

УДК 546.05;535.37;548.75;537.533.35

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$ И $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$

© 2023 г. В. А. Крутько¹, *, М. Г. Комова¹, Д. В. Поминова², А. В. Попов²,
А. Б. Ярославцев¹, Г. Е. Никифорова¹, А. В. Гавриков¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kroutko@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

На основе матрицы LaBWO_6 получены серии боратовольфраматов лантана (БВЛ), допированных эрбием $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$ и содопированных Yb-Er $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1$. Синтез проводили керамическим и золь–гель (Печини) методами с последующим отжигом. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных БВЛ, которые при возбуждении в ближней инфракрасной области люминесцируют преимущественно в зеленой области спектра. Наиболее высокая энергетическая эффективность была получена для состава $\text{La}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ и составила $B_{en} = 0.55\%$. Показано, что оптимальным для получения люминофоров является золь–гель-синтез (метод Печини). Синтезированные ап-конверсионные люминофоры, обладающие высокой энергетической эффективностью и термостабильностью, могут использоваться для создания источников белого света с накачкой в ближней ИК-области.

Ключевые слова: боратовольфраматы РЗЭ, синтез Печини, люминесцентные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23090087, **EDN:** GFJUXD

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к боратовольфраматам РЗЭ связан с наличием у них лазерных, люминесцентных, нелинейных оптических и магнитных свойств [1–11]. Боратовольфрамат лантана (БВЛ) LaBWO_6 впервые был получен при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ [12]. Согласно рентгеноструктурным данным [13], БВЛ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1$ с параметрами $a = 6.019(2)$, $b = 4.106(1)$, $c = 9.468(4)$ Å; $\beta = 99.71(3)^\circ$, $Z = 1$, $V = 230.6$ Å³. В основе его структуры цепочки из плоских BO_3 -треугольников, связанных друг с другом мостиковыми атомами кислорода, которые сшиваются катионами лантана в гофрированные слои, между которыми располагаются изолированные друг от друга тетраэдры WO_4 . Такое строение обеспечивает БВЛ различные функциональные свойства, в т.ч. нелинейно-оптические, гиротропные и др., что объясняет интерес исследователей к этому соединению [7, 11, 14, 15].

БВЛ LaBWO_6 является также подходящей матрицей для создания люминофоров [6, 8–10]. По

данным [6], у люминофоров $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$, где $x = 0.01\text{--}0.25$, интенсивность люминесценции возрастала с ростом концентрации допанта вплоть до $x = 0.20$, что соответствует 20 ат. % европия относительно лантана. У БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BWO}_6$ и $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{BWO}_6$ ($x = 0.01\text{--}0.10$), допированных ионами Sm^{3+} и Dy^{3+} , также отмечался рост интенсивности люминесценции с повышением концентрации допантов до $x = 0.06$ (6 ат. % допантов относительно лантана) [8]. Дальнейшее повышение концентрации допантов приводило к понижению интенсивности люминесценции из-за процесса тушения, который часто связывают с миграцией энергии между ионами допантов.

Функциональные свойства БВЛ сочетаются с их высокой химической и термической стойкостью (температура плавления LaBWO_6 – 1078 и 1110°C по данным [7] и [16] соответственно). Такой набор свойств указывает на перспективу использования LaBWO_6 в качестве матрицы для создания преобразующих люминофоров в технологии получения белых светодиодов, которые являются альтернативой традиционным лампам накаливания [17]. Поиск таких люминофоров – одна из важ-

ных задач, на решение которой обращено внимание широкого круга исследователей. Для преобразующих люминофоров активно исследуются тугоплавкие оксидные матрицы: фосфаты [18], вольфраматы [19, 20], а также боратовольфраматы Ln_3BWO_9 и LaBWO_6 [4, 6, 8–10]. Допантами являются редкоземельные ионы, которые определяют спектральный состав излучения люминофора. При допировании матрицы БВЛ ионами Pr^{3+} и Eu^{3+} были получены красные люминофоры [6, 9]. Введение ионов Sm^{3+} в БВЛ привело к получению оранжевой люминесценции, а спектр БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6$, допированных ионами Dy^{3+} , состоял из двух полос – в синей и желтой областях [8]. Люминофоры с настраиваемой цветовой эмиссией: от зеленой до желтой, а затем и красной, были получены авторами [10] в ходе изменения соотношения и концентрации ионов Tb^{3+} и Eu^{3+} в составе БВЛ-матрицы. Для получения люминесценции в видимой области такие люминофоры возбуждают УФ-источником [21]. Однако коротковолновое УФ-возбуждение не только оказывает вредное воздействие на организм человека, но может привести к фотодеградации самого люминофора, что снижает эффективность люминесценции и производительность устройства [22, 23]. Ап-конверсионные люминофоры, позволяющие получить видимую люминесценцию при ИК-возбуждении и лишенные этих недостатков, привлекают все большее внимание исследователей [24, 25].

Хотя наиболее эффективными ап-конверсионными люминофорами являются фториды с низкой энергией фононов [26, 27], оксидные матрицы, имеющие безусловные преимущества в термостойкости и экологичности по сравнению с фторидами [28–30], все еще недостаточно хорошо изучены.

Анализ литературных источников показал отсутствие сведений о получении ап-конверсионных люминофоров на основе оксидной матрицы LaBWO_6 . В данной работе показана возможность получения таких люминофоров, которые смогут найти применение в белых светоизлучающих диодах с накачкой в ближнем ИК-диапазоне.

Для этого в работе синтезированы $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$ ($x = 1, 2, 3$), допированные ионами Er^{3+} , и $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$ ($x = 1, 2, 3, 5, 7$; $y = 0.5, 1, 2, 5$), содопированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , и изучены их люминесцентные свойства. Определены микроструктура и составы ап-конверсионных люминофоров с максимальной энергетической эффективностью.

Известны различные способы получения БВЛ без допантов, а также люминофоров на основе этой матрицы. Авторами [14] LaBWO_6 был синтезирован путем кристаллизации стекла, а в [15] сообщается о получении БВЛ механохимической активацией аморфного продукта с последующим его от-

жигом. Наиболее часто люминофоры на основе LaBWO_6 синтезируют стандартным керамическим методом [8–10]. Наноразмерные $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BWO}_6$ получены авторами [6] методом Печини с добавлением лимонной кислоты (ЛК), этиленгликоля и этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В данной работе синтез люминофоров $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$ проводили твердофазным и золь-гель (Печини) методами. Печини-синтез допированных БВЛ был аналогичен синтезу ап-конверсионных люминофоров состава $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$ [31] и проводился с добавлением лимонной кислоты и маннита.

На первом этапе требовалось понять, какому методу следует отдать предпочтение для получения наиболее эффективных люминофоров. Для этого предварительно двумя методами синтезировали БВЛ $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x,\text{Er}_y$ с соотношением активных ионов $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$ и $5 : 1$ и сравнили их спектральные свойства.

Дополнительно исследовали равномерность распределения активных ионов в структуре люминофоров, полученных керамическим и золь-гель методами путем допирования БВЛ-матрицы. Этот параметр оценивали по результатам спектрально-кинетического исследования микрочастиц БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BWO}_6$, допированных ионами Nd^{3+} в малой концентрации (0.1 ат. %) и полученных в тех же условиях (твердофазным и Печини-методами). В этом случае ионы Nd^{3+} выполняют роль люминесцентного маркера однородности распределения РЗЭ в кристаллической матрице. Выбор ионов Nd^{3+} обусловлен тем, что они испытывают сильное концентрационное тушение люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$, реализующееся по кросс-релаксационному механизму между электронными уровнями ($({}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}) + ({}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2})$), с последующей безызлучательной релаксацией с уровня ${}^4I_{15/2}$ в большинстве известных кристаллических матриц: от оксидов (Y_2O_3) [32] и фторидов РЗЭ (LaF_3) [33] до гранатов ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [34] и смешанно-анионных оксидных соединений (Gd_3BWO_9) [35]. Неравномерное распределение ионов Nd^{3+} приводит к локальным флуктуациям (сгущениям и разрежениям) их относительной концентрации внутри кристаллитов, что в свою очередь приводит к некоторому тушению люминесценции ионов Nd^{3+} в таких сгущениях. Тушение наглядно проявляется при измерении временного затухания люминесценции. Анализ полученных спектральных данных позволил определить оптимальный метод и условия синтеза люминофоров при использовании матрицы БВЛ.

