УДК 66.017535.372546.05

# СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ $Gd_2(WO_4)_3$ И $Gd_2(WO_4)_3$ : $Tm^{3+}, Yb^{3+}$ , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДАМИ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ И ПЕЧИНИ

© 2021 г. Е. И. Вайшля<sup>1, \*</sup>, Е. В. Афанасьева<sup>1</sup>, В. Д. Андреева<sup>1</sup>, И. Е. Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая ул., 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия 
<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия 
\*e-mail: lena vai@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021 г. После доработки 26.03.2021 г. Принята к публикации 28.03.2021 г.

Выполнен синтез нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  методами Печини и твердофазного спекания. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образцы, полученные методом Печини, имеют более высокую фазовую однородность. Определены оптимальные условия их синтеза: для  $Gd_2(WO_4)_3-t=900^{\circ}C$ ,  $\tau=1$  ч, для  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})-t=950^{\circ}C$ ,  $\tau=3$  ч. Исследована морфология поверхности образцов по микрофотографиям растрового электронного микроскопа. Определено, что образцы, полученные твердофазным спеканием, обладают сильной агломерацией, с сохранением крупных агломератов даже после их диспергирования при помощи ультразвукового воздействия. Установлены средние размеры наночастиц легированного ( $r=44.0\ hm$ ) и нелегированного ( $r=47.6\ hm$ ) образцов, полученных методом Печини. Исследованы спектры люминесценции  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  и проведено сравнение интенсивностей излучательных переходов  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3F_{1,2} \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  ионов  $Tm^{3+}$  для обоих методов. На основании совокупности полученных данных установлено, что предпочтительным и перспективным способом синтеза нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  является метол Печини.

**Ключевые слова:** наночастицы, вольфрамат гадолиния, редкоземельные ионы, тулий, иттербий, люминеспенция

DOI: 10.31857/S0002337X21080327

# **ВВЕДЕНИЕ**

Нанопорошки на основе оксидов широко применяются в качестве термометров, оптоэлектронных, электролюминесцентных устройств и др. [1-3]. Все характеристики приборов зависят от размеров частиц, их формы, концентрации примесей. Наиболее часто встречающимися легирующими компонентами являются редкоземельные ионы (РЗИ). При их внедрении в нанокристаллическую матрицу проявляются специфические структурные и люминесцентные свойства. Например, возникает эффект экранирования, позволяющий исключить образование химических связей с внешними 4*f*-электронами атомов других веществ [4]. Встраивание РЗИ в структуру может приводить и к другим изменениям. В частности, при достижении критического размера наночастиц и критическом значении концентрации легирующих ионов происходит концентрационное тушение [5].

Наиболее распространенными методами получения нанопорошков являются твердофазное спекание и золь—гель-синтез в варианте метода Печини. Твердофазный метод относительно прост и доступен [6]. Метод Печини осуществляется путем образования полимерного геля при взаимодействии металлов, кислот и спиртов с последующим прокаливанием [7]. Основное преимущество — это небольшая длительность синтеза, низкая агломерация и высокая однородность распределения атомов в продукте. В отличие от твердофазного спекания метод Печини является более трудоемким, поскольку состоит из нескольких стадий, каждая из которых требует тщательной подготовки и соблюдения определенных условий.

В качестве исследуемых объектов были выбраны нанокристаллические матрицы нелегированного вольфрамата гадолиния  $Gd_2(WO_4)_3$  и легированного РЗИ  $Gd_2(WO_4)_3$ :  $(0.5\% \text{ Tm}^{3+}, 10\% \text{ Yb}^{3+})$ .

