

Новые апконверсионные объемные и нанолюминофоры на основе $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$

© М.Г. Зуев¹, А.А. Васин¹, В.Г. Ильвес², С.Ю. Соковнин^{2,3}

¹ Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

² Институт электрофизики Уральского отделения РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

e-mail: zuev@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 14.10.2022 г.

В окончательной редакции 07.11.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Синтезированы поликристаллические фосфоры состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = 0.005-0.5$, $y = 0.2, 0.3$). Методом испарения импульсным электронным пучком в вакууме образца $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ получен нанофосфор в аморфном состоянии с размером частиц ~ 10.6 нм. Обнаружена модификация спектров комбинационного рассеяния (КР) при уменьшении частиц образцов от объемного до наноразмерного состояния. Изучены спектры фотолюминесценции объемных образцов и нанофосфоров. При ультрафиолетовом (УФ) возбуждении объемных образцов интенсивность синего свечения в области $x = 0.005-0.02$ возрастает с ростом x . Изучены спектры апконверсионной фотолюминесценции (АКФЛ) объемных фосфоров и нанообразца на основе $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. В области мощности накачки фосфоров 70.8 мВт излучением лазера с $\lambda = 980$ нм существует пороговая населенность уровня 3F_3 иона Tm^{3+} . При мощности выше 70.8 мВт происходит резкое увеличение интенсивности свечения микро- и нанофосфора. Для перехода $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ отсутствует пороговая мощность накачки. Это указывает на однофотонный процесс накачки при передаче энергии $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$.

Ключевые слова: фотолюминесценция, ионы Tm^{3+} , Yb^{3+} , спектры КР.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55721.55-22

Введение

Поиск новых люминофоров для применения в различных областях техники и медицины имеет большое научное и практическое значение. В частности, синтез и изучение характеристик апконверсионных люминофоров привлекает внимание и широко обсуждается исследователями [1]. Апконверсионные люминофоры находят применение в дисплеях, в биоимиджинге благодаря тому, что свет инфракрасного (ИК) диапазона не воздействует на биоткани [2]. Применяются они и в других областях [3]. Силикатные люминофоры, содержащие ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), известны как эффективные соединения с высокоинтенсивным свечением в видимом диапазоне спектра, перспективные, например, для конструирования LED-устройств. Например, силикаты со структурой апатита известны как эффективные матрицы для активации их РЗЭ-ионами. Из-за высокой интенсивности люминесценции и химической стабильности до 1000°C эти материалы могут быть использованы в качестве активных лазерных сред и люминофоров [4–7]. Уменьшение частиц люминофоров от микро- до наноразмера приводит к появлению спектрально-люминесцентных характеристик, отличающихся от таковых для объемных образцов. В ряде работ показано, что

интенсивность свечения ионов РЗЭ выше в аморфных нанолюминофорах, чем в объемных образцах [8,9]. Нанолюминофоры дают возможность конструировать новые фосфоры, а также многофункциональные устройства, например, для люминесцентной визуализации измерений термодинамических, механических и других параметров в различных системах [10].

Наночастицы получают различными методами. Известны диспергационные, конденсационные, газо-, жидко-, твердофазные и другие методы. Нанолюминофоры часто синтезируют с помощью золь-гель процессов, получают структуры вида ядро-оболочка [3]. В монографии [11] детально описан новый метод получения оксидных наночастиц, основанный на процессе испарения-конденсации с использованием импульсного электронного пучка (ИЭП). Образцы получают испарением керамических мишеней в вакууме с помощью ИЭП. Метод позволяет получить химически чистые образцы. Применяемый электронный пучок позволяет восстанавливать некоторые ионы активаторов в матрице люминофоров и тем самым изменять спектральные характеристики образцов.

В качестве примера можно указать работу [12], в которой методом ИЭП получены новые нанолю-

минофоры путем испарения электронным пучком в вакууме или атмосфере аргона германатов состава $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$. Обнаружено восстановление ионов $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ в электронном пучке.

Представляет интерес изучить зависимость характеристик апконверсионной фотолюминесценции (АКФЛ) объемных и нанолуминофоров от способа их получения, изучить влияние перехода от объемных к наноразмерным люминофорам на спектральный состав АКФЛ. В частности, актуально исследование зависимости процессов переноса энергии от мощности накачки образцов лазерным излучением. Представляет интерес определить тип процессов переноса энергии для относительно малых значений мощности накачки.

Задачи исследования: синтезировать поликристаллические силикаты состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$, методом ИЭП получить нанолуминофоры на основе объемных образцов, проанализировать спектры комбинационного рассеяния (КР) микро- и нанообразцов, определить некоторые спектрально-люминесцентные характеристики фосфоров, изучить зависимости логарифма интенсивности I АКФЛ образцов от логарифма мощности P накачки лазером с мощностью менее 220 mW и длиной волны 980 nm.

Цели настоящего исследования: разработать способы синтеза новых оксидных силикатных объемных и нанолуминофоров, содержащих ионы тулия и иттербия, и определить спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных образцов; рассмотреть процессы АКФЛ фосфоров при переходе от микро- к наноразмерным фосфорам, полученным методом ИЭП.

Разработанные новые методы получения фосфоров и результаты исследования их спектрально-люминесцентных характеристик позволят наметить пути создания новых оксидных оптических материалов.