На втором этапе проводилась оптимизация концентрации допантов (Yb^{3+} и Er^{3+}), вводимых в структуру БВЛ, с целью получения ап-конверси-

онных люминофоров, имеющих более высокую энергетическую эффективность. Для этого были получены БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$, допированные Er^{3+} ($x = 0.1, 1.0$ и 5.0), и $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$ ($x = 1, 2, 3, 5, 7$; $y = 0.5, 1.0, 2.0, 5.0$), содопированные Yb^{3+} и Er^{3+} в парах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. При твердофазном синтезе БВЛ проводился поэтапный отжиг смесей из оксидов РЗЭ Ln_2O_3 (99.995%), WO_3 (“ос. ч.”) и борной кислоты H_3BO_3 (“х. ч.”), взятых в стехиометрических количествах, с промежуточными диспергированиями смесей до получения конечного продукта при 950°C . Для компенсации потери бора при высокотемпературном отжиге в смеси добавляли 10%-ный избыток H_3BO_3 . В золь-гель-синтезе допированных БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x$ и $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$ (с активными ионами Er^{3+} и Yb^{3+}) реагентами были: оксиды РЗЭ Ln_2O_3 (99.995%), борная кислота H_3BO_3 (“х. ч.”), вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (“ч. д. а.”), ЛК $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (“ос. ч.”), маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (“ч. д. а.”), HNO_3 (“ч.”). Ln_2O_3 растворяли при нагревании в минимальном количестве HNO_3 (~1 : 1). Одновременно готовили раствор вольфрамата аммония и борной кислоты. После полного растворения реактивов к ним добавляли комплексообразователь (ЛК) из расчета 1 моль М : 2 моля ЛК, растворы сливали и к полученной смеси добавляли маннит для получения пластичной массы. Мольные отношения ЛК к манниту – 3 : 2. Для осуществления полимеризации реагенты выдерживались при 80°C при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем раствор переносили в фарфоровую чашку и выдерживали при 140°C в течение 2 ч. В результате получался вязкий пенистый гель коричневого цвета. Температуру повышали до 300°C и поддерживали в течение 3 ч, что приводило к образованию черной пластичной массы. После окончания процесса полимеризации (при $t_1 = 80^\circ\text{C}$, $t_2 = 140^\circ\text{C}$ и $t_3 = 300^\circ\text{C}$) температуру прекурсора повышали до 700°C , чтобы сжечь органическую часть. Полученный таким образом порошок перетирали и отжигали в интервале температур $700 - 800$ или $700-950^\circ\text{C}$ с выдержкой при каждой температуре в течение 3 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) промежуточных и конечных продуктов реакции проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° и базы кристаллографических данных ICDD PDF2.

Колебательная спектроскопия. ИК-спектры синтезированных БВЛ регистрировали в диапазоне частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в режиме нарушенного пол-

ного внутреннего отражения на спектрометре Bruker ALPHA (алмазная приставка).

Люминесцентно-кинетические свойства микророшков $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, содержащих 0.1 ат. % Nd^{3+} , изучали на экспериментальной спектроскопической установке в ИОФ РАН. Возбуждение люминесценции ионов Nd^{3+} в ближней ИК-области (БИК) проводилось в уровень $^4F_{5/2}$ ионов Nd^{3+} импульсным $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ лазером LOTIS-III LS-2134-LT40 ($f = 10 \text{ Гц}$, $\tau_{\text{pulse}} = 8-30 \text{ нс}$). Люминесценция с метастабильного электронного уровня $^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} детектировалась при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР-23 (ЛОМО) со спектральным разрешением 0.3 нм. Интерференционный крайовой (longpass) фильтр FEL0850 (Thorlabs) прикреплялся к входной щели монохроматора для блокирования лазерного излучения. Кинетику затухания люминесценции детектировали ФЭУ Hamamatsu R13456P в режиме стробированного счета фотонов с помощью многоканального счетчика TimeHarv 260 (PicoQuant GmbH) с наносекундным временным разрешением. Дискриминаторы 584 и 583 (ORTEC) стандарта NIM использовали для создания точных временных логических импульсов запуска и счета фотонов импульсов люминесцентного сигнала. Люминесценцию ионов Nd^{3+} детектировали на электронном переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} . Для получения кинетики затухания люминесценции, которая не искажается различными нелинейными процессами, например, кооперативными ап-конверсионными процессами между ионами Nd^{3+} [36] при возбуждении в уровень $^4F_{5/2}$, проводилось ослабление энергии лазерного импульса возбуждения до значений, при которых дальнейшее понижение энергии импульса приводит только к уменьшению интенсивности люминесценции с уровня $^4F_{3/2}$, но не меняет процесс кинетики затухания люминесценции.

Регистрация спектров ап-конверсионной люминесценции и оценка энергетической эффективности $\text{La}_{1-x}\text{BWO}_6:\text{Er}_x$ и $\text{La}_{1-x-y}\text{BWO}_6:\text{Yb}_x\text{Er}_y$. Спектры ап-конверсионной люминесценции БВЛ с активными ионами регистрировали в видимом диапазоне (300–800 нм) при БИК-возбуждении ($\lambda = 974 \text{ нм}$) при помощи оптоволоконного спектрометра ЛЭСА-01 (“Биоспек”, Россия). Выходную мощность лазера измеряли при помощи измерителя мощности PM100D, оснащенного интегрирующей сферой S142C (Thorlabs, США). Чтобы избежать паразитного лазерно-индуцированного нагрева исследуемых образцов, использовали минимальную плотность мощности, достаточную для возбуждения ап-конверсионной люминесценции. Плотность мощности возбуждающего излучения на поверхности образца составляла 2.5 Вт/см^2 . Следует отметить, что при более высокой интенсивно-

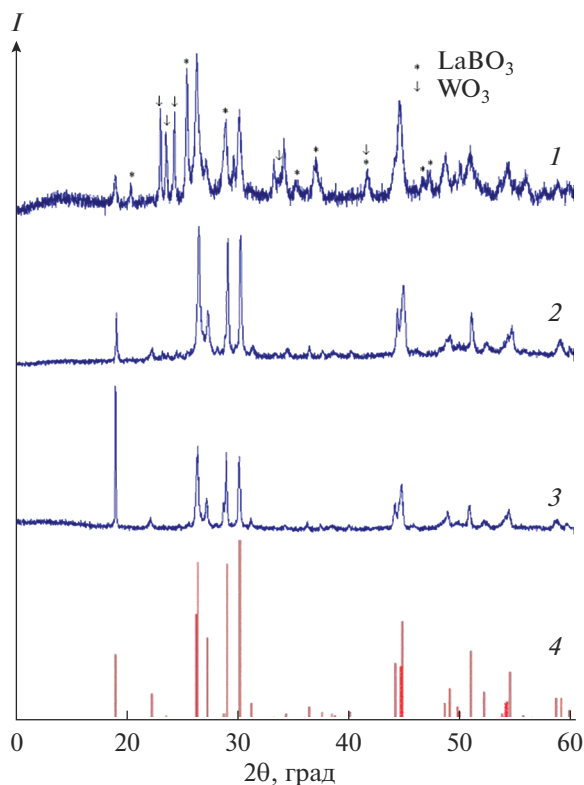


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов отжига смеси реактивов при твердофазном синтезе БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ (на примере $La_{0.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}BWO_6$ с соотношением $Yb : Er = 5 : 1$) при 700 (1); 800 (2); 950°C (3) и штрих-рентгенограмма $LaBWO_6$ (№ 57-1075, JCPDF) (4).