Вольфраматы с данной стехиометрией представляют значительный интерес, поскольку они обладают отличительными оптическими, электрофизическими свойствами, химической стабильностью, имеют сильный ковалентный характер взаимодействия металл-донор, а также высокую поглощающую способность анионов  $WO_4^{2-}$  [8]. Использование гадолиния обусловлено способностью к захвату тепловых нейтронов и наличию свойств, присущих РЗИ [9, 10]. Ионы иттербия выступают в качестве сенсибилизирующих центров матрицы, тем самым повышая ее излучательную способность и чувствительность к температуре [11]. Легирование тулием обусловлено наличием термически связанных  ${}^3F_{2, 3}$ -,  ${}^3H_4$ - и не связанных  ${}^1D_2$ -,  ${}^1G_4$ -уровней в широком энергетическом диапазоне 200-2000 см<sup>-1</sup> [12]. Легирование матрицы вольфрамата гадолиния ионами Yb³+и Tm³+ приводит к существованию ап-конверсионной люминесценции [13]. Таким образом, наночастицы Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:(0.5% Tm<sup>3+</sup>, 10% Yb<sup>3+</sup>) перспективны в области медицины для применения в системах биовизуализации.

В работе [13] синтезированы образцы  $Gd_2(WO_4)_3$ :  $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  методом соосаждения, а также описан ап-конверсионный механизм. Однако не было изучено влияние различных методов на структуру, а в выбранном способе синтеза требуется контроль большого количества параметров (температуры, кислотности среды и др.) и он уступает по длительности методам, использованным в данной работе.

Целью настоящей работы является изучение влияния методов синтеза (Печини и твердофазного спекания) на кристаллическую структуру, морфологию поверхности и люминесцентные характеристики легированных  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+}, 10\%\ Yb^{3+})$  и нелегированных нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$ .

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  использовались: оксид гадолиния  $Gd_2O_3$  (99.99%), оксид иттербия  $Yb_2O_3$  (99.99%), оксид тулия  $Tm_2O_3$  (99.99%), паравольфрамат аммония  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot nH_2O$  (99%). Легированный и нелегированный образцы синтезировали твердофазным спеканием и методом Печини при различных условиях (температуре и длительности термической обработки).

В методе твердофазного спекания проводились расчет навесок исходных реагентов, их механическая подготовка (перетирание в ступке) и термообработка. Расчет проводили с учетом на-

личия или отсутствия легирующих ионов, атомного соотношения и молярных масс. В легированных образцах учитывалось замещение катионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Yb^{3+}$  (10%) и  $Tm^{3+}$  (0.5%).

Метод Печини включал в себя растворение рассчитанных навесок, смешивание полученных растворов в определенном порядке, гелеобразование и последующую термическую обработку. Растворение проводилось следующим образом: оксиды РЗИ растворяли в азотной кислоте, паравольфрамат аммония — в водном аммиаке, лимонную кислоту — в дистиллированной воде. Раствор, содержащий оксиды, вливали в лимонную кислоту, затем в растворенный паравольфрамат аммония. В ходе химических превращений образовывался устойчивый цитратный комплекс. Для перевода раствора в состояние геля добавляли этиленгликоль.

Твердофазным спеканием и методом Печини были синтезированы нанопорошки  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ . Термическая обработка  $Gd_2(WO_4)_3$ , полученного обоими методами, проводилась при  $t=900^{\circ}\text{C},\ \tau=1\ \text{ч},\ a$   $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  — при  $t=950^{\circ}\text{C},\ \tau=3\ \text{ч}$ . Разница в температурах и длительности синтеза для легированного и нелегированного образцов обусловлена тем, что на встраивание РЗИ в структуру матрицы затрачивается большее время и требуется более высокая температура.