Материалы и методы

Поликристаллические образцы состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = 0.005-0.5$, $y = 0.2, 0.3$) получены золь-гель методом синтеза по методике, аналогичной описанной в работах [13–15]. Выбор концентраций ионов Yb и Tm обусловлен достижением наибольшей интенсивности АКФЛ, возбуждаемой в ближнем ИК диапазоне [16]. Исходные компоненты Y_2O_3 , SrCO_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 были растворены в азотной кислоте. Оксид SiO_2 был перетерт с лимонной кислотой. К полученному гелю был прилит раствор нитратов, затем добавлен раствор лимонной кислоты в этиловом спирте. Образовавшийся белый осадок был прокален при температуре 1400°C в течение 30 h.

Полноту синтеза проверяли рентгенофазовым анализом (РФА) с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Сканирование осуществляли при комнатной температуре. Дифрактограммы

полученных образцов, записанные в интервале углов $2\theta = 5-70^\circ$, были обработаны методом Ритвелда.

Спектры АКФЛ записаны на спектрометре МДР-204 (дейтериевая лампа, лазерный модуль KLM-N980-200-5, ФЭУ R928 фирмы Hamamatsu). Спектры стоксовой фотолюминесценции и возбуждения записаны в режиме накопления на спектрофлуориметре Edinburg Instruments FS5, оборудованном безозоновой Хе-лампой мощностью 450 W и фотоэлектронным умножителем Hamamatsu R928P для измерения в интервале длин волн 200–900 nm. Спектральное разрешение ± 0.5 nm. Спектры КР записаны на конфокальном рамановском микроскопе Renishaw inVia Qontor с использованием лазера ($\lambda = 785$ nm) с установленной мощностью 3 mW и разрешением 0.3 cm^{-1} .

Нанопорошки (НП) получали испарением керамических мишеней в виде таблеток, спрессованных из порошков поликристаллических образцов. Диаметр таблеток 20 mm, толщина — 16.5 mm. Таблетки перед испарением были прокалены при температуре 1200°C в течение 40 h. Испарение проводили в вакууме с помощью ИЭП на установке НАНОБИМ-2 [11]. Энергия электронов составляла 40 keV, энергия импульса электронного пучка 1.8 J, частота импульсов 20–50 Hz. Время испарения мишени — 40 min. Нанопорошки осаждали на неохлаждаемые стеклянные подложки, размещенные вокруг мишени. Удельную поверхность порошков ($S_{\text{уд}}$) определяли методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (ВЕТ)¹³ [17] на установке Micromeritics TriStar3000. Микроскопический анализ НП проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOLJEM 2100.

Результаты и обсуждение

Объемные образцы

На рис. 1, *a* представлена характерная дифрактограмма синтезированного твердого раствора. Установлено, что при кристаллизации указанные составы образуют фазу типа апатита (пр. гр. $P6_3/m$). Для индентификации рефлексов на дифрактограммах были использованы данные картотеки ICDD: кристаллы $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (карточка 00-029-1300) и $\text{Y}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (карточка 00-030-1457).

Структура представленных соединений (рис. 1, *b*) характеризуется наличием двух неэквивалентных катионных позиций. Позиции M(1) (6*h*), которые занимают ионы Sr^{2+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} , расположены внутри полиэдров M(1) O₇. На рис. 1, *b* полиэдры M(1) O₇ представлены в виде голубых дисфеноидов. Позиции M(2) (4*f*) расположены внутри полиэдров M(2) O₉ (изображены желтым цветом).

Ионы O(1), O(2) и O(3), находящиеся в позициях 6*h*, вместе с ионом Si^{4+} образуют тетраэдрические анионные группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (на рис. 1, *b* изображены зеленым цветом). Ионы O(4) расположены в каналах 2*a* и образуют связи M(1)–O(4). Результаты расчета кристалло-