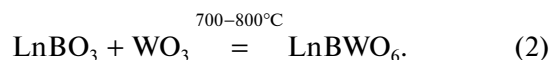
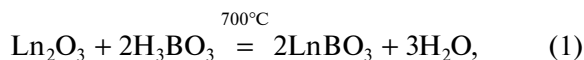
сти накачки возможно увеличение эффективности в связи с нелинейной зависимостью интенсивности ап-конверсионной люминесценции от интенсивности накачки [37, 38]. Спектрально-люминесцентные характеристики (энергетическую эффективность (B_{en} , %) и отношение интенсивностей красной и зеленой составляющих спектра (R/G) определяли с помощью специально откалиброванной интегрирующей сферы Avantes (Нидерланды). Энергетическую эффективность (B_{en} , %) рассчитывали как отношение мощности, излученной в видимом диапазоне, к мощности, поглощенной на длине волны возбуждения. Методика подробно изложена в [39].

Морфологию синтезированных люминофоров анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN AMBER (Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА допированных БВЛ и их морфология. При твердофазном синтезе БВЛ, допированных активными ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , образуются ортобораты РЗЭ. На рентгенограмме продукта, полученного при 700°C, присутствуют дополнительные

рефлексы, принадлежащие ортоборату лантана $LaBO_3$ и непрореагировавшему оксиду вольфрама WO_3 (рис. 1, дифрактограмма 1). На рентгенограмме продукта, полученного при 800°C, наблюдаются только основные рефлексы (рис. 1, дифрактограмма 2), т.е. образование допированных БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$ происходит поэтапно:



При золь–гель-синтезе $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$ на рентгенограмме продукта, полученного при 700°C, присутствуют все рефлексы $LaBWO_6$, но они уширены (рис. 2). Средние размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния), рассчитанные по формуле Селякова–Шеррера по рефлексам 002 и $\bar{1}02$, составили ~36 и 90 нм после отжига продукта при 700 и 800°C соответственно. Хорошо закристаллизованный материал был получен при 950°C. В образцах, полученных методом Печини, формирование итогового продукта происходит уже при 700°C, дальнейший отжиг приводит лишь к росту размера кристаллитов, что проявляется в сужении рефлексов (рис. 2). Положения рефлексов на рентгенограммах допированных БВЛ, полученных при 950°C двумя методами, совпадают с рентгенограммой моноклинного $LaBWO_6$ (№ 57-1075, JCPDF, пр. гр. $P2_1$). Полученные образцы не содержат примесных фаз, а различие в интенсивности рефлексов обусловлено присутствием допантов и условиями съемки.

Микроструктура допированных БВЛ показана на примере образца состава $La_{0.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}BWO_6$ (с соотношением $Yb : Er = 5 : 1$), синтезированного золь–гель-методом. Продукты, полученные при разных температурах отжига, различны по своей морфологии (рис. 3). Продукт, полученный при 800°C, представляет собой мелкокристаллический порошок, состоящий из агрегатов наночастиц. При 950°C формируются частицы с размером в несколько микрон, хотя у них отсутствует четкая огранка.

Спектрально-люминесцентные свойства допированных БВЛ

Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$, полученных разными методами, от температуры синтеза. Для образцов, полученных при 700°C, ап-конверсионная люминесценция не наблюдалась. Образцы, полученные твердофазным путем при 800°C, также не люминесцировали, в то время как у образцов, полученных золь–гель-методом при 800°C, наблюдалась слабая люминесценция в зеленой и красной частях спектра (рис. 4). Низкая люминесценция вызвана недостаточной закристаллизован-

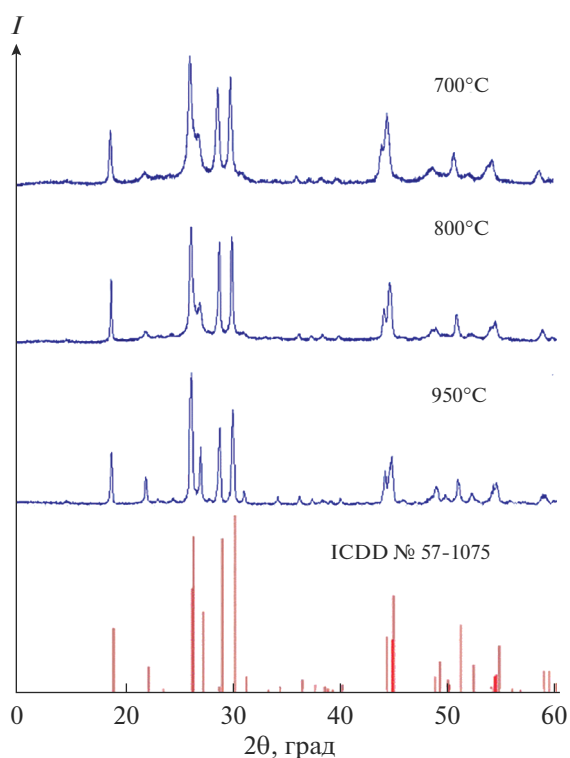


Рис. 2. Рентгенограммы промежуточных продуктов отжига при Печини-синтезе $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ (с соотношением $\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$).

ностью материала, что подтверждается данными РФА (рис. 2) и электронной микроскопии (рис. 3).

При температуре 950°C у люминофоров, полученных методом Печини, значительно возрастает интенсивность люминесценции в зеленой части спектра (рис. 4), что связано с получением хорошо закристаллизованного материала (рис. 3б).

Сравнение спектроскопических свойств ап-конверсионных люминофоров $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$, по-

лученных разными методами при 950°C . При возбуждении БИК-лазером образцы, содопированные Yb^{3+} и Er^{3+} и синтезированные твердофазным и золь-гель-методами, люминесцируют в видимой области спектра, т.е. проявляют свойства ап-конверсионных люминофоров. Их спектры люминесценции состоят из двух полос – в зеленой и красной областях, соответствующих переходам ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ – ${}^4I_{15/2}$; ${}^4F_{9/2}$ – ${}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} (рис. 5 и 6). Структура электронных уровней Yb^{3+} и Er^{3+} с возможными электронными переходами, которые формируют возбуждение ионов, излучательную релаксацию (люминесценцию) и канал/каналы безызлучательной релаксации электронных уровней, показаны на рис. 6.

Отмечено, что цвет люминесценции люминофоров $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ одного состава (с $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$ или $5 : 1$) различается в зависимости от метода получения. Образцы, полученные твердофазным способом, люминесцируют слабо и преимущественно в красной области спектра, а синтезированные по золь-гель-технологии, имеют более интенсивную люминесценцию и преимущественно в зеленой области спектра (рис. 5). Таким образом, синтез люминофоров на основе БВЛ LaBWO_6 с интенсивной ап-конверсионной люминесценцией предпочтительнее проводить золь-гель (Печини) методом при температуре 950°C .

Оптимизация состава ап-конверсионных люминофоров $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$, полученных золь-гель-методом, для усиления интенсивности люминесценции БВЛ. Для этого сравнивали значения энергетической эффективности (B_{en} , %) синтезированных люминофоров. На первом этапе БВЛ допировали только ионами эрбия. В этом случае наблюдалась люминесценция, соответствующая переходам ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ – ${}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} и преимущественно в зеленой части спектра ($R/G < 1$) (рис. 7). С ростом концентрации эрбия от 0.1 до

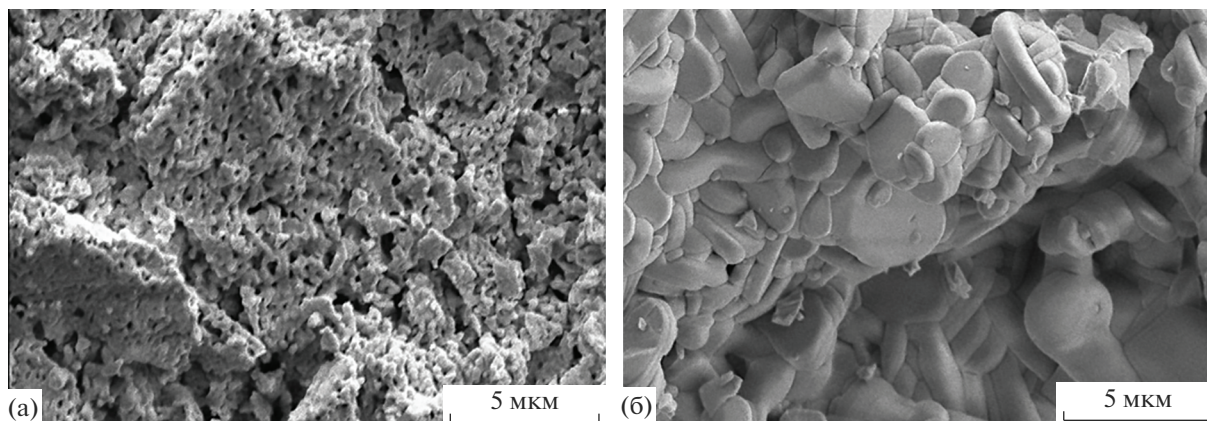


Рис. 3. Микрофотографии образцов $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$, полученных золь-гель-методом при $t = 800$ (а), 950°C (б).