Полученные нанопорошки  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $\mathrm{Gd}_{2}(\mathrm{WO}_{4})_{3}{:}(0.5\%\ \mathrm{Tm}^{3+},\ 10\%\ \mathrm{Yb}^{3+})$  были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и фотолюминесцентной спектроскопии. Для деагломерации наночастиц использовался ультразвуковой диспергатор II10-0.63. Структурные параметры были определены на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS с излучением  $CuK_{\alpha}$ на длине волны  $\lambda = 1.54 \,\text{Å}$  в диапазоне 20 от 15° до 65°. Изображения РЭМ получены с помощью микроскопа марки SUPRA 55VP с детектором Inlens. Спектры фотолюминесценции снимали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 с Хе-дуговой лампой с разрешением 10 нм в качестве источника возбуждения и полупроводникового лазера с накачкой при 980 нм для изучения ап-конверсионной люминесценции.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

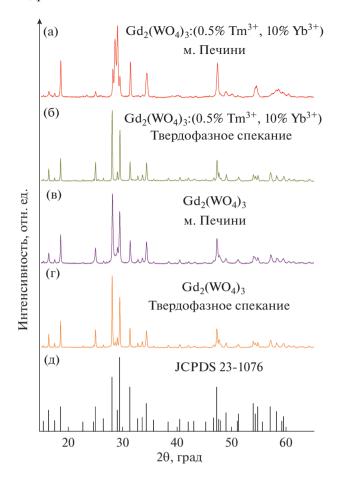
Дифрактограммы нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ , синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, представлены на рис. 1. Во всех образцах была идентифицирована фаза  $Gd_2(WO_4)_3$  с моноклинной кристаллической структурой (пр. гр. C2/c). Параметры элементарной ячейки для легирован-

ных образцов составляют: a = 0.764 нм, b = 1.141 нм, c = 1.139 нм, объем элементарной ячейки 0.933 нм<sup>3</sup>; для нелегированных: a = 0.766 нм, b = 1.143 нм, c == 1.140 нм. объем элементарной ячейки 0.940 нм<sup>3</sup>. По результатам анализа была построена схема. иллюстрирующая содержание фазы Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в нанопорошках в зависимости от метода синтеза (рис. 2). Наилучшими характеристиками облалают нанопорошки, синтезированные методом Печини (основная фаза 99.9%) при оптимальных условиях синтеза:  $t = 950^{\circ}$ C,  $\tau = 3$  ч для  $Gd_2(WO_4)_3$ :(0.5% Tm<sup>3+</sup>, 10% Yb<sup>3+</sup>) и t = 900°C,  $\tau =$ = 1 ч для  $Gd_2(WO_4)_3$ . Несмотря на то что полученные в работе [13] методом соосаждения нанопорошки  $Gd_2(WO_4)_3:Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  являются однофазными и обладают ап-конверсионной люминесценцией, они уступают по длительности процесса получения и имеют неравномерную морфологию, а также размеры частиц порядка нескольких сотен нанометров, что затрудняет их применение в биологии и медицине.

Морфология поверхности и размеры наночастиц  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\,10\%\ Yb^{3+})$  синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, были получены с помощью РЭМ (рис. 3). По результатам обработки изображений видно, что образцы, полученные твердофазным спеканием, сильно агломерированы и агломераты в 8 раз крупнее, чем при синтезе методом Печини.

Для уменьшения количества агломератов и размеров частиц дополнительно были проведены опыты по ультразвуковому (УЗ) диспергированию ( $\tau = 20$  мин) нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\% Tm^{3+}, 10\% Yb^{3+})$ , полученных обоими методами (рис. 4). В образцах, синтезированных методом Печини, наблюдается значительное уменьшение агломерации и увеличение однородности размеров. Средний размер частиц составляет порядка r = 47.6 нм для нелегированных образцов и r = 44.0 нм для легированных. Небольшое отличие в размерах легированных и нелегированных наночастиц, синтезированных одним методом, объясняется разницей в ионных радиусах  $Tm^{3+}$  (0.89 Å) и  $Yb^{3+}$  (0.88 Å) по сравнению с Gd<sup>3+</sup> (0.97 Å). При встраивании добавочных РЗИ в нанокристаллическую матрицу изменяется объем структуры, как было показано выше при описании РФА, следовательно, и размер наночастиц. Несмотря на УЗ-воздействие в образце  $Gd_2(WO_4)_3$ :(0.5%  $Tm^{3+}$ , 10%  $Yb^{3+}$ ), полученном твердофазным спеканием, сохраняется сильная агломерация и присутствует лишь незначительное количество частиц с размерами менее 100 нм (рис. 4).