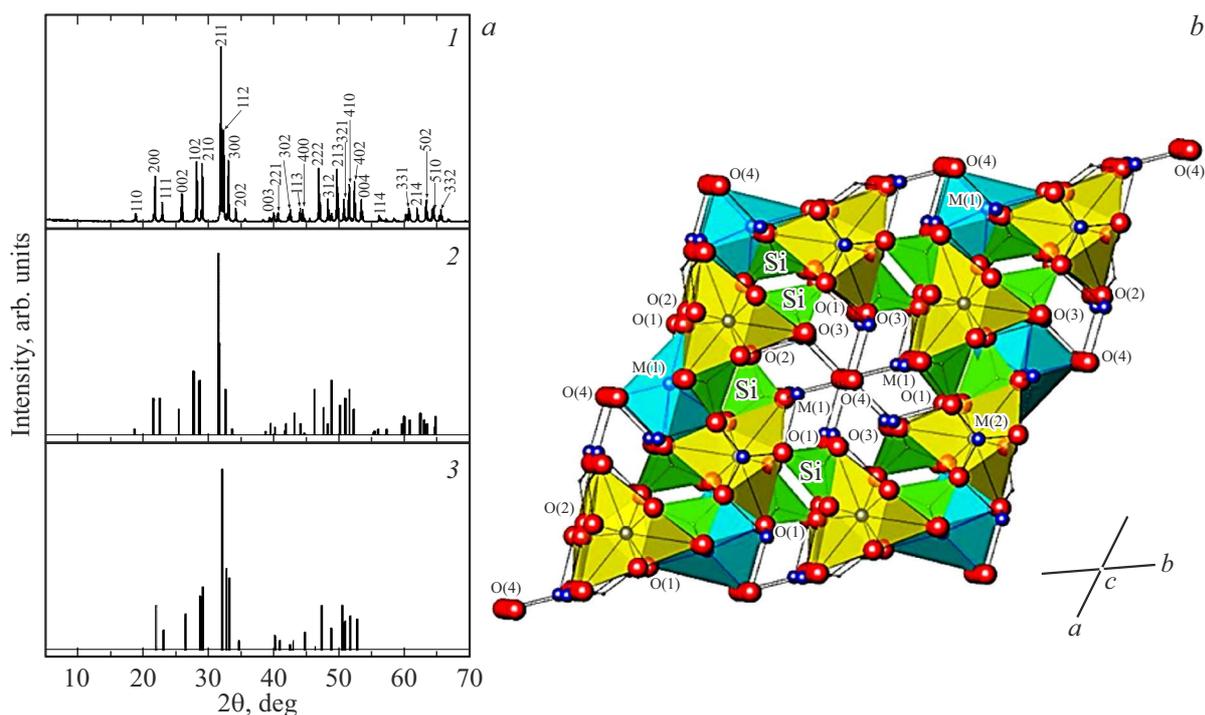


Рис. 1. (а) Дифрактограммы: $Sr_2Y_{7.695}Yb_{0.3}Tm_{0.005}(SiO_4)_6O_2$ (1), $Sr_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$ (2), $Y_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ (3). (b) Структура твердых растворов $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_x(SiO_4)_6O_2$.

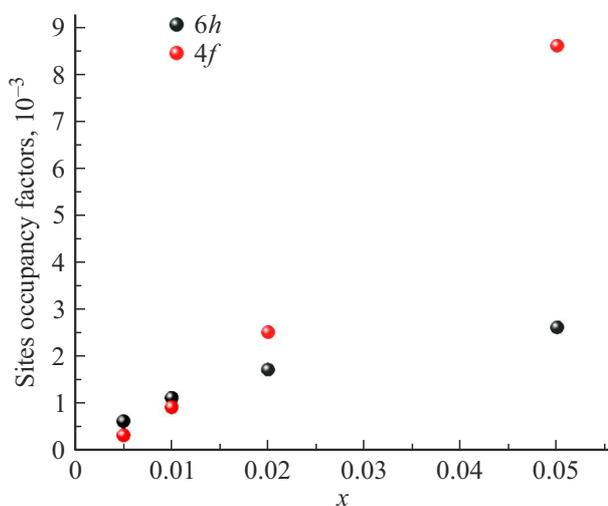
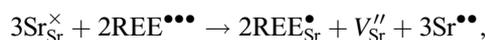


Рис. 2. Зависимость заселенности катионных позиций ионами Tm^{3+} в образцах $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_x(SiO_4)_6O_2$.

процесс замещения ионов Y^{3+} на ионы Eu^{3+} в твердых растворах $Sr_2Y_{8-x}Eu_x(SiO_4)_6O_2$ и также было отмечено неравномерное заполнение катионных позиций, при котором $4f$ — каналы начинали заполняться европием при $x > 0.02$. Эффективные ионные радиусы $r_{Sr^{2+}} = 1.21 \text{ \AA}$ (координационное число КЧ=7), $r_{Sr^{2+}} = 1.31 \text{ \AA}$ (КЧ=9), $r_{Y^{3+}} = 0.96 \text{ \AA}$ (КЧ=7), $r_{Y^{3+}} = 1.08 \text{ \AA}$ (КЧ=9), $r_{Tm^{3+}} = 0.93 \text{ \AA}$ (КЧ=7), $r_{Tm^{3+}} = 1.05 \text{ \AA}$ (КЧ=9), $r_{Yb^{3+}} = 0.93 \text{ \AA}$ (КЧ=7), $r_{Yb^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$ (КЧ=9) [19]. Так как ионные радиусы Yb^{3+} и Tm^{3+} ближе к ионному радиусу Y^{3+} , то вначале заполняется та позиция, для которой соотношение содержания ионов Y^{3+}/Sr^{2+} больше, т.е. $6h$. Увеличение содержания Yb^{3+} и Tm^{3+} в позициях $4f$ приводит к росту катионных вакансий для образцов с $x = 0.02$ и $x = 0.05$. Предполагаемый механизм образования таких вакансий:



где $REE = Yb^{3+}, Tm^{3+}$.

химических параметров представлены в таблице. Здесь указаны также значения факторов недоверности — экспериментального $R_{exp}(\%)$ и профильного $R_p(\%)$ — и критерия качества уточнения структуры χ^2 .