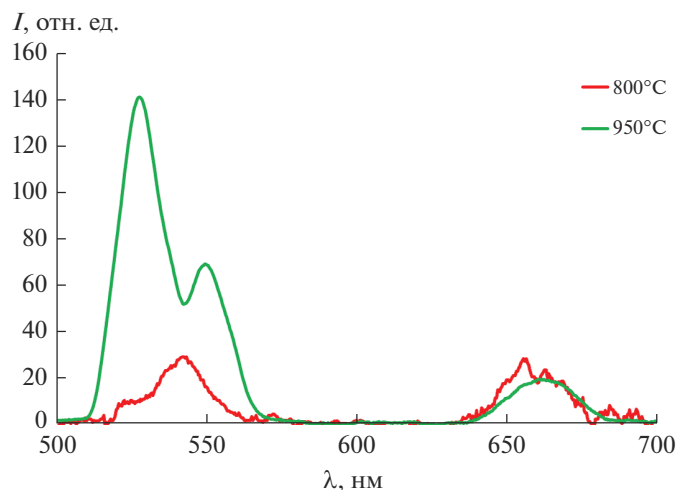


Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции БВЛ $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$, полученных золь–гель-методом (Печини) с последующим отжигом при 800 и 950°C.

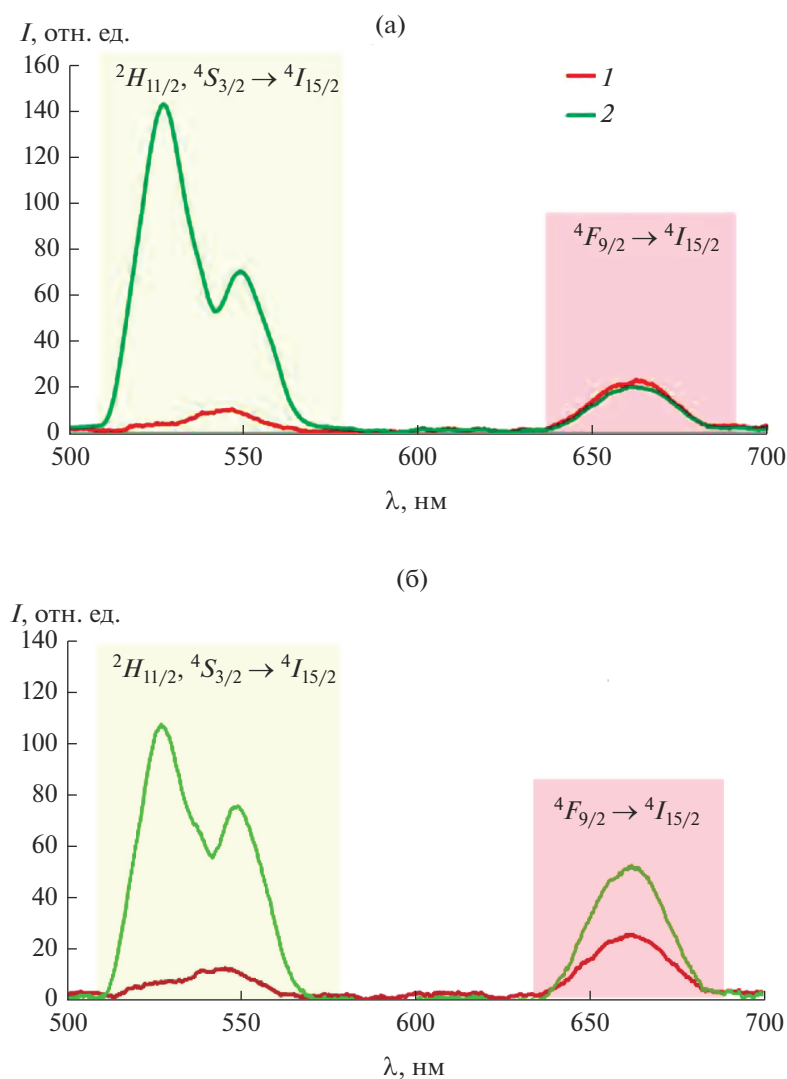


Рис. 5. Спектры ап-конверсионной люминесценции допированных БВЛ, полученных методом твердофазного взаимодействия (1) и золь–гель-методом (Печини) с последующим отжигом при 950°C (2): $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ (с $\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$) (а), $\text{La}_{0.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ (с $\text{Yb} : \text{Er} = 2 : 1$) (б).

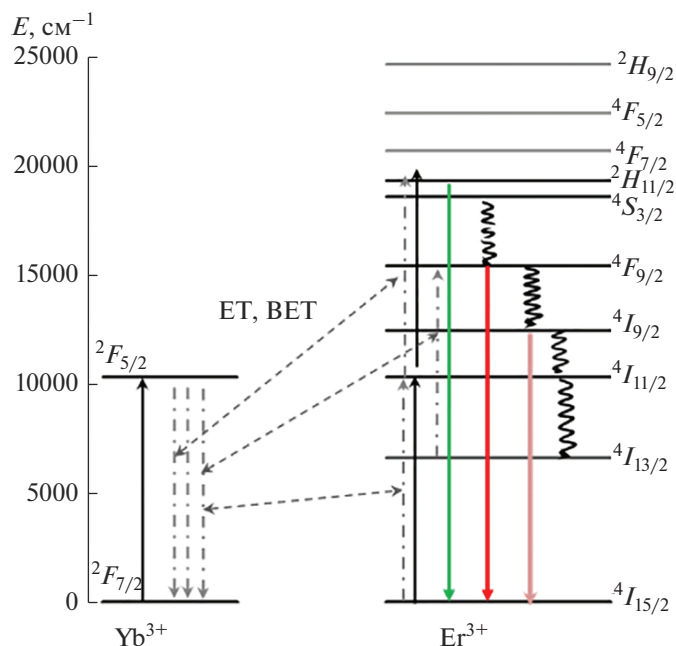


Рис. 6. Схема процесса ап-конверсионного преобразования возбуждающего ИК-излучения в люминесценцию зеленого и красного диапазонов для пары ионов Yb^{3+} – Er^{3+} (ET – прямая передача энергии от иттербия к эрбию, BET – обратная передача энергии от эрбия к иттербию).

5.0 ат. % в составе БВЛ-матрицы возрастают суммарная интенсивность люминесценции и энергетическая эффективность люминофоров (табл. 1), что, предположительно, свидетельствует об ап-конверсии посредством безызлучательной передачи энергии между ионами эрбия (energy transfer upconversion, ETU), а не только поглощению из возбужденного состояния (excited state absorption, ESA) [40]. Наблюдаемое при этом небольшое возрастание R/G обусловлено ростом интенсивности красной люминесценции при высоких концентрациях эрбия в связи с кросс-релаксацией.

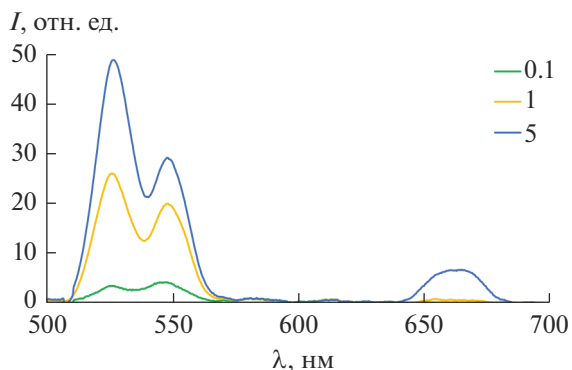


Рис. 7. Спектры люминесценции серии образцов $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$, где $x = 0.1, 1.0, 5.0$, полученных методом Печини с последующим отжигом при $t = 950^\circ\text{C}$.