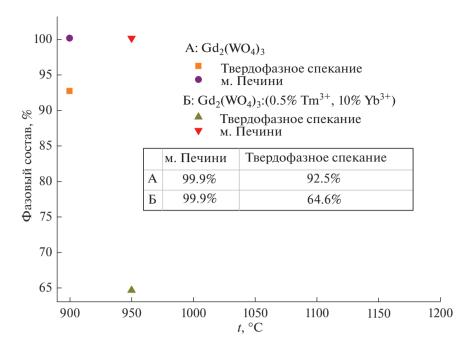
Возможность применения наночастиц в области медицины ограничивается требованиями, связанными с морфологией и размером. Чем меньше



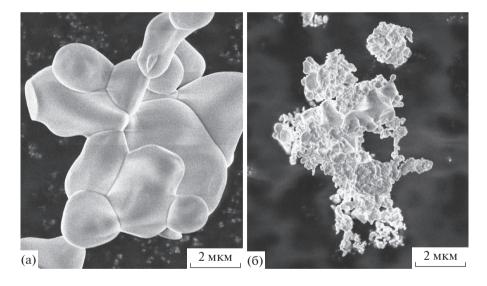
**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов  $Gd_2(WO_4)_3$ :(0.5%  $Tm^{3+}$ , 10%  $Yb^{3+}$ ) (a, 6) и  $Gd_2(WO_4)_3$  (B, r), полученных твердофазным спеканием (6, r) и методом Печини (a, B); д — штрих-диаграмма.

размеры и более однородное распределение, тем легче осуществляется внедрение материала в биологические ткани и клетки. Поскольку  $Gd_2(WO_4)_3$  и  $Gd_2(WO_4)_3$ :  $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ , синтезированные методом Печини, характеризуются меньшим размером наночастиц, фазовой и пространственной однородностью по сравнению с твердофазным спеканием и соосаждением [13], то данный метод является предпочтительным для их использования в биовизуализации.

Для изучения влияния выбранного метода синтеза на люминесцентные характеристики образцов  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  был проведен спектроскопический анализ. На рис. 5 изображены спектры  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ , синтезированного методом Печини и твердофазным спеканием, при возбуждении на длине волны 980 нм. В спектрах были идентифицированы переходы с максимумами около 474 нм  $(^1G_4 \to ^3H_6)$ , 648 нм  $(^1G_4 \to ^3F_4)$ , 700 нм  $(^3F_{1,\ 2} \to ^3H_6)$  и 794 нм  $(^3H_4 \to ^3H_6)$ , лежащие в видимой и ближней ИК-



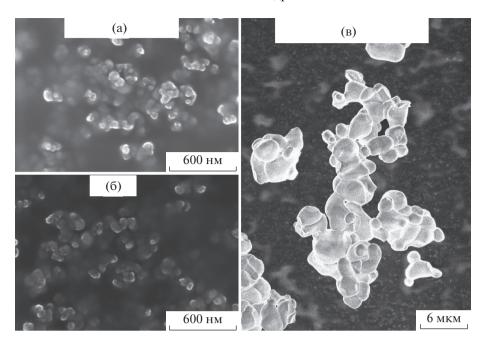
**Рис. 2.** Фазовый состав нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$ ,  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\% \text{ Tm}^{3+}, 10\% \text{ Yb}^{3+})$ , синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини.



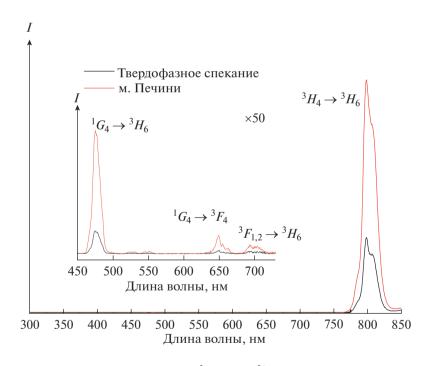
**Рис. 3.** РЭМ-изображения нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ , полученных твердофазным спеканием (а) и методом Печини (б), до УЗ-воздействия.

