

МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АНТИСТОКСОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ NaYF_4 , ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ, ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

© 2021 г. А. А. Видякина^{a,b}, Д. А. Жеглов^b, А. В. Олейник^{a,c}, О. В. Фрейнкман^{a,d}, И. Е. Колесников^a, Н. А. Богачев^{a,b}, М. Ю. Скрипкин^{a,b}, А. С. Мерешенко^{a,b,*}

^a Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^b Научно-технологический университет Сириус, Сочи, 354340 Россия

^c Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

^d Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 13 апреля 2021 г.

Принято к печати 15 апреля 2021 г.

Методом гидротермального автоклавного синтеза впервые синтезированы микрокристаллические антистоксовые люминофоры состава $\text{NaY}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Lu}_z\text{F}_4$. Данные соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, структурный тип $\beta\text{-NaYF}_4$. Установлено, что добавка нелюминесцирующего иона лютеция(III) приводит к увеличению интенсивности антистоксовой люминесценции при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм более чем в 2 раза.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, редкоземельные элементы, эрбий, иттербий, лютеций, микрочастицы

DOI: 10.31857/S0044460X21050140

В современном мире материалы, проявляющие фотолюминесценцию (люминофоры), широко используются в науке, технике и медицине [1–4]. Особый интерес представляют антистоксовые люминофоры – вещества, излучающие свет с большей частотой, чем у поглощенного света. Помимо биометок, на их основе изготавливают визуализаторы инфракрасного излучения и приборы ночного видения, ведется разработка новых типов стоматологических материалов с добавками антистоксовых люминофоров. Также люминофоры активно используют для создания защитных знаков документов и денежных купюр.

В качестве антистоксовых люминофоров обычно используются неорганические соединения, содержащие ионы иттербия(III) и эрбия(III) [5–7]. Антистоксовая люминесценция в таких веществах

реализуется по механизму кооперативной сенсibilизации, схематично представленному на рис. 1. Кванты света длиной волны 980 нм поглощаются сенсibilизатором – ионом иттербия(III) (переход ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$), затем следует резонансный перенос энергии от двух-трех ионов иттербия(III) одному иону эрбия(III), выполняющему роль активатора, который при этом переходит в высокоэнергетичное возбужденное состояние. После фононной релаксации происходит излучательный переход с уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2}$ в основное электронное состояние иона Er^{3+} ${}^4\text{I}_{15/2}$. При этом концентрация ионов иттербия(III) должна значительно превышать концентрацию ионов эрбия(III), чтобы обеспечить взаимодействие активатора с несколькими частицами-сенсibilизаторами, что является необходимым условием резонансной передачи энергии.

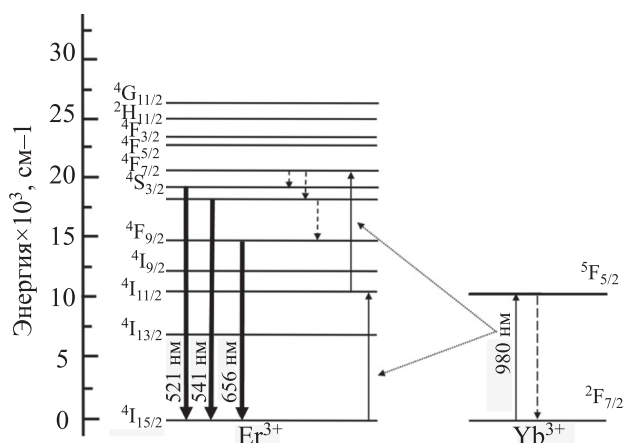


Рис. 1. Схема электронных уровней ионов иттербия(III) и эрбия(III) и механизм антистоксовой люминесценции.

Ранее было показано, что частичное замещение ионов иттрия на ионы гадолиния приводит к усилению антистоксовой люминесценции, вероятно, за счет понижения локальной симметрии окружения ионов иттрия и эрбия(III), что влияет на вероятность $f-f$ -переходов [5–7]. Однако остается неясным, присущ ли данный эффект только гадолинию или может реализоваться и в других случаях, когда в состав люминофора вводится оптически неактивный ион лантаноида. Настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации редкоземельных элементов и условий синтеза на строение, морфологию и антистоксовую люминесценцию микрочастиц $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$ с добавкой оптически неактивных ионов лютеция(III).

