

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук

На правах рукописи

Ясыркина Дарья Семеновна

**Разработка методов синтеза
нанодисперсного люминофора $\text{NaYF}_4:\text{Yb:Er}$
для биомедицинских исследований.**

05.27.06 - технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.х.н., с.н.с. Кузнецов С.В.

Москва – 2014

Оглавление

Введение.....	5
1. Аналитический обзор литературы.....	10
1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных и редкоземельных элементов	10
1.1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных металлов	10
1.1.2. Физико-химические свойства фторидов.....	12
редкоземельных элементов	12
1.2. Методы синтеза нанопорошков фторидов.....	20
1.2.1. Физические методы получения нанопорошков	20
1.2.2. Химические методы получения нанопорошков фторидов.....	22
1.3. Ап-конверсионные люминофоры видимого диапазона света	28
1.3.1. Механизм ап-конверсии	29
1.3.2. Области применения ап-конверсионных люминофоров	33
2. Методики характеристики и синтеза нанопорошков	40
2.1. Рентгенофазовый анализ.....	40
2.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	41
2.3. Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (EDAX)	41
2.4. Методика регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции и расчета энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции порошков	42
2.5. Методика регистрации синглетного кислорода и его фотодинамической активности.....	44

2.6.	Исходные материалы	45
2.7.	Методика синтеза	46
3.	Результаты синтеза нанопорошков фторидов на основе NaYF_4 и их физико-химическая характеристика	52
3.1.	Получение и характеристика порошков на основе матрицы NaYF_4	52
3.1.1.	Синтез исходных матриц NaYF_4	52
3.1.2.	Исследование влияния концентраций исходных веществ на параметры решетки (состав) образцов.....	57
3.1.3.	Синтез порошков NaYF_4 при легировании Yb - Er, Yb - Ho, Yb - Tm	66
3.2.	Получение и исследование порошков на основе матрицы NaYF_4 методом осаждения из водных растворов в присутствии полиэтиленимина или лимонной кислоты.....	71
3.2.1.	Методика синтеза порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ при использовании полиэтиленимина	71
3.2.2.	«Быстрый синтез» порошков номинального состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ с использованием полиэтиленимина.....	76
3.2.3.	Синтез порошков с использованием полиэтиленимина при различных соотношениях $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3$	80
3.2.4.	Исследование влияния pH реакционной смеси в присутствии полиэтиленимина на фазовый состав образцов	82
3.2.5.	Исследование методики синтеза порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ в присутствии лимонной кислоты.....	92
3.3.	Люминесцентный анализ образцов $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$ при варьировании концентраций РЗЭ.....	104

3.4. Люминесцентный анализ образцов состава $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$, полученных при использовании лимонной кислоты.	115
3.5. Регистрация синглетного кислорода и его фотодинамической активности на образце $\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4$ с конъюгированным фталоцианином алюминия и полиэтиленимином	116
4. Обсуждение результатов	119
Выводы	123
Список литературы	126

Введение.

Развитие современного материаловедения, проходя по пути интеграции химии, физики и биологии, приводит к созданию широкого диапазона новых материалов. В последние годы к неорганическим фторидам проявляется значительный интерес, обусловленный их уникальными физико-химическими свойствами [1]. Порошки фторидов, могут быть использованы в ядерной энергетике [2], как материалы для лазерной нанокерамики [3, 4], катализаторов [5, 6], сцинтилляционной керамики [7], источников белого света [8, 9], 3D дисплеев [10], катодов щелочных батарей [11] и для биомедицинских исследований [12, 13]. Анализ литературных данных показал, что одним из перспективных направлений биомедицинских исследований является использование ап-конверсионных люминофоров видимого диапазона света на основе наночастиц фторидов для различных применений: иммуногистохимия; иммуноцитохимия; комплексные иммунологические, ферментативные, флюоресцентные биоаналитические анализы, проточная цитометрия и *in vivo*, *in situ*, *ex situ* биомедицинская визуализация [14, 15]. К ап-конверсионным люминофорам, применяемым для биомедицинских исследований, предъявляют следующие требования:

- возможность получения устойчивого коллоидного раствора,
- размер наночастиц 30 - 100 нм,
- возможность функционализации поверхности наночастиц,
- высокий квантовый выход ап-конверсионной люминесценции,
- минимальная токсичность, стабильность и фотостабильность, легкость выведения из организма.

