

УДК 620.3:[538.958+53.05]

## БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $YVO_4:Yb, Er$

© 2021 г. В. Г. Никифоров\*

Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр  
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

\*E-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 26.07.2021 г.

Принята к публикации 27.08.2021 г.

Теоретически изучена зависимость спектра апконверсионной люминесценции наночастиц  $YVO_4:Yb, Er$  от скорости безызлучательной релаксации. Численные расчеты показали, что интенсивности люминесценции зеленой и красной полос варьируются в широком диапазоне: в отсутствие многофононных переходов доминирует зеленая полоса, с ростом их скорости происходит перераспределение интенсивностей в пользу красной полосы.

DOI: 10.31857/S0367676521120243

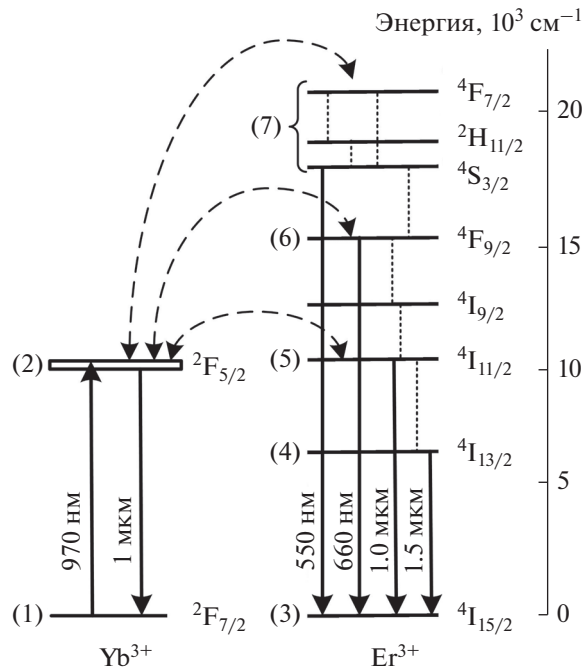
### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно разрабатываются разные типы наночастиц с целью их применения в качестве флуоресцентных зондов в биологических приложениях (биовизуализация [1–3], оптогенетика [4–7], транспортировка препаратов [8, 9], фотоактивация [10, 11], тераностика [12–14], фотодинамическая терапия [15–18] и др.), где люминесценция в видимом диапазоне достигается в результате процесса апконверсии при возбуждении ближним ИК излучением. Возможность возбуждения в ИК диапазоне является неоспоримым преимуществом перед большинством предложенных флуоресцентных зондов, которые используют в качестве накачки ближнее УФ излучение, активно поглощающееся живыми тканями, что ведет к появлению нежелательной автофлуоресценции, нагреванию клеток и фотодеструкции биомолекул.

Особый интерес вызывают апконверсионные системы, основанные на допированных в наночастицы ионах  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  [3, 19]. Ионы  $Yb^{3+}$  с большим сечением поглощения на длине волны 980 нм выступают в роли антенны, передающей энергию ионам  $Er^{3+}$ . Важным фактором является участие метастабильных состояний ионов с микросекундными временами жизни в апконверсионных процессах (см. рис. 1), что обеспечивает большую вероятность двухквантовых переходов [20, 21]. Зазоры между уровнями энергии иона  $Er^{3+}$  до  $3500\text{ см}^{-1}$  создают условия для каскадной безызлучательной релаксации, определяющей эффек-

тивность апконверсии. Основным механизмом такой релаксации являются многофононные переходы, поэтому для реализации интенсивной апконверсионной люминесценции необходимы матрицы с низкоэнергетичными фононами (например, кристалл  $\beta\text{-NaYF}_4$  с фононами  $350\text{ см}^{-1}$ ) [22, 23]. Следующим важным фактором являются тушители люминесценции на поверхности или дефектах наночастиц [24]. В связи с чем возникает необходимость применять малодефектные кристаллиты достаточного размера для снижения негативного воздействия абсорбированных на поверхности тушителей.