На рис. 2 изображена зависимость заселенности катионных позиций ионами Tm^{3+} в образцах $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_x(SiO_4)_6O_2$. Из рис. 2 видно, что при увеличении концентрации x растет заполнение позиций $M(2)$ ионами тулия. В работе [18] рассматривался

Стоксова люминесценция образцов $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_x(SiO_4)_6O_2$

Фотолюминесценцию возбуждали излучением с $\lambda_{ex} = 358 \text{ nm}$, соответствующей переходу $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ (рис. 3, а). В области 430–700 nm зарегистрирована серия узких линий (рис. 3, b), соответствующих $f-f$ -переходам иона Tm^{3+} . Наиболее интенсивной является линия с пиком 458 nm, отвечающая переходу

Кристаллохимические параметры образцов $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x(\text{SiO}_4)$

Параметры	Образцы					
	$x = 0.005, y = 0.2$	$x = 0.005, y = 0.3$	$x = 0.01, y = 0.2$	$x = 0.01, y = 0.3$	$x = 0.02, y = 0.3$	$x = 0.05, y = 0.3$
$a, \text{Å}$	9.3625	9.3926	9.3672	9.3998	9.3940	9.4009
$c, \text{Å}$	6.8571	6.8646	6.8666	6.8620	6.8581	6.8898
a/c	1.3654	1.3683	1.3642	1.3698	1.3698	1.3645
$V, \text{Å}^3$	520.544	524.470	521.789	525.075	524.129	527.326
$R_{\text{exp}}, \%$	16.25	13.55	14.32	13.05	12.91	12.58
$R_p, \%$	15.2	14.2	14.3	15.1	13.3	14.7
χ^2	1.47	1.79	1.65	2.26	1.73	2.25

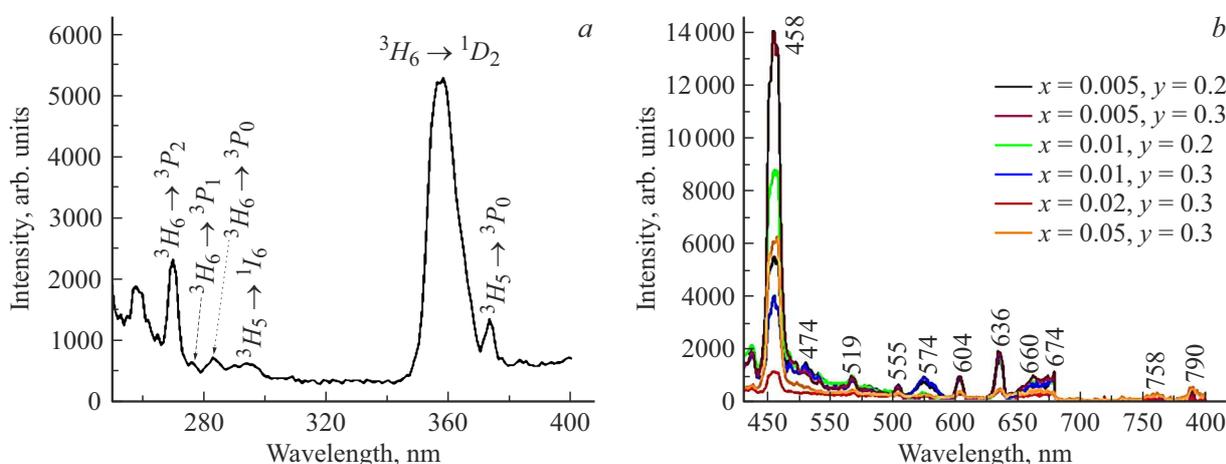


Рис. 3. (а) Спектр возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 458 \text{ nm}$) образца $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.65}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.05}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. (б) Спектры фотолюминесценции образцов $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

$^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ [20]. Для образцов с $x = 0.005$ и 0.01 также проявляется серия интенсивных линий в красной области, соответствующих переходам $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (636 nm), $^3F_2 \rightarrow ^3H_6$ (660 nm), $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (674 nm) [21]. Также в зеленой области расположена линия с пиком 519 nm, соответствующая переходу $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ [20]. Также регистрируется переход $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (474 nm). Для соединений с $x = 0.02$ и $x = 0.05$ в ближней ИК области присутствуют две интенсивные линии 758 и 790 nm, соответствующие переходам $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$ и $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ [22,23], причем для образцов с меньшей концентрацией тулия интенсивность данных линий ниже. Но для образца с $x = 0.05$ интенсивность линий в области 500–700 nm ниже, чем в образцах с более низким содержанием Tm^{3+} . Кроме того, в образцах с $x = 0.005$ и $x = 0.01$ присутствуют линии, отвечающие переходам из более высоких возбужденных состояний, чем 1D_2 , в частности, $^3P_2 \rightarrow ^1G_4$ (604 nm), $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (555 nm). Данная особенность образцов может быть объяснена высокой заселенностью уровней 3F_4 , 3H_5 и 3H_4 . Так как при

малой концентрации Tm^{3+} интенсивность мультиполь-мультипольного взаимодействия оказывается низкой, вероятность переходов $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ увеличивается, что приводит к увеличению интенсивности соответствующих линий. Кроме того, растет вероятность взаимодействия между $4f^{12}$ -оболочкой иона Tm^{3+} и фононами колебаний матрицы. Так, широкая линия с пиком 574 nm может быть описана через релаксацию метастабильного состояния ($^1D_2 + \hbar\omega_{\text{host}}$) в состояние 3H_4 . Интенсивность линии, соответствующей переходу $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, растет в диапазоне концентраций ионов тулия от 0.005 до 0.02. Таким образом, возбуждающее излучение поглощается ионами тулия не только в состоянии 3H_6 , но и в состояниях, находящихся на более высоких энергетических уровнях. При этом интенсивность эмиссии при релаксации электронов с состояний 3F_4 , 3H_5 , 3H_4 в основное состояние для образцов с меньшим содержанием Tm^{3+} оказывается ниже.