областях. Форма и положение полос люминесценции совпадают с полученными для вольфрамата гадолиния, легированного тулием и иттербием [13]. Наиболее интенсивным является переход  ${}^{3}H_{4} \rightarrow {}^{3}H_{6}$ , соответствующий излучательному процессу в ионах  ${\rm Tm}^{3+}$ . Интенсивность излучения при люминесценции в случае метода Печини больше, чем при твердофазном спекании, по ряду причин. Во-первых, нанопорошки  ${\rm Gd}_{2}({\rm WO}_{4})_{3}$ : $(0.5\%\ {\rm Tm}^{3+}, 10\%\ {\rm Yb}^{3+})$  при синтезе ме-

тодом Печини имеют фазовую однородность, что подтверждается данными РФА. Во-вторых, непосредственное влияние оказывает размер полученных наночастиц. С уменьшением их размеров увеличиваются площадь поверхности и поверхностная энергия и, как следствие, ионы-активаторы начинают располагаться ближе к поверхности [14]. Это приводит к тому, что все большее количество поверхностных атомов начинает принимать участие в процессах люминесцен-



**Рис. 4.** РЭМ-изображения нанопорошков  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$  (а, в) и  $Gd_2(WO_4)_3$  (б), полученных твердофазным спеканием (в) и методом Печини (а, б), после УЗ-воздействия.



**Рис. 5.** Спектры люминесценции  $\mathrm{Gd}_2(\mathrm{WO}_4)_3$ : $(0.5\%\ \mathrm{Tm}^{3+},\ 10\%\ \mathrm{Yb}^{3+})$ , синтезированных твердофазным спеканием и методом Печини, при возбуждении 980 нм.

ции. Важно понимать, что с увеличением числа люминесцентных процессов также возрастает количество безызлучательных переходов, поэтому при достижении критического размера интенсивность будет резко уменьшаться. Таким образом,

по данным РЭМ и люминесцентного анализа,  $Gd_2(WO_4)_3$ : $(0.5\%\ Tm^{3+},\ 10\%\ Yb^{3+})$ , синтезированный методом Печини, имеет размеры частиц больше критического, но меньше, чем при твердофазном спекании.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлен синтез двумя методами: методом Печини и твердофазным спеканием. Установлено, что оптимальным методом синтеза является метод Печини с точки зрения меньших температур термической обработки и более высокой фазовой однородности (более 99.9%). Оптимальными условиями синтеза для  $Gd_2(WO_4)_3$  являются t = 900°C и  $\tau = 1$  ч, для  $Gd_2(WO_4)_3$ :(0.5%  $Tm^{3+}$ ,  $10\%\ Yb^{3+}$ ) — t = 950°C и  $\tau = 3$  ч.

По данным РЭМ, после УЗ-диспергирования нанопорошки, синтезированные методом Печини, характеризуются наночастицами со средними размерами r=44.0 нм для легированного и r=47.6 нм для нелегированного образцов. С точки зрения люминесценции, для нанопорошков, синтезированных методом Печини, наблюдаются более интенсивные переходы  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ ,  ${}^3F_{1,\,2} \rightarrow {}^3H_6$ ,  ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$  при возбуждении 980 нм.

Таким образом, метод Печини является предпочтительным вариантом синтеза наночастиц для последующего их применения в качестве материала для биовизуализации.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00262).