Обозначенным критериям вполне соответствуют нанокристаллы  $YVO_4$ , которые можно использовать в качестве матриц для ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Несмотря на то, что энергия фононов  $880\text{ см}^{-1}$  решетки матрицы  $YVO_4$  значительно больше, чем, например, в кристаллах  $\beta\text{-NaYF}_4$ , наночастицы  $YVO_4:Yb, Er$  размером несколько десятков нанометров оказываются слабо чувствительными к воздействию поверхностных тушителей в биологических средах. Совокупность таких свойств как фотостабильность, узкие линии люминесценции редкоземельных ионов, отсутствие фотообесцвечивания и мерцания, низкая токсичность и слабая чувствительность к поверхностным тушителям люминесценции в водных средах делает наночастицы  $YVO_4:Yb, Er$  чрезвычайно интересными для применения в роли флуоресцентных зондов в широком спектре биологических задач.



**Рис. 1.** Схема энергетических уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , участвующих в процессе апконверсионной люминесценции наночастиц  $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ . Сплошными линиями показаны излучательные переходы, штриховыми стрелками – переносы энергии между ионами, пунктирными линиями – безызлучательные переходы.

Следует отметить, что эффективность апконверсионной люминесценции и ее спектральные характеристики зависят от условий синтеза наночастиц (см., например, работы [25–27]), что, по всей видимости, следует связать с различными структурными дефектами, влияющими на скорости многофононных переходов. Целью данной работы является определение зависимости вида спектра люминесценции (а именно, относительной интенсивности зеленой люминесценции в области 525–550 нм и красной – в области 660 нм) от скорости многофононных переходов путем моделирования апконверсионных процессов в стационарном режиме при постоянном лазерном возбуждении на длине волны 980 нм на основе

апконверсионной модели, предложенной в работе [28].

### МОДЕЛЬ АПКОНВЕРСИОННОЙ СИСТЕМЫ

В основе расчета апконверсионной люминесценции используется модель [28], которая учитывает все значимые процессы переноса энергии между уровнями ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ . Кинетические уравнения для населенностей уровней  $P_i$  с константами скорости  $W_{ij}$  переходов ( $i \rightarrow j$ ) с уровня  $i$  на уровень  $j$  (см. рис. 1, а также табл. 1) в матричной форме имеют вид:

$$\frac{dP}{dt} = \begin{pmatrix} -\varepsilon & W_{21} & W_{25}P_2 & W_{26}P_2 & (W_{27}P_2 - W_{52}P_1) & -W_{62}P_1 & -W_{72}P_1 \\ \varepsilon & -W_{21} & -W_{25}P_2 & -W_{26}P_2 & -(W_{27}P_2 - W_{52}P_1) & W_{62}P_1 & W_{72}P_1 \\ 0 & 0 & -W_{25}P_2 & W_{43} & a & W_r & W_r \\ 0 & 0 & 0 & -(W_{43} + W_{26}P_2) & (W_{54} - W_{56}P_4) & W_{62}P_1 & 0 \\ 0 & 0 & W_{25}P_2 & 0 & -\beta & W_{65} & W_{72}P_1 \\ 0 & 0 & 0 & W_{26}P_2 & W_{56}P_4 & -\gamma & W_{76} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (W_{27}P_2 + W_{57}P_5) & 0 & -\delta \end{pmatrix} P, \quad (1)$$

**Таблица 1.** Константы скорости переходов в апконверсионных наночастицах YVO<sub>4</sub>: Yb, Er (заимствовано из работы [28])

Переходы между уровнями	Константы скорости	Значения (с <sup>-1</sup> )	Переходы между уровнями	Константы скорости	Значения (с <sup>-1</sup> )
1 → 2	W <sub>21</sub>	3571	1 → 2, 7 → 5	W <sub>72</sub>	0.02
4 → 3	W <sub>43</sub>	455	1 → 2, 6 → 4	W <sub>62</sub>	401
2 → 1, 5 → 7	W <sub>27</sub>	6347	1 → 2, 5 → 3	W <sub>52</sub>	40.5
2 → 1, 4 → 6	W <sub>26</sub>	118	5 → 3, 5 → 7	W <sub>57</sub>	1.7
2 → 1, 3 → 5	W <sub>25</sub>	43.3	5 → 3, 4 → 6	W <sub>56</sub>	189

где для краткости записи введены обозначения:

$$\begin{aligned}\alpha &= W_{52}P_1 + W_{56}P_4 + W_{57}P_5, \\ \beta &= W_{54} + W_{52}P_1 + W_{27}P_2 + W_{56}P_4 + 2W_{57}P_5, \\ \gamma &= W_{65} + W_{62}P_1 - W_r, \\ \delta &= W_{76} + W_{72}P_1 + W_r.\end{aligned}$$