Усилить интенсивность ап-конверсионной люминесценции допированных БВЛ удалось путем дополнительного введения в состав люминофоров ионов Yb^{3+} , которые выполняют роль сенсibilизатора люминесценции. Эффективность при содопировании 1% Yb^{3+} и 1% Er^{3+} составила 0.31% по сравнению с 0.11% для БВЛ, легированных 1% Er^{3+} .

Таблица 1. Спектральные характеристики ап-конверсионных люминофоров БВЛ LnBWO_6 ($\text{Ln} = \text{La}_{1-x}\text{Er}_x$; $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$), полученных методом Печини (с ЛК и маннитом) с последующим отжигом при $t = 950^\circ\text{C}$

C, ат. %		$B_{en}, \%$	R/G
Yb	Er		
0	0.1	0.03	0.03
	1.0	0.11	0.03
	5.0	0.26	0.12
1.0	1.0	0.31	0.65
2.0	0.5	0.022	0.52
	1.0	0.55	0.45
	2.0	0.15	1.3
	5.0	0.14	2.63
3.0	1.0	0.14	0.94
5.0	2.0	0.031	0.33
7.0	1.0	0.025	0.99

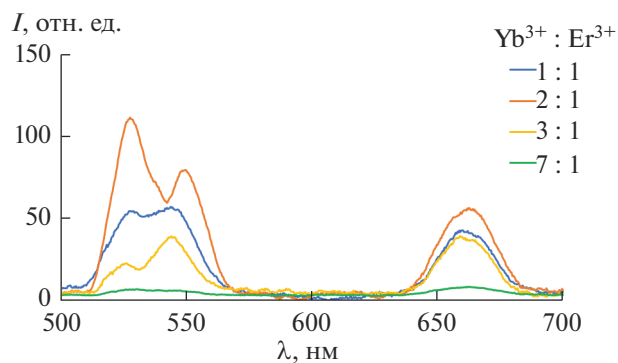


Рис. 8. Спектры ап-конверсионной люминесценции серии образцов $La_{1-x-y}Yb_xEr_yBWO_6$, полученных методом Печини с последующим отжигом при $950^{\circ}C$.

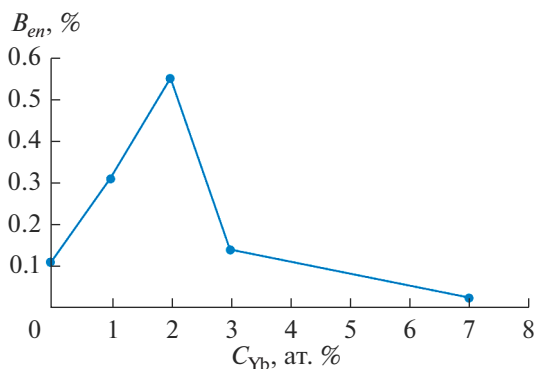


Рис. 9. Зависимость энергетической эффективности (B_{en} , %) БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$, содержащих 1 ат. % Er, от концентрации иттербия.

Спектры ап-конверсионной люминесценции серии БВЛ, содопированных Yb^{3+} и Er^{3+} , в зависимости от концентрации иттербия при концентрации Er^{3+} 1% приведены на рис. 8. Спектральные характеристики синтезированных люминофоров (B_{en} , %) и отношения интенсивностей красной и зеленой составляющих спектра (R/G) для $LnBWO_6$ ($Ln = La_{1-x}Er_x; La_{1-x-y}Yb_xEr_y$), синтезированных методом Печини, приведены в табл. 1. Зависимость энергетической эффективности от концентрации иттербия имеет максимум при концентрации 2% (рис. 9), максимальная эффективность ($B_{en} = 0.55\%$) была получена для образца с $Yb : Er = 2 : 1$. С увеличением концентрации Yb^{3+} в составе БВЛ от 1 до 7 ат. % при фиксированной концентрации Er^{3+} 1 ат. % также возрастает интенсивность красной составляющей спектра (табл. 1). Уменьшение эффективности ап-конверсионного преобразования при увеличении концентрации иттербия обусловлено обратной передачей энергии от эрбия к иттербию, что подтверждается ростом интенсивности люминесценции в красной части спектра при концентрации иттербия больше 2%, R/G изменяется от 0.45 до 0.99 для отношения концентраций 2 : 1 и 7 : 1 соответственно [41–43].

Вариации с концентрацией эрбия (0.5, 2.0 и 5.0 ат. %) при фиксированной концентрации Yb^{3+} 2% приводят к снижению эффективности до 0.15–0.14% (табл.1). При низкой концентрации ионов эрбия (0.5 ат. %) низкая эффективность обусловлена низкой интенсивностью ап-конверсионной люминесценции в связи с малым количеством излучающих центров. При отношении концентраций 2 : 2 и 5 : 5 количества введенных ионов иттербия недостаточно для эффективной сенсбилизации.

Возможные причины различия спектроскопических свойств БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$, полученных разными методами. Одна из гипотез природы различия люминесценции БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$, получен-

ных твердофазным взаимодействием и методом Печини, сводится к наличию в составе одного из люминофоров ОН-групп, которые являются эффективными тушителями люминесценции в ближней ИК-области [44].

В целом ИК-спектры материалов, полученных керамическим и золь–гель (Печини) методами с отжигом при $950^{\circ}C$, близки (рис. 10). Полосы в диапазоне от 1470 до 1100 см^{-1} обусловлены присутствием в структуре соединений VO_3 -групп, наличие полос в области $950\text{--}708\text{ см}^{-1}$ связано с присутствием изолированных WO_4 -тетраэдров, а узкие полосы в ИК-спектрах при 660 и 630 см^{-1} указывают на наличие связей В–О–В в цепочках из VO_3 -групп, что согласуется с данными [13–15]. Однако в ИК-спектре допированного БВЛ, полученного твердофазным методом, наблюдается широкая полоса низкой интенсивности в области валентных колебаний ОН-групп ($2900\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) (рис. 10, вставка). В то же время в спектре образца, полученного методом Печини, они отсутствуют (рис. 10, спектр I), что может свидетельствовать в пользу приведенной выше гипотезы.

Присутствие ОН-групп в люминофорах, полученных твердофазным методом, не совсем понятно, однако рассмотрение рентгенограмм продуктов отжига смеси реактивов при твердофазном синтезе (рис. 1) явно указывает на более низкую степень кристалличности продукта, полученным при $700^{\circ}C$ (рис. 1, дифрактограмма I) по сравнению с продуктом, полученным при той же температуре золь–гель-методом (рис. 2). Кроме того, в продукте твердофазного синтеза БВЛ $La_{1-x-y}Yb_xEr_y$, отожженного при $700^{\circ}C$, присутствует значительное количество ортобората лантана $LaBO_3$ и оксида WO_3 . Наиболее вероятно, что это является следствием худшей гомогенизации продукта при твердофазном синтезе по сравнению с золь–гель-методом. Можно предположить, что некоторый дисбаланс состава сохраняется также при прока-

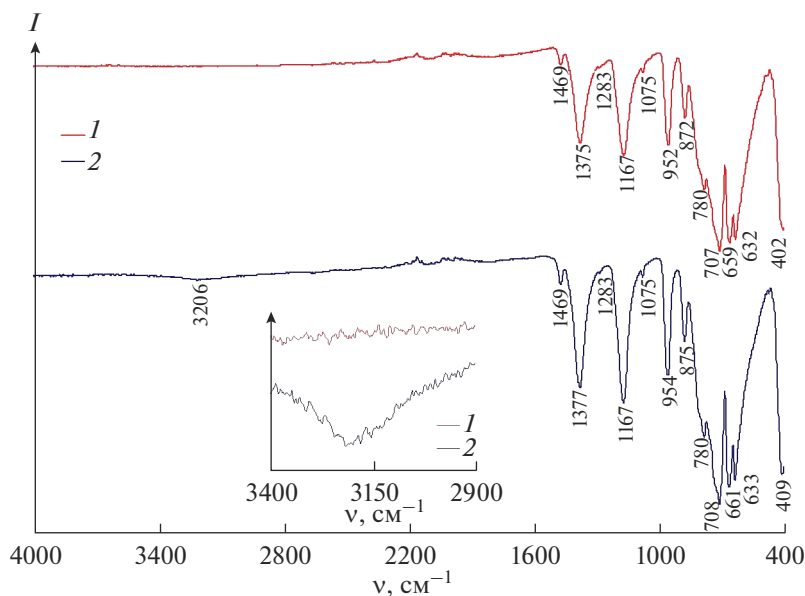


Рис. 10. ИК-спектры образцов $\text{La}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{BWO}_6$ ($\text{Yb} : \text{Er} = 5 : 1$), синтезированных золь-гель- (1) и твердофазным методом (2).