С целью изучения влияния содержания редкоземельных элементов на структуру и свойства неорганических антистоксовых люминофоров синтезирована серия соединений с различной концентрацией эрбия и лютеция: $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_x\text{F}_4$ и $\text{NaY}_{0.79-y}\text{Lu}_y\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$. Концентрация эрбия во второй серии была выбрана равной 1 ат. % (здесь и далее процентное содержание относительно всех редкоземельных элементов), так как в серии $\text{NaY}_{0.8-x}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_x\text{F}_4$ образец $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ обладает максимальной интенсивностью антистоксовой люминесценции (люминесцентные свойства будут обсуждены ниже). Состав полученных материалов подтвержден с помощью энергодисперсионной спектроскопии.

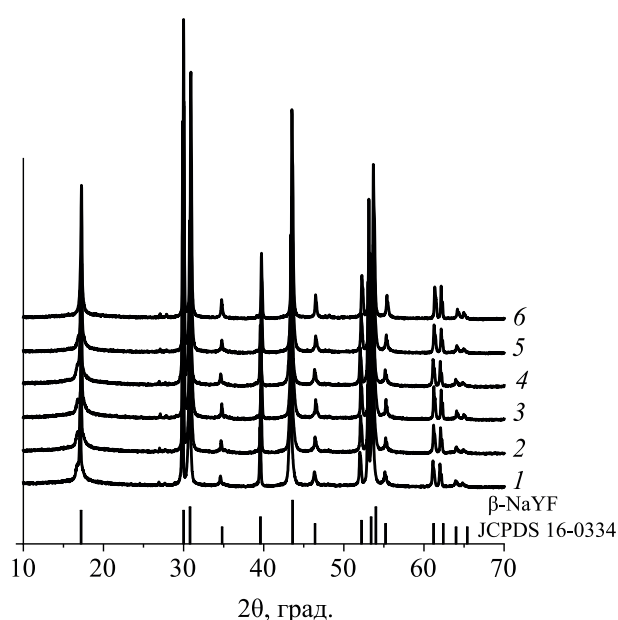


Рис. 2. Дифрактограммы образцов $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$, полученных при времени синтеза 2, 3, 12, 24 и 48 ч (кривые 1–5), $\text{NaY}_{0.77}\text{Lu}_{0.02}\text{F}_4:\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}$, полученных при времени синтеза 24 ч (6). Положение и относительные интенсивности рефлексов $\beta\text{-NaYF}_4$ приведены для сравнения.

Наиболее распространенными кристаллическими фазами соединений состава NaLnF_4 [8–11] являются кубическая $\alpha\text{-NaYF}_4$ и гексагональная фаза $\beta\text{-NaYF}_4$. Соединения с гексагональной фазой, как правило, характеризуются гораздо более выраженными люминесцентными свойствами [12–14]. Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные соединения кристаллизуются в гексагональной фазе $\beta\text{-NaYF}_4$: наблюдается точное совпадение дифракционных максимумов синтезированного образца и образца сравнения ($\beta\text{-NaYF}_4$ база данных JCPDS 16-0334, рис. 2). Таким образом ионы Er^{3+} и Lu^{3+} способны изоморфно замещать ионы Y^{3+} в кристаллической решетке полученных образцов. Дифрактограмма полученных образцов не изменяется при варьировании времени синтеза в диапазоне 2–48 ч.

Анализ морфологии полученных веществ с помощью сканирующей электронной спектроскопии показал, что образцы состоят из частиц, имеющих форму гексагональной призмы. Частицы образцов $\text{NaY}_{0.80-x}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_x\text{F}_4$ имеют диаметр 800 ± 50 нм и высоту 550 ± 50 нм. Обнаружено, что их форма и размер не зависят от концентрации эрбия