В (1) константа скорости  $\epsilon$  описывает поглощение фотонов ионами Yb<sup>3+</sup>, а числа  $N_{Yb}$  и  $N_{Er}$

$$P_1 + P_2 = N_{Yb}, \quad \sum_{i=3}^7 P_i = N_{Er}, \quad (2)$$

определяют полную населенность всех уровней ионов Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>. Близость энергий возбужденных состояний <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> приводит к быстрым каскадным безызлучательным переходам, поэтому для упрощения расчетов предлагается объединить эти уровни в один [28, 29].

В результате процесса  $W_{12}$  поглощения фотонов (1 → 2) происходит заселение уровня 2. Обратные переносы энергии (5 → 3, 1 → 2), (7 → 5, 1 → 2) и (6 → 4, 1 → 2) с константами скорости  $W_{52}$ ,  $W_{72}$  и  $W_{62}$ , соответственно, также дают вклад в населенность уровня 2. Процесс  $W_{21}$  излучательной релаксации (2 → 1) и три канала переноса энергии  $W_{25}$ ,  $W_{26}$  и  $W_{27}$  с иона Yb<sup>3+</sup> на ион Er<sup>3+</sup> (2 → 1, 3 → 5), (2 → 1, 4 → 6) и (2 → 1, 5 → 7), соответственно, уменьшают населенность уровня 2. Зеленая люминесценция наночастиц в области 525–550 нм обусловлена излучательными переходами (7 → 3) с уровней <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> и <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>. Процессы  $W_{27}$  и  $W_{57}$  с переходами (2 → 1, 5 → 7) и (5 → 3, 5 → 7) приводят к заселению уровня 7. Безызлучатель-

ный переход (7 → 6) и обратный перенос энергии (7 → 5, 1 → 2) с константами скорости  $W_{76}$  и  $W_{72}$  уменьшают эту населенность. При этом переход (7 → 6) является основным каналом заселения уровня 6, который, в свою очередь, излучает (6 → 3) в красной области на длине волны 660 нм. Процесс  $W_{62}$  обратного переноса энергии (6 → 4, 1 → 2) также принимает участие в депопуляции уровня 6.

Следует отметить, что каскад безызлучательных переходов (7 → 6 → 5 → 4) с многофононным механизмом переносят населенность с верхних уровней иона Er<sup>3+</sup> на нижние. Переход (6 → 5) с константой скорости  $W_{65}$  происходит через безызлучательный уровень <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>. Поскольку зазор между уровнями энергии <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> и <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> больше, чем между <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> и <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, константа скорости  $W_{65}$  ограничена скоростью многофононного перехода <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> [28, 29]. Таким образом, для упрощения уровень энергии <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub> опущен в системе уравнений (1). Состояние <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (уровень 5), находясь в резонансе с уровнем <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> иона Yb<sup>3+</sup>, играет принципиальную роль в процессе  $W_{25}$  переноса энергии с иона Yb<sup>3+</sup> на ион Er<sup>3+</sup> (2 → 1, 3 → 5) и принимает участие в апконверсионных переходах (2 → 1, 5 → 7), (2 → 1, 4 → 6) с константами скорости  $W_{27}$ ,  $W_{26}$ . Излучение (5 → 3), процесс  $W_{52}$  обратного переноса энергии (1 → 2, 5 → 3) и процесс  $W_{54}$  безызлучательного перехода (5 → 4) снижают населенность уровня 5. Релаксация уровня 4  $W_{43}$  происходит благодаря излучательному переходу (4 → 3), в процесс депопуляции уровня также вносит вклад апконверсионный переход (2 → 1, 4 → 6) с константой скорости  $W_{26}$ .

Расстояние между соседними ионами  $\text{Er}^{3+}$  позволяет осуществлять обмен энергией между ними. Согласно [28] наиболее эффективными каналами обмена энергией между ними являются переходы  $(5 \rightarrow 3, 5 \rightarrow 7)$  и  $(5 \rightarrow 3, 4 \rightarrow 6)$ , которым соответствуют константы скорости  $W_{57}$  и  $W_{56}$ . Остальные пути в виду их низкой скорости переноса энергии не оказывают значимого влияния.