ливании продукта при более высоких температурах. Вследствие этого на поверхности образцов БВЛ $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$, полученных керамическим методом, может присутствовать некий избыток одного из компонентов, что приводит к сорбции воды с образованием ОН-групп.

Основной причиной различия спектроскопических свойств БВЛ $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y$, полученных разными методами, очевидно, является разная степень гомогенизации исходных компонентов реакции в разных методах синтеза. Как показано выше, в случае твердофазного синтеза процесс кристаллизации готового продукта проходит стадию образования ортобората лантана, допированного Yb и Er. И только с повышением температуры ортоборат лантана взаимодействуют с оксидом вольфрама с образованием допированного БВЛ. В этом случае отсутствие гомогенного продукта приводит к неравномерному распределению активных ионов в структуре БВЛ-матрицы. Для подтверждения этого предположения проведено спектрально-кинетическое исследование микрочастиц БВЛ $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{BWO}_6$, допированных ионами Nd^{3+} в малой концентрации (0.1 ат. %).

Кинетика затухания люминесценции ионов Nd^{3+} в БВЛ $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, полученных твердофазным и золь-гель (Печини) методами ($t = 950^\circ\text{C}$). Проведены люминесцентно-кинетические исследования микрочастиц LaBWO_6 , допированных ионами Nd^{3+} в малой концентрации (0.1 ат. %). В спектре люминесценции, зарегистрированном на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} , видны слабо структурированные спектральные полосы, образованные элек-

тронными переходами между двумя штарковскими компонентами возбужденного и пятью компонентами основного электронных уровней этого перехода (рис. 11). Для детектирования кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} выбрана самая интенсивная спектральная полоса в спектре люминесценции с длиной волны около 873 нм (указана стрелкой на рис. 11).

Кинетика затухания люминесценции в БВЛ, полученном методом Печини, является строго одно-

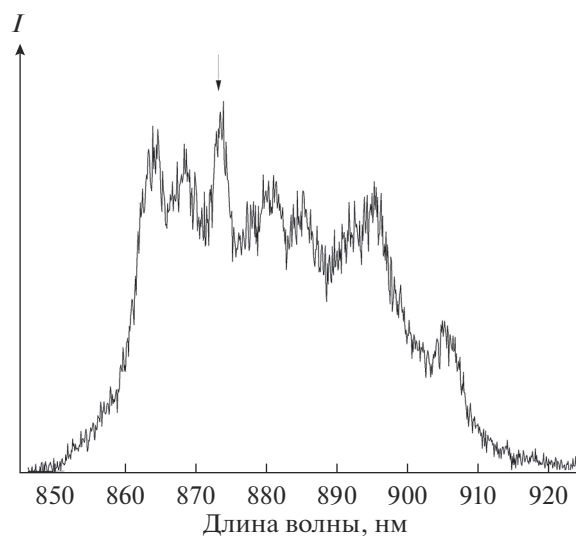


Рис. 11. Спектр люминесценции микрочастиц $\text{LaBWO}_6:\text{Nd}$ (0.1 ат. %) зарегистрированный на электронном переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 797.4$ нм, $T = 300$ К.

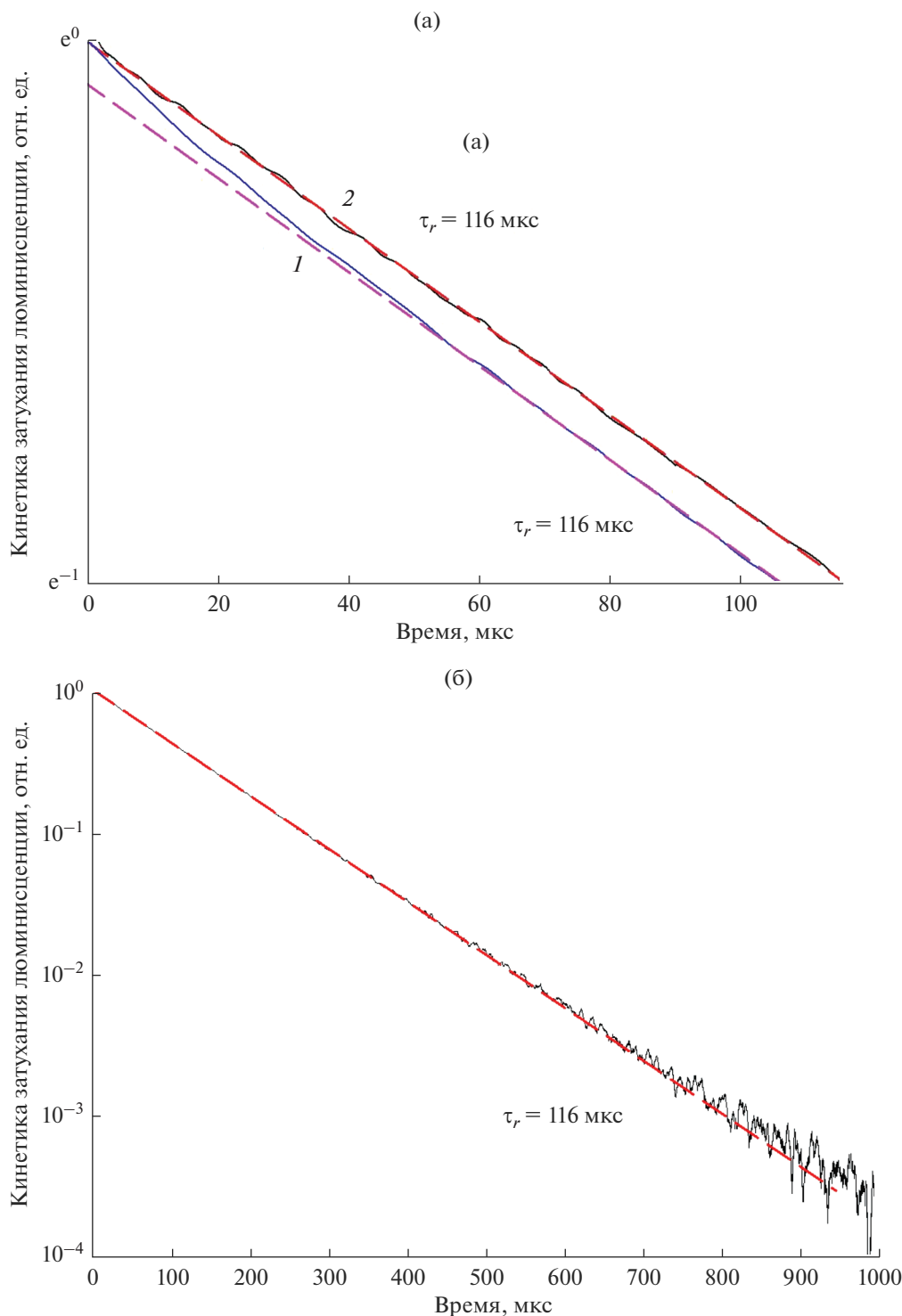


Рис. 12. Кинетика затухания люминесценции микрочастиц БВЛ $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, полученных керамическим синтезом (1) и Печини-синтезом с последующим отжигом при 950°C (2) (а); зарегистрированная при комнатной температуре на электронном переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} на длине волны $\lambda_{det} = 873 \text{ нм}$ при возбуждении $\lambda_{exc} = 797.4 \text{ нм}$ (б).