и времени синтеза в автоклаве. Однако добавка небольшого количества лютеция приводит к существенному увеличению диаметра наночастиц практически без изменения высоты. Так, частицы состава $\text{NaY}_{0.79-y}\text{Lu}_y\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ имеют диаметр 1600 ± 100 нм и высоту 550 ± 50 нм. Этот эффект может быть объяснен с позиции представлений о влиянии радиуса ионов лантанидов на скорость роста кристаллов. Меньший ионный радиус соответствует более высокой плотности положительного заряда на поверхности зародыша кристалла. Это, в свою очередь, приводит к более быстрой диффузии к поверхности отрицательно заряженных ионов F^- и, как следствие, большей скорости роста кристаллов и большему конечному размеру частиц. Ионные радиусы Y^{3+} и Er^{3+} близки и составляют 1.075 и 1.065 Å соответственно для координационного числа центрального атома, равного 9 [15, 16], характерного для ионов редкоземельных элементов в фазе $\beta\text{-NaYF}_4$. Lu^{3+} характеризуется существенно меньшим ионным радиусом (1.032 Å [16]), чем Y^{3+} и Er^{3+} . Следовательно, скорость роста и размер кристаллов должны быть больше в образцах, содержащих ионы лютеция(III), что согласуется с экспериментальными данными.

Спектр комбинационного рассеяния (рис. 3) образцов $\text{NaY}_{0.80-x}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_x\text{F}_4$ и $\text{NaY}_{0.79-y}\text{Lu}_y\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ содержит характерные для соединений $\beta\text{-NaLnF}_4$ [17, 18] полосы с максимумами при 252, 305, 361, 492 и 625 cm^{-1} и широкую полосу 3300–3900 cm^{-1} . Последнюю можно отнести к валентным колебаниям O–H гидроксильных групп и молекул воды на поверхности микрокристаллов.

Люминесцентные свойства синтезированных соединений изучались при возбуждении на 980

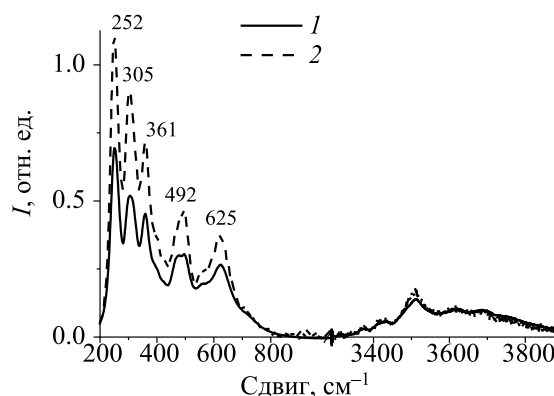


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образцов $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ (1) и $\text{NaY}_{0.77}\text{Lu}_{0.02}\text{F}_4\text{:Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}$ (2), синтезированных в течение 24 ч.

нм в полосу поглощения иона иттербия(III) ${}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$. В спектрах люминесценции (рис. 4а) наблюдаются характеристические узкие линии иона эрбия(III) вследствие электронных излучательных переходов ${}^2\text{H}_{11/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ (522 и 529 нм), ${}^4\text{S}_{3/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ (541 и 548 нм) и ${}^4\text{F}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ (656 и 661 нм) [5–7]. Последний характеризуется наибольшей интенсивностью люминесценции. Была исследована зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции ($I_{\text{люм}}$) образцов $\text{NaY}_{0.80-x}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_x\text{F}_4$ от концентрации ионов Er^{3+} при постоянной концентрации ионов иттербия(III) равной 20 ат. %. Выявлено, что максимальная интенсивность антистоксовой люминесценции достигается при содержании ионов эрбия(III) равной 1 ат. % (рис. 4б). Дальнейшее увеличение концентрации ионов эрбия(III) приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. С ростом содержания эрбия(III) повышается вероятность передачи иону эрбия(III) энергии только от одного иона иттерби-