Часто принимается, что константы скоростей зеленой  $(7 \rightarrow 3)$  и красной  $(6 \rightarrow 3)$  люминесценции пренебрежимо малы  $W_r \cong 0$  по сравнению с безызлучательными многофононными переходами  $W_{76}$  и  $W_{65}$  [28]. Это упрощение вполне оправдано, поскольку наблюдаемые в экспериментах скорости релаксации состояния  $^4\text{S}_{3/2}$  лежат в диапазоне  $8 \cdot 10^4 - 15 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$  [30, 31], при этом значение константы скорости излучательной релаксации составляет примерно  $5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  [30, 32].

В дальнейших вычислениях нас будет интересовать стационарный режим  $\frac{d}{dt} P = 0$  с постоянной мощностью лазерной накачки. Будем рассматривать случай, когда интенсивность лазера не достаточна для эффектов насыщения  $\epsilon \ll W_{21}$ . Это позволяет использовать следующие выражения для описания населенностей двух уровней энергии ионов  $\text{Yb}^{3+}$ :

$$P_1(\epsilon) = N_{\text{Yb}} \frac{W_{21}}{\epsilon + W_{21}}, \quad P_2(\epsilon) = N_{\text{Yb}} \frac{\epsilon}{\epsilon + W_{21}}. \quad (3)$$

Таким образом, система (1) с учетом (3) преобразуется в нелинейную систему уравнений, которую удобно исследовать численными методами с константами скоростей, взятыми из работы [28] и для удобства приведенными в табл. 1.

Далее будем полагать, что главным механизмом безызлучательной каскадной релаксации  $(7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4)$  являются многофононные переходы [29, 33, 34], константы скорости которых  $W_{76}$ ,  $W_{65}$  и  $W_{54}$  зависят от величины энергетических зазоров  $G_{76}$ ,  $G_{65}$  и  $G_{54}$  между уровнями 7, 6, 5 и 4:

$$W_{nr}(C, \mu, G_{ij}) = C e^{-\mu G_{ij}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{\frac{G_{ij}}{h\nu}}, \quad (4)$$

где  $h\nu$  – энергия фононов, участвующих в переходе,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура. В выражении (4) константы  $C$  и  $\mu$  отражают свойства матрицы, содержащей ионы  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . В нашем случае константы скорости  $W_{76}$ ,  $W_{65}$  и  $W_{54}$  становятся функциями  $W_{ij} = W_{nr}(C, \mu, G_{ij})$  выражения (4) с энергией фононов  $890 \text{ см}^{-1}$  и энергетическими зазорами  $G_{54} = G_{54} = (E_{4I_{1/2}} - E_{4I_{3/2}}) \cong 3900 \text{ см}^{-1}$ ,  $G_{65} = (E_{4F_{9/2}} - E_{4I_{9/2}}) \cong 2735 \text{ см}^{-1}$  и  $G_{76} = G_{76} = (E_{4S_{3/2}} - E_{4F_{9/2}}) \cong 3132 \text{ см}^{-1}$ .

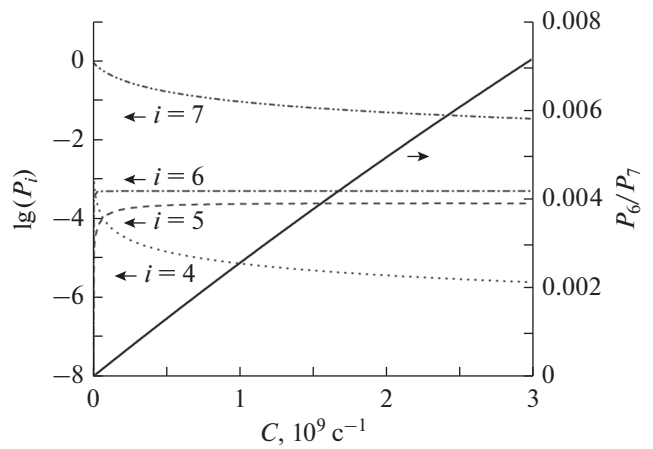
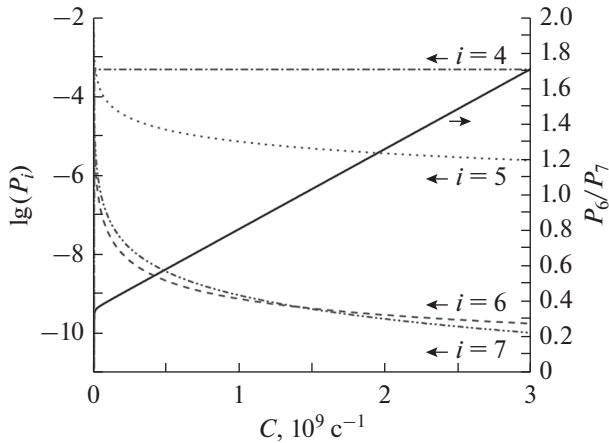