экспоненциальной (рис. 12а, кривая 2) на глубину затухания 4-го порядка (рис. 12б, черная кривая) и описывается уравнением $I/I_0 = \exp(-\tau/\tau_r)$, где $\tau_r = 116 \text{ мкс}$ – радиационное время жизни уровня

${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллической матрице LaBWO_6 (рис. 12б). Такое поведение кинетики затухания люминесценции согласуется с наличием только одной кристаллографической позиции

ионов лантана (LaO_{10}) в структуре БВЛ [13] и четко показывает отсутствие любых процессов безызлучательной передачи энергии с возбужденных ионов Nd^{3+} (как концентрационного тушения, так и тушения на неконтролируемых акцепторах, например, ОН-группах). Последний факт свидетельствует о высокой однородности распределения ионов Nd^{3+} в кристаллитах БВЛ, полученных методом Печини, и отсутствию в них ОН-групп.

В то же время для образца $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$, полученного твердофазным методом, в кинетике затухания люминесценции с уровня $^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} во временном диапазоне 0–60 мкс наблюдается отклонение от одноэкспоненциальной зависимости от времени (рис. 12а, кривая 1). Этот факт может быть связан с двумя причинами: 1) с концентрационным тушением люминесценции ионов Nd^{3+} в локальных “сгущениях” ионов в кристаллитах БВЛ за счет неоднородности распределения этих примесных ионов; 2) с тушением люминесценции на ангармонических колебаниях молекулярных ОН-групп [44], которые обнаружены на ИК-спектрах в БВЛ, полученных методом твердофазного синтеза. Точнее определить природу неэкспоненциальности кривой затухания люминесценции в этом случае нам не удалось. По-видимому, оба описанных выше процесса в разной степени приводят к некоторому тушению люминесценции.

Полученное значение $\tau_r = 116$ мкс в $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ практически совпадает с таковым ($\tau_r = 115$ мкс), полученным для монокристалла боратолибдата $\text{La}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{BMoO}_6$, содержащего 0.5 ат. % Nd [45]. Этот результат является косвенным доказательством изоструктурности боратовольфрамата $\text{La}_{0.999}\text{Nd}_{0.001}\text{BWO}_6$ боратолибдату $\text{La}_{0.995}\text{Nd}_{0.005}\text{BMoO}_6$, синтезированному авторами [45], а также согласуется с данными [13] и [16] об изоструктурности LaBWO_6 и LaBMoO_6 , которые кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе матрицы БВЛ LaBWO_6 получены люминофоры $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$ с различными концентрациями Er^{3+} и $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ с различными концентрациями и соотношениями активных ионов Yb^{3+} и Er^{3+} . Показано, что $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{BWO}_6$ и $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$ люминесцируют преимущественно в зеленой области спектра.

По данным ИК-спектроскопии, спектров люминесценции и кинетики затухания люминесценции обоснован выбор золь–гель-метода синтеза для получения ап-конверсионных люминофоров на основе матрицы БВЛ. Определены оптимальные

концентрации допантов (Yb^{3+} и Er^{3+}) в составе этой оксидной матрицы.

Полученные ап-конверсионные люминофоры, обладающие высоким энергетическим выходом, могут использоваться для создания источников белого света с накачкой в ближней ИК-области.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при бюджетном финансировании (номер госрегистрации 1021071612854-0-1.4.2).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стефанович С.Ю., Венковский Н.У., Мосунов А.В., Крутько В.А. Оптическая нелинейность и диэлектрические свойства нецентросимметричных кристаллов семейства боратовольфраматов РЗЭ Ln_3BWO_9 // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2040–2045.
2. Maczka M., Tomaszewski P., Stepien-Damm J., Majchrowski A., Macalik L., Hanuza J. Crystal Structure and Vibration Properties of Nonlinear Eu_3BWO_9 and Nd_3BWO_9 // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 3595–3602.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.06.016>
3. Крутько В.А., Попов А.В., Воронько Ю.К., Чудинова Н.Н. Люминесцентные свойства гексагональных Ln_3BWO_9 ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Y}$), активированных ионами Yb^{3+} // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 8. С. 1001–1006.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510080182>
4. Zhu R., Huang Y., Seo H.J. A-Red-Emitting Phosphor of Eu-Based Borotungstate Eu_3BWO_9 for White Light-Emitting Diodes // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. H1116–H1120.
<https://doi.org/10.1149/1.3501964>
5. Lu-Ling Li, Xiao-Yu Yue, Wen-Jing Zhang et al. Magnetism and Giant Magnetocaloric Effect in Rare-Earth-Based Compounds R_3BWO_9 ($\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) // Chin. Phys. B. 2021. V. 30. № 7. P. 077501–077505.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/abf916>
6. Yanlin Huang, Hyo Jin Seo. A Novel Red-Emitting Nano-Phosphor of Eu^{3+} -Doped LaBWO_6 // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 107–109.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.051>
7. Sun C.X., Lin Z.B., Zhang L.Z., Huang Y.S., Wang Chin G.F. Phase Diagram, Growth and Optical Property of the LaBWO_6 Crystal // J. Struct. Chem. 2013. V. 32. P. 1088–1092.
<https://www.researchgate.net/publication/283843691>
8. Daoyun Zhu, Zhongfei Mu. Synthesis of Sm^{3+} and Dy^{3+} Doped LaBWO_6 for Evaluation as Potential Materials in Luminescent Display Applications // Displays. 2014. V. 35. P. 261–265.
<https://doi.org/10.1016/j.displa.2014.09.005>