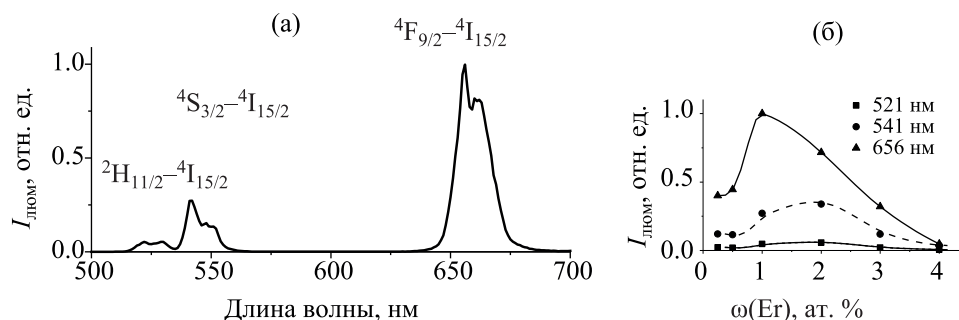


Рис. 4. Спектр люминесценции образца $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ при длине волны возбуждении 980 нм (а) и зависимость пиковой интенсивности люминесценции от концентрации эрбия(III) (б).

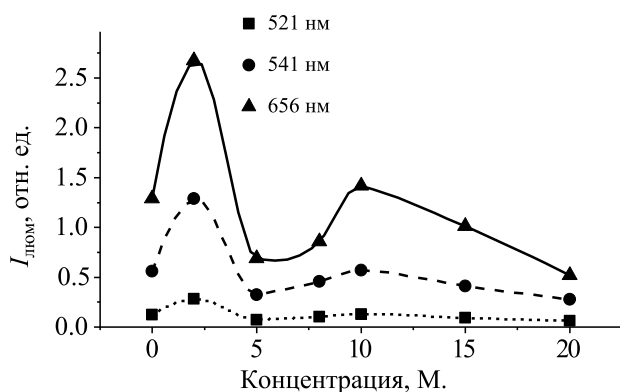


Рис. 5. Зависимость пиковой интенсивности люминесценции от концентрации лютеция(III) образцов $\text{NaY}_{0.79-y}\text{Lu}_y\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ при длине волны возбуждении 980 нм.

я(III), в то время как для проявления антистоксовой люминесценции необходимо, чтобы энергия резонансно передавалась от нескольких ионов иттербия(III) одному иону эрбия(III). Для уточнения механизма антистоксовой люминесценции была изучена зависимость интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) от мощности накачки (W , мВт). Установлено, что она представляет собой степенную функцию $I_{\text{люм}} \sim W^n$, где n – число фотонов, которые необходимо поглотить иону иттербия(III) для проявления антистоксовой люминесценции иона эрбия(III) [9, 19]. Для определения числа поглощенных фотонов, необходимых для генерации одного антистоксового фотона, была построена зависимость натурального логарифма интенсивности люминесценции, отвечающей электронным переходам ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, от натурального логарифма мощности накачки. Данная зависимость является линейной с наклоном в диапазоне 1.79–2.04, что свидетельствует о том, что наблюдаемая антистоксовая люминесценция характеризуется двухфотонным поглощением.

Был изучен эффект замещения ионов иттрия ионами лютеция(III) на люминесцентные свойства соединений $\text{NaY}_{0.79-y}\text{Lu}_y\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$. Были измерены спектры люминесценции данных соединений при длине волны возбуждении 980 нм (рис. 4а) и проанализирована зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от концентрации лютеция(III) (рис. 5). Наибольшая интенсивность

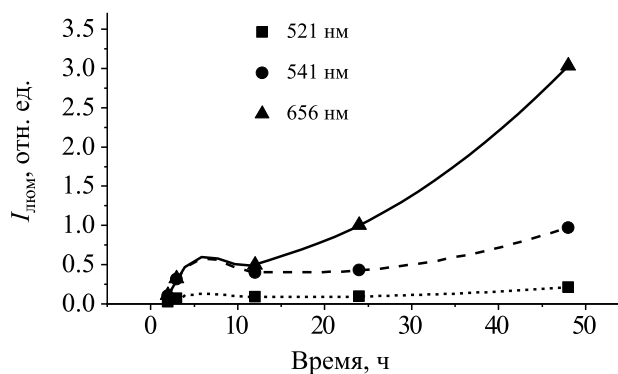


Рис. 6. Зависимость пиковой интенсивности люминесценции от времени синтеза образцов $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ при длине волны возбуждении 980 нм.