Максимальная интегральная интенсивность люминесценции твердых растворов $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

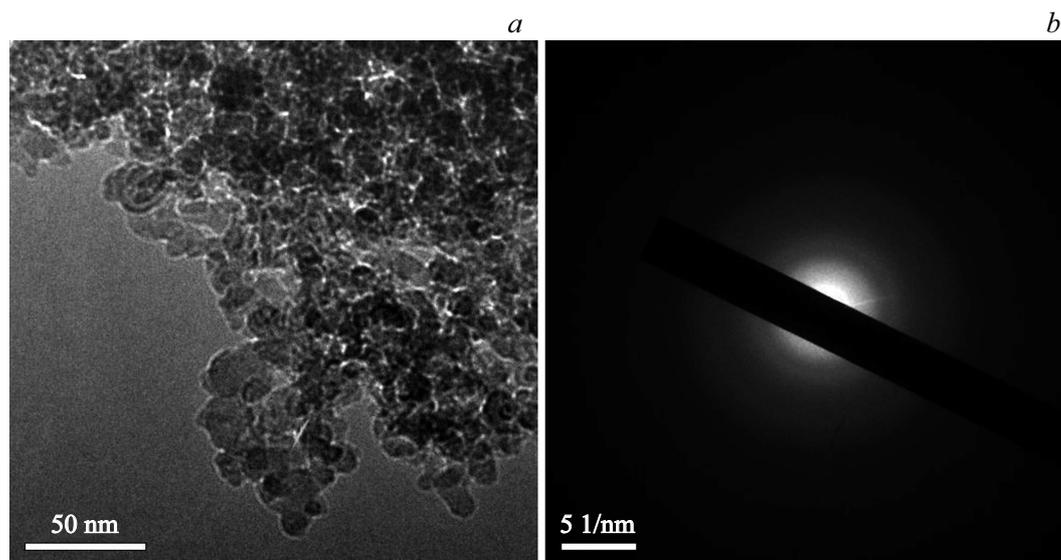


Рис. 4. (a) ТЕМ HR снимок и (b) электронограмма НП на основе $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

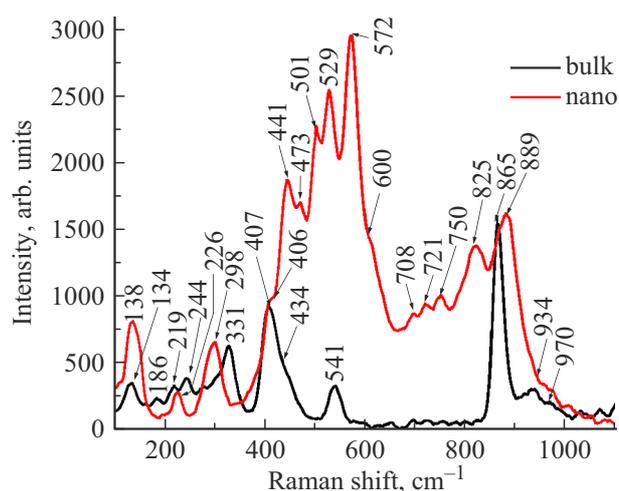


Рис. 5. Спектры объемного образца и нанопорошка соединения $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

отмечается для состава с $x = 0.02$ и 0.3 , т.е. для состава с практически равным содержанием ионов Tm^{3+} в двух катионных позициях.

Наноразмерные образцы

Для получения нанобразца выбран образец $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ с наибольшей интенсивностью свечения ионов Tm^{3+} . На рис. 4, а показаны частицы полученного нанобразца. На электронограмме НП (рис. 4, б) видны сильно размытые диффузные кольца, которые указывают на аморфный характер образца. Значение ВЕТ поверхности нанопорошка $S_{\text{уд}} = 118.7768 \text{ m}^2/\text{g}$. Следовательно, средний размер частиц составляет $\sim 10.6 \text{ nm}$.

На рис. 5 представлены спектры КР объемного и наноразмерного люминофоров состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Отличие нанобразца от объемного заключается в том, что помимо частот колебаний изолированных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ в спектре присутствуют частоты, соответствующие колебаниям групп $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, в которых тетраэдры объединены через „мостиковые“ ионы O^{2-} . В области $440-600 \text{ cm}^{-1}$ идентифицируются колебания, соответствующие кольцевым структурам, а в области $600-770 \text{ cm}^{-1}$ — цепочечным [22] структурам. Наличие данных линий свидетельствует о полимеризации кремнийкислородных групп при образовании наноморфного состояния. Это явление можно объяснить особенностями способа получения НП: разрыв связей $\text{Si}-\text{O}$ при испарении объемного образца электронным пучком сопровождается образованием дефектных тетраэдров $[\text{SiE}'\text{O}_3\text{V}_\text{O}^\bullet]$ и линейных радикалов $\text{SiE}''\text{O}_2\text{V}_\text{O}^\bullet$, где E' и E'' — одно- и двухэлектронные центры на кремнии. При конденсации на подложке рост зерен сопровождается взаимодействием дефектов SiO_4 с образованием цепочечных и кольцевых кластеров. Сдвиг частоты симметричных валентных колебаний в высокочастотную область (889 cm^{-1}) свидетельствует о сокращении длины связи $\text{Si}-\text{O}$.