Рис. 2. Соотношение населенностей эмиссионных уровней  $\eta = P_6/P_7$  (правая шкала) и населенности  $P_i$  уровней  $i = 4-7$  иона  $\text{Er}^{3+}$  (левая шкала) в зависимости от скорости многофононных переходов, обусловленных ростом константы  $C$  в выражении (4) при значении  $\mu = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ .

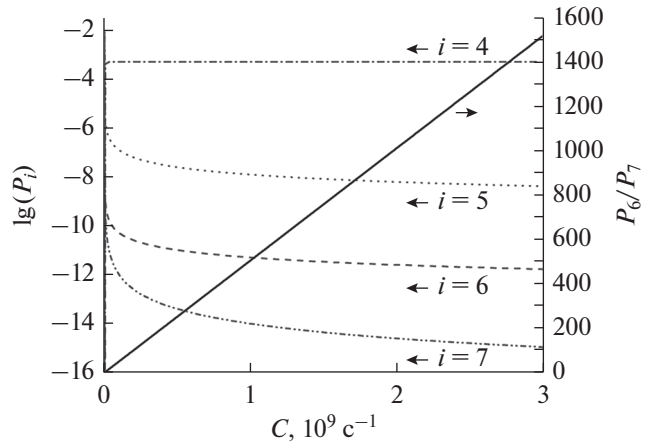
ческими зазорами  $G_{54} = G_{54} = (E_{4I_{1/2}} - E_{4I_{3/2}}) \cong 3900 \text{ см}^{-1}$ ,  $G_{65} = (E_{4F_{9/2}} - E_{4I_{9/2}}) \cong 2735 \text{ см}^{-1}$  и  $G_{76} = G_{76} = (E_{4S_{3/2}} - E_{4F_{9/2}}) \cong 3132 \text{ см}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Для численного моделирования процессов переноса энергии на основе уравнений (1)–(4) необходимо определиться с выбором диапазонов изменений констант  $C$  и  $\mu$ , характерных для кристаллов  $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ . Согласно работам [29, 31] данные константы при комнатной температуре могут варьироваться в очень широких пределах  $10^{-3} \text{ см} < \mu < 7 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  и  $10^8 \text{ c}^{-1} < C < 10^{14} \text{ c}^{-1}$ , очевидно, отражая различные структурные дефекты, присущие данным матрицам. Для демонстрации характерных тенденций зависимости апконверсионного спектра люминесценции от скорости многофононных переходов при комнатной температуре оказалось достаточно рассмотреть три случая, представленных на рис. 2, 3 и 4, где константа  $\mu$  принимает значения  $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$  и  $1 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , а константа  $C$  в каждом случае варьируется в диапазоне  $0-3 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Результаты численных расчетов населенностей уровней 4–7 ионов  $\text{Er}^{3+}$  показаны пунктирными и штрихпунктирными линиями, сплошная линия соответствует отношению населенностей уровней 6 и 7  $\eta = P_6/P_7$ , которое прямо связано с относитель-



**Рис. 3.** Соотношение населенностей эмиссионных уровней  $\eta = P_6/P_7$  (правая шкала) и населенности  $P_i$  уровней  $i = 4-7$  иона  $\text{Er}^{3+}$  (левая шкала) в зависимости от скорости многофононных переходов, обусловленных ростом константы  $C$  в выражении (4) при значении  $\mu = 2.6 \cdot 10^{-3}$  см.