люминесценции достигается при концентрации ионов лютеция(III) равной 2 ат. %. Также наблюдается локальный максимум при концентрации ионов лютеция(III) равной 10 ат. %. Вероятно, введение ионов лютеция(III) в матрицу NaYF_4 приводит к образованию дефектов кристаллической решетки и изменению локальной симметрии ионов вследствие различия ионных радиусов иттрия и лютеция(III) без изменения кристаллической фазы (рис. 2). Согласно теории Джадда–Оффельта и другим литературным данным [20, 21], локальная симметрия тесно связана с вероятностью излучательного перехода. Для кристаллической матрицы NaLuF_4 характерна более низкая локальная симметрия окружения люминесцирующих ионов, чем для NaYF_4 [22]. Низкая локальная симметрия соответствует большей вероятности гиперчувствительных переходов (таких как переход ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ иона Er^{3+}) для различных люминесцирующих ионов, что приводит к повышению интенсивности люминесценции этих гиперчувствительных переходов в частицах на основе NaLuF_4 [21]. Одновременно изменение локальной симметрии было подтверждено экспериментально. Энергии взаимодействия электронов с ядром ионов Yb^{3+} ($4d$) и Er^{3+} ($4d$) смещаются в сторону высоких энергий после замены ионов Y^{3+} на ион Lu^{3+} в NaLuF_4 . Поскольку степень окисления этих атомов неизменна в обеих матрицах, можно предполагать, что понижение симметрии вследствие изменения локаль-

ного окружения ионов иттербия(III) и эрбия(III) является ключевым фактором, обуславливающим увеличение интенсивности антистоксовой люминесценции при замещении иттрия на лютеций.

Исследована зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции соединений состава $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$ от продолжительности автоклавного синтеза. Она значительно увеличивается с увеличением времени синтеза (рис. 6). Так, при времени синтеза 2 ч люминесцентные свойства почти отсутствуют. При времени синтеза 3 ч образцы обладают отчетливо детектируемой люминесценцией. При увеличении времени синтеза с 12 до 24 ч интенсивность люминесценции увеличивается в 2 раза. Максимальная интенсивность антистоксовой люминесценции наблюдалась при максимальном времени синтеза 48 ч. В литературе [23] приводятся данные о том, что продолжительное нагревание реакционной смеси необходимо для полноты протекания фазового перехода из первоначально образованной кубической фазы с низкой интенсивностью антистоксовой люминесценции в гексагональную фазу, характеризующуюся значительно большей интенсивностью антистоксовой люминесценции. Однако исследование фазового состава показало, что уже после 2 ч проведения синтеза, частицы перешли в гексагональную фазу (рис. 2), но люминесцентные свойства почти не проявлялись. Также, не наблюдался и рост частиц при увеличении времени синтеза. Можно предположить, что поверхность частиц, полученных в изначальном растворе (после добавления фторида натрия, но перед помещением в автоклав), содержит значительное количество ОН-групп, образовавшихся вследствие гидролиза при добавлении гидроксида натрия в процессе синтеза. Известно, что люминесценция лантаноидов в значительной степени тушится гидроксильными группами в результате переноса энергии на высокоэнергетические колебательные моды О–Н [24–29]. По-видимому, при увеличении времени синтеза, число ОН-групп на поверхности частиц уменьшается вследствие медленного замещения на фторид-ионы, что приводит к меньшему тушению люминесценции и, как следствие, более высокой интенсивности антистоксовой люминесценции. Наличие гидроксильных групп на поверх-

ности частиц подтверждается наличием широкой полосы $3300\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния частиц, синтезированных в течение 24 ч (рис. 3).

Таким образом, установлено, что интенсивность антистоксовой люминесценции немонотонно зависит от концентрации эрбия(III) и лютеция(III). Для соединений без добавок лютеция максимальная интенсивность антистоксовой люминесценции наблюдается для образца $\text{NaY}_{0.79}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{F}_4$. Добавка 1% ионов лютеция(III) приводит к увеличению интенсивности антистоксовой люминесценции в 2 раза. Выявлено, что интенсивность антистоксовой люминесценции монотонно увеличивается при увеличении продолжительности выдерживания реакционной смеси в автоклаве при 180°C , в то время как фазовый состав и размер частиц не изменяется при продолжительности синтеза в диапазоне от 2 до 48 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве реагентов были использованы следующие соединения: хлорид иттрия (ультрасухой, 99.9%, Химкрафт), хлорид иттербия(III) (ультрасухой, 99.9%, Химкрафт), хлорид эрбия(III) (ультрасухой, 99.9%, Химкрафт), хлорид лютеция(III) (ультрасухой, 99.9%, Химкрафт), лимонная кислота (ХЧ, Невареактив), гидроксид натрия (ХЧ, Невареактив), фторид аммония (ХЧ, Невареактив), этанол (ХЧ, Невареактив).