9. Xiong F.B., Lin H.F., Ma Z., Wang Y.P., Lin H.Y., Meng X.G., Shen H.X., Zhu W.Z. Luminescence Properties of a Novel Red-Emitting Phosphor $\text{LaBWO}_6: \text{Pr}^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$) // *Opt. Mater.* 2017. V. 66. P. 474–479. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.002>
10. Bin Li, Xiaoyong Huang, Heng Guo, Yujia Zeng. Energy Transfer and Tunable Photoluminescence of $\text{LaBWO}_6: \text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ Phosphors for Near-UV White LEDs // *Dyes Pigments.* 2018. V. 150. P. 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.003>
11. Kaminskii A.A. Monoclinic LaBWO_6 : A New SRS-Active Crystal // *Quant. Electron.* 2019. V. 49. P. 377–379. <https://doi.org/10.1070/QEL16980>
12. Джурицкий Б.Ф., Резник Е.М., Тананаев И.В. Синтез и физико-химические свойства боратовольфрамовых редкоземельных элементов // *Журн. неорган. химии.* 1980. Т. 25. № 11. С. 2981–2987.
13. Палкина К.К., Сайфуддинов В.З., Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В., Резник Е.М. Структура и синтез кристаллов соединений $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$ // *Журн. неорган. химии.* 1979. Т. 24. № 5. С. 1193–1198.
14. Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R., Dimitriev Y. Raman Spectroscopic Study of Structure of WO_3 - La_2O_3 - B_2O_3 Glasses with no Color and Crystallization of LaBWO_6 // *Opt. Mater.* 2011. V. 34. P. 201–206. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.08.002>
15. Gancheva M., Aleksandrov L., Iordanova R., Dimitriev Y. Synthesis of Amorphous and Crystalline LaBWO_6 Using Mechanochemical Activation // *J. Chem. Technol. Metall.* 2015. V. 50. № 4. P. 467–473.
16. Джурицкий Б.Ф., Лысанова Г.В. Соединения редкоземельных элементов со смешанными оксоанионами: синтез, строение, границы существования в ряду La-Lu // *Журн. неорган. химии.* 1998. Т. 43. № 12. С. 2065–2074.
17. Mu-Huai Fang, Zhen Bao, Wen-Tse Huang, Ru-Shi Liu. Evolutionary Generation of Phosphor Materials and Their Progress in Future Applications for Light-Emitting Diodes // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. № 13. P. 11474–11513. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00952>
18. Lei Zhao, Dandan Meng, Yanyan Li, Yun Zhang, Haiqing Wang. Tunable Emitting Phosphors $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2: \text{Tm}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ for Light-Emitting Diodes and Field Emission Displays // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 728. P. 564–570. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.025>
19. Jin X.Y., Xie Y., Tang R., Geng X., Che J.Z., Lou L.Y., Chen W.S., Deng B., Yu R.J. Novel Double Perovskite $\text{Sr}_3\text{WO}_6: \text{Sm}^{3+}, \text{Na}^+$ Orange-Red Emitting Phosphors with High Thermal Stability for White LEDs // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 899. P. 162739. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162739>
20. Dai J., Zhao D., Zhang R.J., Jia L., Yao Q.X. Enhancing Luminescence Intensity and Improving Thermostability of Red Phosphors $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8: \text{Eu}^{3+}$ by Co-doping with Sm^{3+} Ions // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 891. P. 161973. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161973>
21. Yadav R.S., Monika, Rai S.B., Dhoble S.J. Recent Advances on Morphological Changes in Chemically Engineered Rare Earth Doped Phosphor Materials // *Prog. Solid State Chem.* 2020. V. 57. P. 100267. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2019.100267>
22. Moine B., Bizarri G. Degradation Mechanism of Phosphors by Vacuum Ultraviolet Excitation // *Opt. Mater.* 2006. V. 28. № 6–7. P. 587–591. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.067>
23. Zhang Z.H., Wang Y.H., Li X.X., Du Y.K., Liu W.J. Photoluminescence Degradation and Color Shift Studies of Annealed $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}: \text{Eu}^{2+}$ Phosphor // *J. Lumin.* 2007. V. 122–123. P. 1003–1005. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.351>
24. Yang J., Zhang C., Peng C., Li C., Wang L., Chai R., Lin J. Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm // *Chemistry.* 2009. V. 15. № 18. P. 4649–4655. <https://doi.org/10.1002/chem.200802106>
25. Mahalingam V., Naccache R., Ventrone F., Capobianco J.A. Enhancing Upconverted White Light in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ -Doped GdVO_4 Nanocrystals via Incorporation of Li^+ Ions // *Opt. Express.* 2012. V. 20. № 1. P. 111–119. <https://doi.org/10.1364/OE.20.000111>
26. Banski M., Podhorodecki A., Misiewicz J., Afzaal M., Abdelhady L.A., O'Brien P. Selective Excitation of Eu^{3+} in the Core of Small $\beta\text{-NaGdF}_4$ Nanocrystals // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 801–807. <https://doi.org/10.1039/C2TC00132B>
27. Gao C., Zheng P., Liu Q. et al. Recent Advances of Upconversion Nanomaterials in the Biological Field // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 2474. <https://doi.org/10.3390/nano11102474>
28. Wang G., Jia G., Wang J., Kong H., Lu Y., Zhang C. Novel Rare Earth Activator Ions-Doped Perovskite-Type $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Phosphors: Facile Synthesis, Structure, Multicolor Emissions, and Potential Applications // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 877. P. 160217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160217>
29. Roy A., Dwivedi A., Mishra H., Rai A.K., Rai S.B. Generation of Color Tunable Emissions from $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped YTao_4 Phosphors through NIR Excitation Under Different Conditions (Variation of Concentration, Excitation Pump Power and the External Temperature) // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 865. P. 158938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158938>
30. Lim C.S., Aleksandrovsky A.S., Molochev M.S., Oreshonkov A., Atuchin V. Structural and Spectroscopic Effects of Li^+ Substitution for Na^+ in $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{-CaGd}_{0.5}\text{Ho}_{0.05}\text{Yb}_{0.45}(\text{MoO}_4)_3$ Scheelite-Type Upconversion Phosphors // *Molecules.* 2021. V. 26. № 23. P. 7357. <https://doi.org/https://www.researchgate.net/publication/280610057> <https://doi.org/10.3390/molecules26237357>
31. Крутько В.А., Комова М.Г., Поминова Д.В. Синтез и люминесцентные свойства наноразмерных боратовольфрамовых $\text{Gd}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_9$ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 11. С. 1210–1216. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1811009X>
32. Orlovskii Yu.V., Popov A.V., Platonov V.V., Fedorenko S.G., Sildos I., Osipov V.V. Fluctuation Kinetics of Fluores-

- cence Hopping Quenching in the $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ Spherical Nanoparticles // *J. Lumin.* 2013. V. 139 P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.029>
33. Fedorenko S.G., Popov A.V., Vagapova E.A., Baranchikov A.E., Orlovskii Yu.V. Concentration Self-Quenching of Luminescence in Crystal Matrices Activated by Nd^{3+} Ions: Theory and Experiment // *J. Lumin.* 2018. V. 198. P. 138–145. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2018.02.032>
 34. Diaz-Torres L.A., Barbosa-Garcia O., Pinto-Robledo V., David Sumida D., Hernandez J.M. Evidence of Energy Transfer among Nd Ions in Nd:YAG Driven by a Mixture of Exchange and Multipolar Interactions // *Opt. Mater.* 1998. V. 10. P. 319–326.
 35. Popov A.V., Fedorenko S.G., Krut'ko V.A., Iskhakova L.D., Komova M.G., Timofeeva E.E., Kononkova N.N., Orlovskii Yu.V. Impurity Fluorescence Self-Quenching in $\text{Nd}^{3+}:\text{Gd}_3\text{BWO}_9$ Krystalline Powders: Experiment and Analysis // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 822. P. 153654. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153654>
 36. Reddy B.R., Venkateswarlu P. Energy up-conversion in $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 5845–5850. <https://doi.org/10.1063/1.445754>
 37. Ikonnikov D.A., Voronov V.N., Molokeev M.S., Aleksandrovsky A.S. Upconversion Luminescence of CsScF_4 Crystals Doped with Erbium and Ytterbium // *Opt. Mater.* 2016. V. 60. P. 584–589. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.016>
 38. Aleksandrovsky A.S., Gudim I.A., Krylov A.S., Malakhovskii A.V., Temerov V.L. Upconversion Luminescence of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:(\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+})$ Crystals // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 496. P. L18–L21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.089>
 39. Ryabova A.V., Pominova D.V., Krut'ko V.A., Komova M.G., Loschenov V.B. Spectroscopic Research of Upconversion Nanomaterials Based on Complex Oxide Compounds Doped with Rare-Earth Ion Pairs: Benefit for Cancer Diagnostics by Upconversion Fluorescence and Radio Sensitive Methods // *Photon Lasers Med.* 2013. V. 2. № 2. P. 117–128. <https://doi.org/10.1515/plm-2013-0013>
 40. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
 41. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Soukka T., Resch-Genger U. Explaining the Influence of Dopant Concentration and Excitation Power Density on the Luminescence and Brightness of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanoparticles: Measurements and Simulations // *Nano Res.* 2019. V. 12. № 8. P. 1871–1879. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2450-4>
 42. Liu J., Deng H., Huang Z., Zhang Y., Chen D., Shao Y. Phonon-Assisted Energy Back Transfer-Induced Multicolor Upconversion Emission of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanoparticles under Near-Infrared Excitation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 15412–15418.
 43. Punjabi A., Wu X., Tokatli-Apollon A., El-Rifai M., Lee H., Zhang Y., Wang C., Liu Z., Chan E.M., Duan C. Amplifying the Red-Emission of Upconverting Nanoparticles for Biocompatible Clinically Used Prodrug-Induced Photodynamic Therapy // *ACS Nano.* 2014. V. 8. P. 10621–10630.
 44. Ермолаев В.Л., Свешикова Е.Б., Бодунов Е.Н. Индуктивно-резонансный механизм безызлучательных переходов в ионах и молекулах в конденсированной фазе // *УФН.* 1996. Т. 166. № 3. С. 279–302.
 45. Becker P., van der Wolf B., Bohat'y L., Dong J., Kaminskii A.A. Monoclinic $\text{LaBO}_2\text{MoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ – a New SE- and $(\chi(2) + \chi(3))$ -Active Crystal for Multifunctional Lasers // *Laser Phys. Lett.* 2008. V. 5. № 10. P. 737–745. <https://doi.org/10.1002/lapl.200810056>