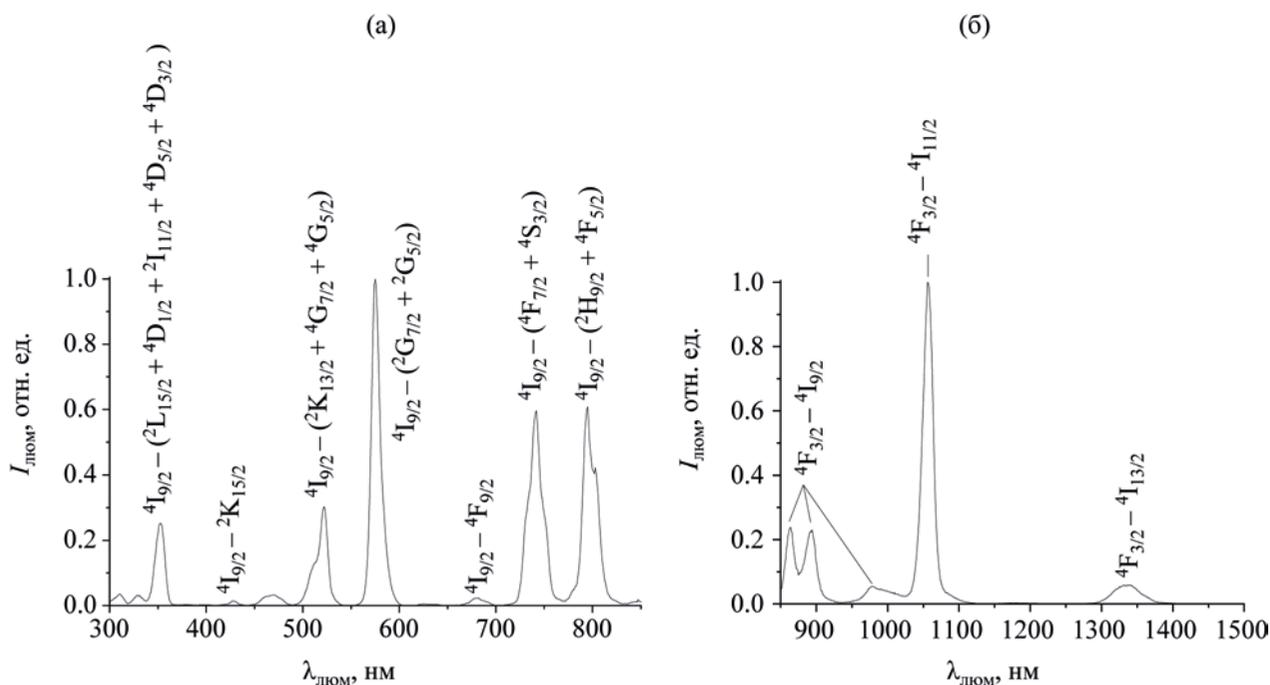


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции при λ 1056 нм (а) и люминесценции при λ 808 нм (б) образца $\text{NaGd}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{F}_4$

Среднее расстояние между ионами неодима(III) можно определить по формуле (1):

$$R = 2 \left(\frac{3V}{4\pi\chi N} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (1)$$

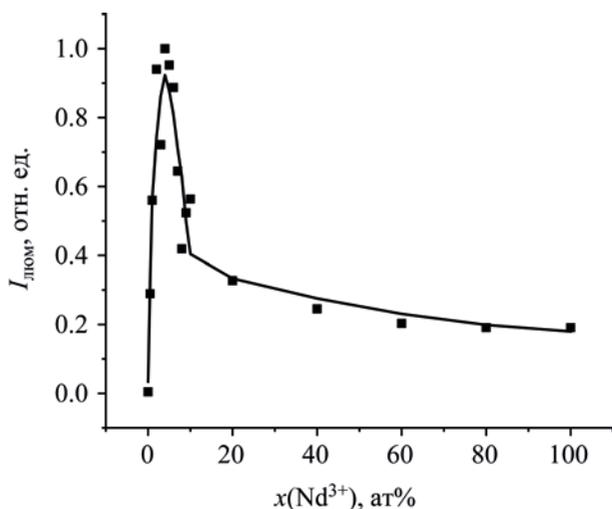


Рис. 4. Зависимость пиковой интенсивности люминесценции от концентрации неодима(III) в соединениях серии $\text{NaGd}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{F}_4$ на различных длинах волн люминесценции.