Рассмотрим спектры АКФЛ объемных образцов и нанобразцов (рис. 6). Спектры АКФЛ записаны при возбуждении ИК излучением лазера ($\lambda = 980 \text{ nm}$) при различной мощности P излучения лазера.

Для нанобразца при уменьшении мощности накачки от 220 до 177 mW полуширина линий перехода ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ значительно уменьшается (рис. 6, б). Это, вероятно, обусловлено различием населенностей соответствующих уровней для объемных и нанобразцов.

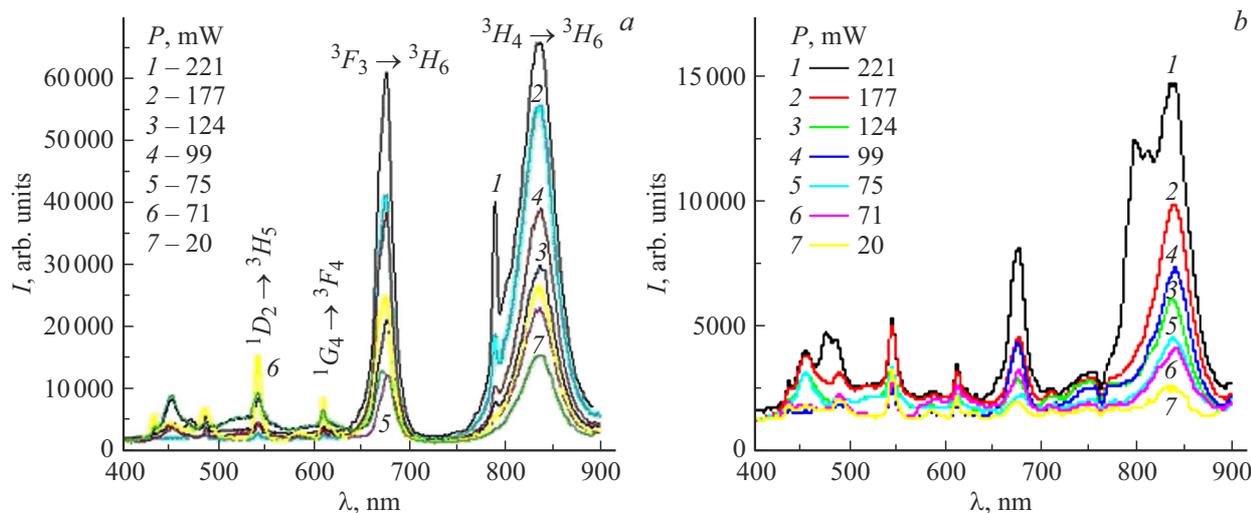


Рис. 6. Спектры АКФЛ объемных образцов (а) и нанобразцов (b).

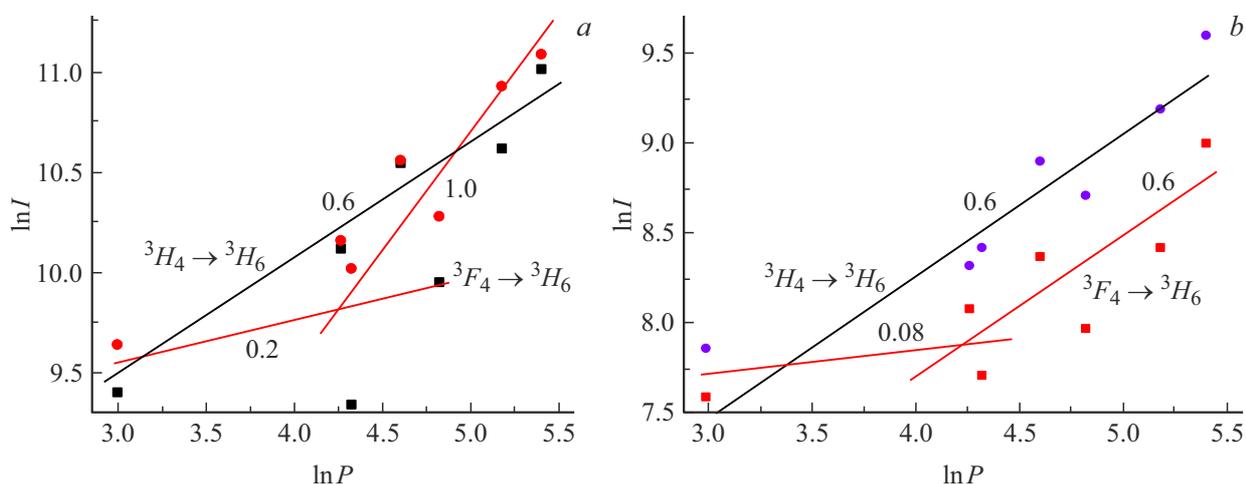


Рис. 7. Зависимости интенсивности АКФЛ от мощности накачки для переходов ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (черные и фиолетовые точки) и ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$ (красные точки) объемных (а) и нанолуминофоров (b).

На рис. 7 приведены зависимости логарифма интенсивности АКФЛ от логарифма мощности накачки для некоторых переходов иона Tm^{3+} .