Синтез проводили по ранее разработанной нами методике [7]. Было приготовлено по 5 мл растворов с суммарным содержанием хлоридов редкоземельных элементов 1 ммоль и лимонной кислоты 1.8 ммоль. Концентрации редкоземельных элементов брали в мольных соотношениях, соответствующих стехиометрии синтезируемых соединений. Затем к раствору редкоземельных элементов добавляли 2 мл 0.6 М. лимонной кислоты (1.2 ммоль) и 2.5 мл 3.6 М. гидроксида натрия (9 ммоль), после чего растворы перемешивали в течение 30 мин. К полученному раствору медленно приливали 8 мл раствора, содержащего 11 мМ. фторида аммония и 11 мМ. гидроксида натрия, затем растворы перемешивали в течение 60 мин. После этого реакционную смесь помещали в автоклав и выдерживали 24 ч при 180°C . Полученную после выдерживания

в автоклаве суспензию центрифугировали 5 мин при скорости вращения 4000 об/мин. Осадок отделяли декантацией, после чего к нему добавляли 3 мл этанола и с помощью ультразвуковой бани или ручную диспергировали осадок в этаноле, затем осадок центрифугировали. Полученный осадок промывали 3 раза водой и сушили в течение 24 ч при 60°C. После сушки были получены микрорекристаллические порошки белого цвета.

Морфология микрочастиц полученных образцов была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп Zeiss Merlin с приставкой энергодисперсионной спектроскопии, Oxford Instruments INCAx-act). Рентгенограммы образцов были получены с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, λ 1.54056 Å. Спектры люминесценции были измерены с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon) с применением диодного лазера накачки с длиной волны 980 нм и диаметром луча 2 мм. Мощность накачки составляла 320 мВт, если не указано иное.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70025 «Стабильность») с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Криогенный отдел», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Вычислительный центр» и «Магнитно-резонансные методы исследования».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grebenik E., Nadort A., Generalova A., Nechaev A., Sreenivasan V., Khaydukov E., Semchishen V., Popov A., Sokolov V., Akhmanov A., Zubov V., Klinov D., Panchenko V., Deyev S., Zvyagin A. // *J. Biomed. Opt.* 2013. Vol. 18. P. 076004-1. doi 10.1117/1.JBO.18.7.076004
2. Auzel F. // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 4. P. 139. doi 10.1021/cr020357g
3. Stepuk A., Mohn D., Grass R., Zehndner M., Kramer K., Pelle F., Ferrier A., Stark W. // *Dent. Mater. J.* 2012. Vol. 28. P. 304. doi 10.1016/j.dental.2011.11.018
4. Sui J., Chen Z., Liu G., Dong X., Yu W., Wang J. // *J. Lumin.* 2019. Vol. 209. P. 357. doi 10.1016/j.jlumin.2019.01.046
5. Klier D.T., Kumke M.U. // *Opt. Mater.* 2015. Vol. 90. P. 200. doi 10.1021/jp5103548
6. Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Kolomytsev A.Y., Khasbieva R.S., Kolesnikov E.Y., Lähderanta E., Kolesnikov I.E. // *Opt. Mater.* 2019. Vol. 90. P. 200. doi 10.1016/j.optamt.2019.02.035
7. Vidyakina A.A., Kolesnikov I. E., Bogachev N.A., Skripkin M.Y., Tumkin I.I., Lähderanta E., Mereshchenko A.S. // *Materials.* 2020. Vol. 13. P. 3397. doi 10.3390/ma13153397
8. Wang Z., Tao F., Yao L., Cai W., Li X. // *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 290. P. 296. doi 10.1016/j.jcrysgro.2006.01.012
9. Liang B.X., Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 2757. doi 10.1002/adfm.200600807
10. Sui Y., Tao K., Tian Q., Sun K. // *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116. P. 1732. doi 10.1021/jp208780x
11. Qian H., Zhang Y. // *Langmuir.* 2008. Vol. 24. P. 12123. doi 10.1021/la802343f
12. Ding M., Lu C., Cao L., Ni Y., Xu Z. // *Cryst. Eng. Commun.* 2013. Vol. 15. P. 8366. doi 10.1039/c3ce41427b
13. Tong L., Li X., Hua R., Li X., Zheng H., Sun J., Zhang J., Cheng L., Chen B. // *J. Lumin.* 2015. Vol. 167. P. 386. doi 10.1016/j.jlumin.2015.07.017
14. Yu S., Gao X., Jing H., Zhao J., Su H. // *Cryst. Eng. Commun.* 2013. Vol. 15. P. 10100. doi 10.1039/c3ce41857j
15. Szeftczyk B., Roszaka R., Roszaka S. // *RCS Adv.* 2014. Vol. 4. P. 22526. doi 10.1039/C4RA00211C
16. Shannon R.D. // *Acta Crystallogr. (A).* 1976. Vol. 32. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
17. Kumke M.U., Klier D.T. // *J. Mater. Chem. (C).* 2015. Vol. 3. P. 11228. doi 10.1039/C5TC02218E
18. Lage M.M., Matinaga F.M. // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 053510. doi 10.1063/1.2177380
19. Shi F., Zhao Y. // *J. Mater. Chem.* 2014. Vol. 2. P. 2198. doi 10.1039/c3tc32303j
20. Ofelt G.S. // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 37. P. 511. doi 10.1063/1.1701366
21. Judd B.R. // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 127. P. 750. doi 10.1103/PhysRev.127.750