**Рис. 4.** Соотношение населенностей эмиссионных уровней  $\eta = P_6/P_7$  (правая шкала) и населенности  $P_i$  уровней  $i = 4-7$  иона  $\text{Er}^{3+}$  (левая шкала) в зависимости от скорости многофононных переходов, обусловленных ростом константы  $C$  в выражении (4) при значении  $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$  см.

ными интенсивностями красной и зеленой полос в спектре апконверсионной люминесценции. В расчетах принято:  $N_{\text{Yb}} = N_{\text{Yb}} = 1$ , константа скорости поглощения фотонов  $\epsilon = 20 \text{ c}^{-1}$ , что соответствует стационарным населенностям уровней ионов  $\text{Yb}^{3+}$   $P_1 = 0.994$  и  $P_2 = 0.006$ . Эти значения показывают, что система находится вдали от эффекта насыщения. Остальные значения констант скоростей приведены в табл. 1.

На рис. 2 показаны результаты расчетов с параметром  $\mu = 6.6 \cdot 10^{-3}$  см. Это значение соответствует быстрому спаду скорости многофононного перехода с ростом энергетического зазора между уровнями. На рис. 2 видно, что параметр  $\eta$  остается значительно меньше единицы во всем диапазоне значений  $C$ , т.е. в случае низкой эффективности многофононных переходов (константы скорости не превышают значений  $W_{76} < 3.16$ ,  $W_{65} < 43.42$  и  $W_{54} < 0.01 \text{ c}^{-1}$ ) в спектре апконверсионной люминесценции доминирует зеленая полоса.

Расчеты, результаты которых представлены на рис. 3, выполнены со значением  $\mu = 2.6 \cdot 10^{-3}$  см, где константы скорости многофотонных переходов лежат в диапазонах  $W_{76} < 7.82 \cdot 10^5$ ,  $W_{65} < 2.45 \cdot 10^6$  и  $W_{54} < 9.37 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$ . Данные условия соответствуют случаю, когда параметр  $\eta$  близок к единице, и в апконверсионном спектре люминесценции красная и зеленая полосы имеют сопоставимые интенсивности.

Значение  $\mu = 1 \cdot 10^{-3}$  см на рис. 4 является случаем быстрой многофононной релаксации с константами скорости  $W_{76} < 1.31 \cdot 10^8$ ,  $W_{65} < 1.95 \cdot 10^8$  и  $W_{54} < 5.55 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ . В результате параметр  $\eta$  оказывается значительно больше единицы, т.е. апконверсионный спектр представлен практически единственной красной полосой во всем диапазоне значений  $C$ .

Общей характерной особенностью, которая не зависит от параметра  $\mu$ , является рост  $\eta$  вместе со значением константы  $C$ . Численный анализ показал, что перераспределение интенсивностей зеленой и красной полос в апконверсионном спектре связан с перераспределением населенностей уровней иона  $\text{Er}^{3+}$ . Низкие значения констант скорости многофононных переходов приводят к тому, что главным каналом заселения эмиссионного уровня 6 является переход ( $7 \rightarrow 6$ ). Из-за соотношения  $G_{65} < G_{76}$  между зазорами уровней 5, 6 и 7 согласно (4) получается, что  $W_{65} > W_{76}$ . С ростом скорости каскадной безызлучательной релаксации ( $7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4$ ) возрастает также населенность уровня 4, которая увеличивает эффективность второго канала заселения уровня 6 с константой скорости  $W_{26}$  ( $2 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 6$ ). И при высоких значениях скоростей многофотонных переходов именно этот канал становится значимым в процессе заселения эмиссионного уровня 6, что отражается в спектре люминесценции как доминирование красной полосы над зеленой. Отметим, что если в расчетах обнулить константу скорости  $W_{26} = 0$ , то параметр  $\eta$  при всех значениях  $\mu$