Линии на графиках проведены с учетом погрешности 2.5% для каждого значения $\ln I$. Наблюдается характерное значение пороговой мощности для перехода ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$ при $P \sim 70.8 \text{ mW}$. В интервале мощности 20–70.8 mW наклон линии зависимости близок к 0.2 (рис. 7, а), вероятно, из-за малого влияния мощности накачки на населенность уровня 3F_3 . При мощности выше 70.8 mW происходит резкое увеличение интенсивности АКФЛ. Наклон становится близок к 1. Это означает, что АКФЛ красного излучения является двухфотонным процессом [24], который происходит по следующей схеме. Первый фотон из состояния ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} возбуждает состояние 3H_4 иона Tm^{3+} , второй фотон возбуждает состояние 3H_5 иона Tm^{3+} с последующей релаксацией в состояние 3F_4 . Затем происходит возбуж-

дение состояния 3F_3 . Для перехода ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ наклон близок к 0.6 и отсутствует пороговая мощность накачки. Это указывает на однофотонный процесс накачки при передаче энергии $Yb-Tm$, в котором фотон из состояния ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} возбуждает состояние 3H_4 иона Tm^{3+} с дальнейшей релаксацией в состояние 3H_6 . Для нанобразца наблюдается такая же пороговая мощность накачки, как и для объемного образца (рис. 7, b).

Механизмы стоксовой люминесценции и апконверсии для образцов $Sr_2Y_{8-x}Yb_yTm_x(SiO_4)_6O_2$ представлены на рис. 8 (волнистые стрелки обозначают безызлучательные переходы).

Заключение

Разработан способ получения новых нанолуминофоров путем испарения электронным пучком

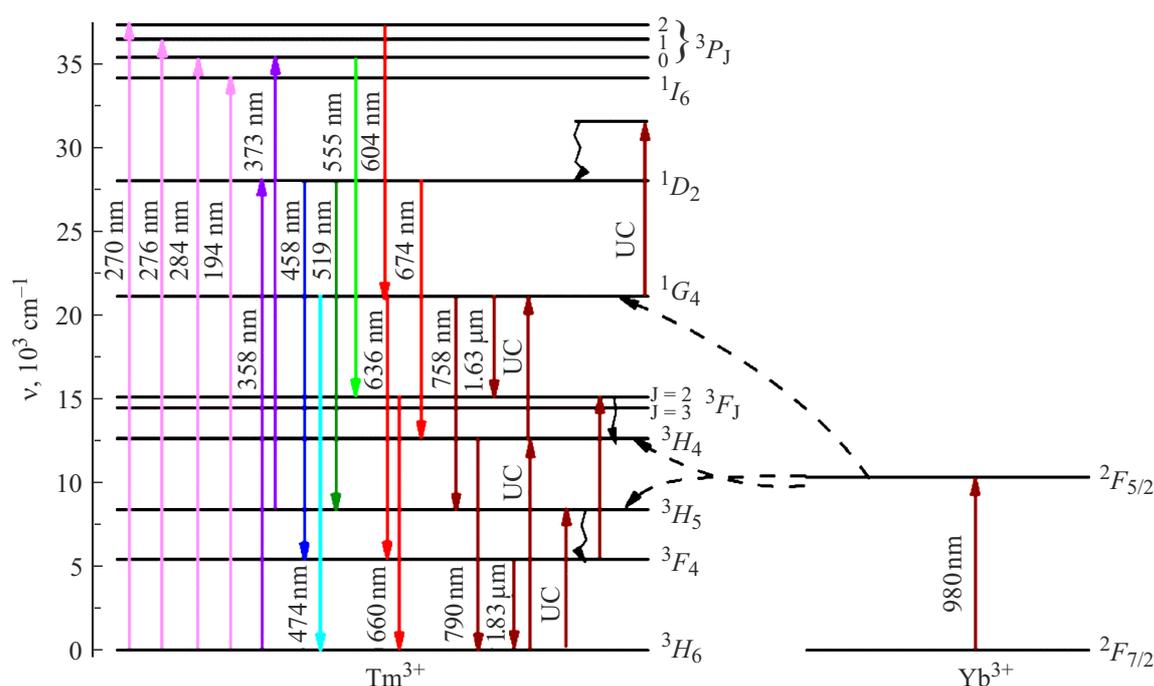


Рис. 8. Механизмы люминесценции при УФ возбуждении и АКФЛ для образцов $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

в вакууме поликристаллических образцов состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = 0.005-0.5$, $y = 0.2, 0.3$). Обнаружена модификация спектров КР при уменьшении частиц образцов от объемного до наноразмерного состояния. Установлено, что при получении наночастиц через испарение объемных образцов происходит полимеризация тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. При УФ возбуждении объемных образцов интенсивность синего свечения в области $x = 0.005-0.02$ возрастает с ростом x . Изучены спектры АКФЛ объемных фосфоров и нанобразца на основе $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. В области мощности накачки фосфоров 70.8 мВт излучением лазера с $\lambda = 980$ нм существует пороговая населенность уровня 3F_3 иона Tm^{3+} . При мощности выше 70.8 мВт происходит резкое увеличение интенсивности свечения микро- и нанопосфора. Для перехода $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ отсутствует пороговая мощность накачки. По сравнению с используемым в биоприложениях известным апконверсионным нанолуминофором состава NaLuF_4 : 24% Gd, 20% Yb, 2% Tm [25] в предлагаемых люминофорах квантовый выход увеличивается в ~ 3 раза.