22. Ju Q., Liu Y., Li R., Liu L., Luo W., Chen X. // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 2309. doi 10.1021/jp809233p
23. Li D., Shao Q., Dong Y., Jiang J. // *J. Rare Earths.* 2014. Vol. 32. N 11. P. 1032. doi 10.1016/S1002-0721(14)60179-4
24. Beeby A., Clarkson I.M., Dickins R.S., Faulkner S., Parker D., Royle L., De Sousa A.S., Williams J.A.G., Woods M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1999. Vol. 2. P. 493. doi 10.1039/a808692c
25. Kropp J.L., Windsor M.W. // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 1599. doi 10.1063/1.1696166
26. Tanaka F., Kawasaki Y., Yamashita S. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1988. Vol. 84. P. 1083. doi 10.1039/F19888401083
27. Jezowska-Trzebiatowska B., Legendziewicz J., Stręk W. // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. Vol. 95. P. 157. doi 10.1016/S0020-1693(00)94557-2
28. Horrocks W.D., Sudnick D.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101. P. 334. doi 10.1021/ja00496a010
29. Gorbunov A.O., Lindqvist-Reis P., Mereshchenko A.S., Skripkin M.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 240. P. 25. doi 10.1016/j.molliq.2017.04.136

Microcrystalline Anti-Stokes Luminophores NaYF₄ Doped with Ytterbium, Erbium, and Lutetium Ions

A. A. Vidyakina^{a,b}, D. A. Zheglov^b, A. V. Oleinik^{a,c}, O. V. Freinkman^{a,d}, I. E. Kolesnikov^a, N. A. Bogachev^{a,b}, M. Yu. Skripkin^{a,b}, and A. S. Mereshchenko^{a,b,*}

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

^b Sirius University of Science and Technology, Sochi, 354340 Russia

^c D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, 125047 Russia

^d ITMO University, St. Petersburg, 199034 Russia

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

Received February 3, 2021; revised April 13, 2021; accepted April 15, 2021

Microcrystalline anti-stokes phosphors NaY_{1-x-y-z}Yb_xEr_yLu_zF₄ were obtained for the first time by hydrothermal synthesis. These compounds crystallize in a hexagonal phase, structural type β-NaYF₄. It was found that the addition of a non-luminescent lutetium(III) ions results in up-conversion luminescence enhancement in more than 2 times upon 980 nm excitation.

Keywords: up-conversion luminescence, rare earth elements, erbium, ytterbium, lutetium, microparticles