будет оставаться меньше единицы, т.е. в спектре апконверсионной люминесценции наиболее интенсивной будет зеленая полоса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана зависимость относительных интенсивностей зеленой полосы люминесценции наночастиц  $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  в области 525–550 нм и красной полосы в области 660 нм от скорости многофонных переходов путем моделирования апконверсионных процессов в стационарном режиме при постоянном лазерном возбуждении на длине волны 980 нм на основе апконверсионной модели, предложенной в работе [28]. Эффективные безызлучательные переходы между уровнями иона  $\text{Er}^{3+}$  приводит к доминированию красной полосы в спектре апконверсионной люминесценции. Напротив, отсутствие многофонных переходов приводит к исчезновению красной линии и полному доминированию зеленой полосы в спектре эмиссии ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Обнаруженные корреляции между спектральными характеристиками апконверсионной люминесценции и процессами безызлучательной релаксации окажутся полезными как для фундаментального понимания характера взаимодействия матрицы и апконверсионной системы, так и для контроля люминесцентных параметров при создании флуоресцентных нанозондов для широкого круга практических приложений, в том числе в области биологии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-02-00569а и № 20-02-00545а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Q., Feng W., Li F. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 273. P. 100.
2. Kwon O.S., Song H.S., Conde Jo. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1512.
3. DaCosta M.V., Doughan S., Han Y. et al. // *Analyt. Chim. Acta*. 2014. V. 832. P. 1.
4. Wu X., Zhang Y., Takle K. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1060.
5. Hososhima S., Yuasa H., Ishizuka T. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Art. No. 16533.
6. Zheng B., Wang H., Pan H. et al. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. Art. No. 11898.
7. Lin X., Chen X., Zhang W. et al. // *Nano Lett.* 2017. V. 18. P. 948.
8. Shen J., Zhao L., Han G. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. P. 744.
9. Yang D., Ma P., Hou Z. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 1416.
10. Shen J., Chen G., Ohulchansky T.Y. et al. // *Small*. 2013. V. 9. P. 3213.
11. Jayakumar M.K.G., Idris N.M., Zhang Y. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 8483.
12. Chen G., Qiu H., Prasad P.N. et al. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5161.
13. Zeng L., Wu D., Tian Y. et al. // *Curr. Med. Chem.* 2018. V. 25. P. 2954.
14. Liu J., Bu W., Shi J. // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 1797.
15. Chen Q., Wang C., Cheng L. et al. // *Biomaterials*. 2014. V. 35. P. 2915.
16. Hou Z., Zhang Y., Deng K. et al. // *ACS Nano*. 2015. V. 9. P. 2584.
17. Lucky S.S., Idris N. M., Li Z. et al. // *ACS Nano*. 2015. V. 9. P. 191.
18. Hamblin M.R. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. P. 8571.
19. Jia F., Li G., Yang B. et al. // *Nanotechnol. Rev.* 2019. V. 8. P. 1.
20. Gamelin D.R., Gudel H.U. // *Top. Curr. Chem.* 2001. V. 214. P. 1.
21. Auzel F. // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 139.
22. Joubert M.F. // *Opt. Mater.* 1999. V. 11. P. 181.
23. Goldner P., Pellé F. // *J. Lumin.* 1993. V. 55. P. 197.
24. Schafer H., Ptacek P., Kompe K., Haase M. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. 1396.
25. Mialon G., Turkan S., Dantelle G. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. Art. No. 22449.
26. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. Art. No. 075901.
27. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 12. P. 1486.
28. Shyichuk A., Câmara S.S., Weber I.T. et al. // *J. Lumin.* 2016. V. 170. P. 560.
29. Ermeneux F., Goutaudier C., Moncorgé R. et al. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 3915.
30. Xu W., Chen B., Yu W. et al. // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. Art. No. 13525.
31. Golab S., Solarz P., Dominiak-Dzik G. et al. // *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 341. P. 165.
32. Lüthi S.R., Pollnau M., Güdel H.U., Hehlen M.P. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 162.
33. Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J. // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. P. 10.
34. Reed E.D. Jr., Moos H.W. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 8. P. 980.

## Nonradiative relaxation and luminescent properties of up-conversion $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ , Er nanoparticles

V. G. Nikiforov\*

*Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia*

*\*e-mail: vgnik@mail.ru*

Theoretical studies revealed a strong dependence of the spectral characteristics of the upconversion luminescence of  $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ , Er nanoparticles on the multiphonon transitions rates, which make a major contribution to the nonradiative relaxation process. By numerical calculations based on a model taking into account the main channels of energy transfer between the levels of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions, it is shown that the relative luminescence intensities of the green band in the 525–550 nm region and the red one in the 660 nm region vary over a wide range: the green band dominates in the absence of multiphonon transitions; an increase in the rate of multiphonon transitions leads to a redistribution of intensities toward the red band.