Выводы

Получены новые апконверсионные объемные люминофоры состава $\text{Sr}_2\text{Y}_{8-x-y}\text{Yb}_y\text{Tm}_x\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ($x = 0.005-0.5$, $y = 0.2, 0.3$) и нанолуминофор на основе образца $\text{Sr}_2\text{Y}_{7.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Tm}_{0.005}\text{Si}_6\text{O}_{26}$. Для перехода $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ иона Tm^{3+} обнаружена пороговая мощность накачки 70.8 мВт, обусловленная резким изменением населенности уровня 3F_3 . При мощности выше этого значения

происходит двухфотонный процесс передачи энергии Yb–Tm. В то же время для перехода $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ наблюдается непрерывное изменение населенности уровня 3H_4 , говорящее об однофотонном процессе передаче энергии Yb–Tm.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Института химии твердого тела Уральского отделения РАН и планами научно-исследовательских разработок и частично поддержана Российским научным фондом, грант № 22-19-00239.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2017). V. 2.
- [2] B.J. Park, A-R. Hong, S. Park, K.-U. Kyung, K. Lee, H.S.Jang. *Sci. Rep.*, 745659 (2017). DOI: 10.1038/srep45659
- [3] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu. *Nature Materials*, **10**, 968 (2011). DOI: 10.1038/nmat3149
- [4] N.M. Khaidukov, M. Kirm, E. Feldbach, H. Magi, V. Nagirnyi, E. Toldsepp, S. Vielhauer, T. Jüstel, T. Jansen, V.N. Makhov. *J. Lumin.*, **191**, 51 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.01.033

- [5] T. Jansen, T. Jüstel, M. Kirm, H. Magi, V. Nagirnyi, E. Toldsepp, S. Vielhauer, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov. *J. Lumin.*, **186**, 205 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.02.004
- [6] A.A. Vasin, M.G. Zuev, I.D. Popov, I.V. Baklanova, D.G. Kellerman, E.V. Zabolotskaya, Ju.G. Zajnulin, N.I. Kadyrova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **94**, 2467 (2020). DOI: 10.1134/S0036024420120316
- [7] A.A. Vasin, M.G. Zuev, E.V. Zabolotskaya, I.V. Baklanova, L.A. Akashev, R.F. Sammigulina. *J. Lumin.*, **169**, 26 (2015). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.019
- [8] M.G. Zuev, S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, I.V. Baklanova, A.A. Vasin. *J. Sol. State Chem.*, **218**, 164 (2014). DOI: 10.1016/j.jssc.2014.06.034
- [9] M.G. Zuev, V.G. Il'ves, S.Yu. Sokovnin, A.A. Vasin. *Results in Optics*, **5**, 100189 (2021). DOI: 10.1016/j.rio.2021.100189
- [10] C.C. Lin, R.-S. Liu. *Introduction to the Basic Properties of Luminescent Materials (in Phosphors, Up Conversion Nano Particles, QuantumDots and Their Applications)* (Springer, Berlin-Heidelberg, 2017). V. 1. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52771-9>
- [11] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves, M.G. Zuev. *Engineering of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials* (Elsevier, Amsterdam, 2016). V. 2. Ch. 2.
- [12] M.G. Zuev, V.G. Il'ves, S.Yu. Sokovnin, A.A. Vasin, I.V. Baklanova. *Phys. Sol. St.*, **61** (5), 925 (2019). DOI: 10.1007/s11172-020-2854-z
- [13] H. Gong, D.-Y. Tang, H. Huang, M.-D. Han, T. Sun, J. Zhang, X. Qin, J. Ma. *J. Crystal Growth*, **362** (1), 52 (2013). DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2011.12.087
- [14] D. Kioupis, G. Kakali. *Ceram. Int.*, **42**, 9640 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.050
- [15] V.A. Pustovarov, A.A. Vasin, M.G. Zuev. *Opt. Mat.*, **15**, 100186 (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.100186
- [16] C. Alarcón-Fernández, C. Zaldo, C. Cascales. *J. All. Comp.*, **913**, 165180 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165180
- [17] С. Брунауэр. *Адсорбция газов и паров. Физическая адсорбция.* (ГИИЛ, М., 1948). Т. 1.
- [18] M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin. *J. Sol. St. Chem.*, **184**, 52 (2011). DOI: 10.1016/j.jssc.2010.10.014
- [19] R.D. Shannon. *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [20] A. Jusza, L. Lipińska, M. Baran, P. Polis, A. Olszyna, R. Piramidowicz. *Opt. Mat.*, **971**, 09365 (2019). DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109365
- [21] K. Janani, S. Ramasubramanian, P. Thiyagarajan. *Materials Today: Proceedings*, **33** (5), 2082 (2020). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.091
- [22] L. Xu, C. Xu. *Ceram. Int.*, **46**, 19425 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.287
- [23] J. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, S. An. *J. All. Comp.*, **860**, 158473 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158473
- [24] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Hehlen. *Phys. Rev. B*, **61**, 3337 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.61.3337
- [25] W. Feng, X. Zhu, F. Li. *NPG Asia Materials*, **5** (e75), 63 (2013). DOI: 10.1038/am.2013.63