Здесь V – объем элементарной ячейки, χ – доля координационных сайтов, занятых неодимом, N – число координационных сайтов в элементарной ячейке (1.5 для $\beta\text{-NaYF}_4$ или $\text{Na}_{1.5}\text{Y}_{1.5}\text{F}_6$ [23]). При концентрации Nd^{3+} , равной 4 ат%, среднее расстояние между ионами неодима составляет 15.6 Å. При таком содержании люминесцентного иона, согласно теории Бласса [24], основной вклад в тушение вносят мультиполь-мультипольные взаимодействия, однако при увеличении доли центров, занятых люминесцентными ионами, уменьшается среднее расстояние между ними и все больший вклад вносят обменные взаимодействия (см., например, [25]). Основываясь на теории Декстера [26], ван Уитерт предложил формулу (2), связывающую механизм тушения с интенсивностью люминесценции для соединений редкоземельных элементов [27] (формула приведена в модификации Озава и Яффе [28]):

$$\frac{I}{\chi} = \frac{k}{1 + \beta\chi^3}. \quad (2)$$

Здесь χ – доля координационных сайтов, занятых люминесцентными ионами. Считаем, что содер-

жание Nd^{3+} достаточно велико и $\beta\chi^{0/3} \gg 1$. В таком случае график линеаризуется в координатах $\lg(I/\chi) - \lg\chi$ с коэффициентом пропорциональности $-\theta/3$. Из линейной аппроксимации найдено, что тангенс угла наклона $-\theta/3 = 1.47$. Следовательно, $\theta = 4.41$. Известно, что для обменных, диполь-дипольных, диполь-квадрупольных и квадруполь-квадрупольных взаимодействий величина θ составляет 3, 6, 8 и 10 соответственно (см., например, [25, 29]). Полученное значение находится между характерными значениями для тушения за счет диполь-дипольного и обменного взаимодействий. Вероятнее всего, в данной системе при высоком содержании ионов неодима(III) реализуются одновременно оба типа взаимодействий.

Таким образом, методом гидротермального синтеза были впервые синтезированы гибридные нанокристаллические люминофоры состава $\text{NaGd}_x\text{Nd}_{1-x}\text{F}_4$. Все синтезированные соединения имеют гексагональную сингонию и относятся к структурному типу типа $\beta\text{-NaYF}_4$. Ионы неодима изоморфно замещают ионы гадолиния, что приводит к небольшому увеличению параметров элементарной ячейки вследствие большего ионного радиуса ионов Nd^{3+} , чем Gd^{3+} . Образцы состоят из частиц размером около 50 нм. При увеличении содержания неодима(III) размер частиц практически не изменяется. При возбуждении на длине волны 808 нм в спектре люминесценции наблюдаются узкие полосы с максимумами на длинах волн 862, 893, 977, 1057 и 1377 нм, соответствующие $f-f$ -переходам иона Nd^{3+} . Наибольшей интенсивностью характеризуется излучательный переход с максимумом на 1057 нм (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2} + {}^4\text{F}_{5/2}$). Максимальная интенсивность люминесценции соответствует соединению состава $\text{NaGd}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{F}_4$, при дальнейшем легировании Nd^{3+} происходит концентрационное тушение за счет диполь-дипольных и обменных взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов для синтеза люминесцентных наночастиц использовали следующие реактивы: хлорид иттрия шестиводный (99.9%, Химкрафт), хлорид неодима шестиводный (99.9%, 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 гидротермальным методом по разработанной и модифицированной нами методике [16]. Для синтеза готовили подкисленные 0.6 М. лимонной кислотой водные растворы хлоридов соответствующих редкоземельных элементов с концентрацией 0.25 М. Их предварительно стандартизовали методом обратного комплексонометрического титрования избытка трилона Б хлоридом никеля(II) в присутствии аммиачного буфера (рН 9) и мурексида в качестве индикатора. Далее приготовленные растворы редкоземельных элементов смешивали в стехиометрическом соотношении, аналогичном соотношению в получаемом соединении, общим объемом в 3 мл. Таким образом, общее количество хлоридов лантаноидов составляло 0.75 ммоль. Затем добавляли к полученным растворам 1.8 ммоль лимонной кислоты и доводили объем до 5 мл. К полученным растворам при интенсивном перемешивании добавляли по каплям 5.5 мл 3.6 М. гидроксида натрия (9 ммоль) и оставляли перемешиваться в течение 15 мин, затем при перемешивании добавляли 4 мл 2.75 М. раствора фторида аммония (11 ммоль) и оставляли перемешиваться еще 15 мин. Далее реакционную смесь помещали в автоклав 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 к нему добавляли 3 мл этанола для промывания и с помощью ультразвуковой бани или вручную диспергировали осадок в этаноле, затем вновь центрифугировали. После этого 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 CuK_α , 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>