Авторы благодарят РЦ "Оптические и лазерные методы исследования вещества" и "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного парка СПбГУ, а также ассистента Высшей школы физики и технологий материалов СПбПУ А.Б. Спешилову.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kolesnikov I.E., Kurochkin M.A., Golyeva E.V., Mamonova D.V., Kalinichev A.A., Kolesnikovd E.Yu., Lähderanta E. Multimode high-Sensitivity Optical YVO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> Nanothermometers (Ln<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) Using Charge Transfer Band Features // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 28183–28190. https://doi.org/10.1039/D0CP04048G
- Guo D., Guo Q., Chen Z., Wu Z., Li P., Tang W. Review of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Optoelectronic Devices // Mater. Today Phys. 2019. V. 11. P. 100–157. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157
- 3. *Aprile C., Teruel L., Alvaro M., Garcia H.* Structured Mesoporous Tin Oxide with Electrical Conductivity. Application in Electroluminescence // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 4. P. 1342–1343. https://doi.org/10.1021/ja807190j
- Herbst J.F., Watson R.E., Wilkins J.W. Relativistic Calculations of 4f Excitation Energies in the Rare-Earth Metals: Further Results // Phys. Rev. B. Condens.

- Matter. 1978. V. 17. № 8. P. 3089. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.3089
- 5. Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A., Kolesnikov E.Yu., Lähderanta E., Semencha A.V., Kolesnikov I.E. Nd<sup>3+</sup> Concentration Effect on Luminescent Properties of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanopowders Synthesized by Modified Pechini Method // J. Solid State Chem. 2020. V. 289. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121486
- Lopatin D.A., Guseva A.F., Pestereva N.N., Vostrotina E.L., Baldina L.I. Electrical Properties of Tungstates Ln<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (Ln-Gd, Ho) // KnE Mater. Sci. 2016. P. 103–106. https://doi.org/10.18502/kms.v1i1.570
- Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Golyeva E.V., Kurochkin A.V., Lähderanta E., Mikhailov M.D., Kolesnikov I.E.
   Near-Infrared Emitting YVO<sub>4</sub>: Nd<sup>3+</sup> Nanoparticles for
   High Sensitive Fluorescence Thermometry // J. Lumin. 2018. V. 195. P. 61–66.
   https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.024
- 8. Shruthi D.L., Shanker O., Gowda L., Kudige P., Reddy A.J., Kumar G.A. Synthesis, Structural and Spectroscopic Investigation of Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Phosphor // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1644. № 1. P. 012049.
- 9. Алексеева Л.С., Пушкова Д.А., Горшков А.П., Савиных Д.О. Новые минералоподобные Gd- и В-содержащие соединения для нейтрон-захватной терапии // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 208—213. https://doi.org/10.31857/S0002337X20020013
- 10. Манаширов О.Я., Георгобиани А.Н., Гутан В.Б. Зверева Е.М., Лобанов А.Н. Влияние ионов  $Pr^{3+}$  на Стоксову люминесценцию  $YPO_4$ :Nd<sup>3+</sup> при ИКвозбуждении // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 9. С. 1108—1114.
- Du P., Luo L., Huang X., Yu J.S. Ultrafast Synthesis of Bifunctional Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-Codoped NaBiF<sub>4</sub> Upconverting Nanoparticles for Nanothermometer and Optical Heater // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 514. P. 172–181. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.12.027
- 12. *Lu H., Hao H., Shi G., Gao Y., Wang R., Song Y., Zhang X.*Optical temperature sensing in β-NaLuF<sub>4</sub>: Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/
  Tm<sup>3+</sup> Based on Thermal, Quasi-thermal and NonThermal Coupling Levels // RSC Adv. 2016. V. 60.
  № 6. P. 55307–55311.
  https://doi.org/10.1039/C6RA08311K
- Zhang Y., Xu S., Li X., Sun J., Zhang J., Zheng H., Zhong H., Hua R., Xia H., Chen B. Concentration Quenching of Blue Upconversion Luminescence in Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Phosphors under 980 and 808 nm Excitation // J. Alloys Compd. 2017. V. 709. P. 147–157. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.125
- 14. Nanda K.K., Maisels A., Kruis F.E., Fissan H., Stappert S. Higher Surface Energy of Free Nanoparticles // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 10. P. 106102. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102