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. Maciejewska K., Marciniak L. // *Sci. Rep.* 2023. Vol. 13. N 1. P. 472. doi 10.1038/s41598-022-27339-9
2. McMillen C., Comer S., Fulle K., Sanjeeva L., Kolis J. // *Cryst. Eng. Mater.* 2015. Vol. 71. N 6. P. 768. doi 10.1107/S2052520615017916
3. 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
4. He X., Wu Y., Jiang Y., Liu J., Xiang X., Wen C., Li X., Wang F. // *Chin. J. Lumin.* 2022. Vol. 43. N 3. P. 350. doi 10.37188/CJL.20210391
5. Rosal B., Perez-Delgado A., Misiak M., Bednarkiewicz A., Vanetsev A., Orlovskii Y., Jovanovic D., Dramicanin M., Rocha U., Kumar U., Jacinto C., Navarro E., Rodriguez E., Pedroni M., Speghini A., Hirata G., Martin I., Jaque D. // *J. App. Phys.* 2015. Vol. 118. N 14. P. 143104. doi 10.1063/1.4932669
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. P. 5319. doi 10.1021/acsnm.1c00664
7. Zhang X., Zhao Z., Zhang X., Cordes D., Weeks B., Qiu B., Madanan K., Sardar D., Chaudhuri J. // *Nano Res.* 2014. Vol. 8. N 2. P. 636. doi 10.1007/s12274-014-0548-2
8. Joubert M.F., Linares C., Jacquier B., Cassanho A., Janssen H.P. // *J. Lumin.* 1992. Vol. 51. P. 175. doi 10.1016/0022-2313(92)90052-B
9. Agbo P., Kanady J.S., Abergel R.J. // *Front Chem.* 2020. Vol. 8. doi 10.3389/fchem.2020.579942
10. Dong C., Pichaandi J., Regier T., van Veggel F.C.J.M. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2011. Vol. 115 N 32. P. 15950. doi 10.1021/jp206441u
11. Xue X., Suzuki T., Tiwari R.N., Yoshimura M., Ohishi Y. // *Japan. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53. P. 075001. doi 10.7567/JJAP.53.075001
12. Li X., You F., Peng H., Huang S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. Vol. 16. P. 3940. doi 10.1166/jnn.2016.11818
13. Zhang W., Zang Y., Lu Y., Han J., Xiong Q., Xiong J. // *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12. P. 728. doi 10.3390/nano12050728
14. 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
15. 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. N. 5. С. 763. doi 10.31857/S0044460X21050140; Vidyakina A.A., Zheglov D.A., Oleinik A.V., Freink-

- man 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
16. Kolesnikov I.E., Vidyakina A.A., Vasileva M.S., Nosov V.G., Bogachev N.A., Sosnovsky V.B., Skripkin M.Y., Tumkin I.I., Lahderanta E., Mereshchenko A.S. // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45. P. 10599. doi 10.1039/d1nj02193a
 17. Wang F., Liu X. // *Acc. Chem. Res.* 2014. Vol. 47. N 4. P. 1378. doi 10.1021/ar5000067
 18. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. (A)*. 1976. A32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
 19. Denton A.R., Ashcroft N.W. // *Phys. Rev. (A)*. 1991. Vol. 43. P. 3161. doi 10.1103/PhysRevA.43.3161
 20. 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
 21. Qiao S., Zhang Y., Shi X., Jiang B., Zhang L., Cheng X., Li L., Wang J., Gui L. // *Chinese Opt. Lett.* 2015. Vol. 13. N 5. P. 051602. doi 10.3788/COL201513.051602
 22. Li J., Wu Y., Pan Y., Liu W., Huang L., Guo J. // *Opt. Mater.* 2008. Vol. 31. N 1. P. 6. doi 10.1016/j.optmat.2007.12.014
 23. Krämer K.W., Biner D., Frei G., Güdel H.U., Hehlen M.P., Lüthi S.R. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. N 7. P. 1244. doi 10.1021/cm031124o
 24. Blasse G. // *Philips Res. Rep.* 1969. Vol. 24. N 2. P. 131. doi 10.1016/0375-9601(68)90486-6
 25. Li D., Xu B., Huang Z., Jin X., Zhang Z., Zhang T., Wang D., Liu X., Li Q. // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. N 20. doi 10.3390/nano12203641
 26. Dexter D.L. // *J. Chem. Phys.* 1953. Vol. 21. N 5. P. 836. doi 10.1063/1.1699044
 27. van Uitert I.G. // *J. Electrochem. Soc.* 1967. Vol. 114. N 10. P. 1048. doi 10.1149/1.2424184
 28. Ozawa L., Jaffe P.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1971. Vol. 118. N 10. P. 1978. doi 10.1149/1.2407810
 29. Li H., Zhao R., Jia Y., Sun W., Fu J., Jiang L., Zhang S., Pang R., Li C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. N 5. P. 3163. doi 10.1021/am4041493

Morphology and Luminescent Properties of Nanocrystalline NaGdF₄ Phosphors Doped with Neodymium(III) Ions

A. A. Betina^a, T. S. Bulatova^a, V. G. Nosov^a, I. E. Kolesnikov^a, N. A. Bogachev^a,
M. Yu. Skripkin^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 April 27, 2023; accepted July 5, 2023

Nanocrystalline phosphors NaGd_{1-x}Nd_xF₄ (x = 0–1) were synthesized by hydrothermal synthesis for the first time. All the synthesized compounds have hexagonal β-NaYF₄ crystalline phase. Neodymium(III) ions isomorphically replace gadolinium ions. NaGd_{0.96}Nd_{0.04}F₄ compound has the largest photoemission intensity in NIR range upon 808 nm excitation; further doping with Nd³⁺ results in concentration quenching.

Keywords: phosphors, rare earth elements, gadolinium, neodymium, microparticles, solid solutions