Преимуществами наночастиц фторидов по сравнению с другими перспективными веществами, такими как квантовые точки на основе токсичных халькогенидов и органические красители, являются: низкий фон автофлуоресценции, узкие полосы люминесценции и фотостабильность [16]. Безопасность использования нанопорошков фторидов для биомедицинских

исследований проверена в работах [17-19] на модельных биологических объектах. Ап-конверсия была впервые продемонстрирована в 60-х годах прошлого века в работах [20, 21] на примере пар редкоземельных элементов $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$, $\text{Yb} \rightarrow \text{Tm}$ и $\text{Yb} \rightarrow \text{Ho}$. Явление ап-конверсии позволяет передавать низкоэнергетичное излучение накачки из ближней инфракрасной области (области значительной прозрачности тканей) в высокоэнергетичное излучение люминесценции в видимом диапазоне света (области непрозрачности тканей). Фториды щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов демонстрируют эффективную ап-конверсионную люминесценцию за счет «коротких» фононных спектров и способности образовывать твердые растворы с активирующими редкоземельными элементами в широком концентрационном диапазоне. Согласно литературным данным [12, 17, 22], одним из таких наиболее перспективных люминофоров является NaYF_4 как в виде гексагональной, так и кубической фазы. Имеются работы, посвященные увеличению интенсивности ап-конверсионной люминесценции во фторидах за счет создания оболочек вокруг частиц как органической, так и неорганической природы, использования т.н. плазмонных частиц (Ag или Au), или высокомошных режимов накачки [12, 22, 23].

Несмотря на обилие статей по получению и исследованию люминесцентных характеристик порошков NaYF_4 в литературе имеется пробел по описанию методик синтеза NaYF_4 с использованием одного из самых простых технологических приемов – осаждением из водных растворов, что в случае практического применения может привести к значительному удешевлению методики синтеза. Анализ литературы показал, что большинство авторов проводят исследование люминесцентных характеристик только 2 составов ($\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ и $\text{NaY}_{0.80}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$) без объяснения причин их выбора и обоснования их оптимальности по такому важному для практики параметру, как максимальный квантовый выход (QY) или энергетический выход (КПД) ап-конверсионной люминесценции.

Целью работы являлась разработка методов синтеза нанодисперсного люминофора $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ для биомедицинских исследований.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Отработка методик синтеза порошков гексагональной ($\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$) и кубической ($\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$) фаз, где R - РЗЭ.
2. Исследование физико-химических и люминесцентных характеристик синтезированных порошков.
3. Определение перспективных составов для получения люминофоров с высоким энергетическим выходом (КПД) ап-конверсионной люминесценции для биомедицинских исследований.

Научная новизна.

1. Впервые методом осаждения из водных растворов при комнатной температуре получены однофазные порошки гексагональной фазы на основе NaYF_4 , легированные РЗЭ в присутствии полиэтиленimina (ПЭИ).
2. Систематически исследовано влияние pH реакционной смеси, порядка смешения реагентов и времени вызревания на фазообразование порошков NaYF_4 в присутствии полиэтиленimina.
3. На основе анализа ап-конверсионных люминесцентных характеристик кубической фазы $\text{Na}_{0.5-x}(\text{Y}_{1-y-z}\text{Yb}_y\text{Er}_z)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ определены перспективные составы с максимальными значениями энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции.

Практическая значимость.

1. Отработаны методики синтеза нанопорошков твердых растворов как гексагональной ($\text{Na}_{3x}\text{R}_{2-x}\text{F}_6$), так и кубической ($\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$) фаз.
2. Получены порошки люминофоров с высокими величинами энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции с номинальными составами: $\text{NaY}_{0,745}\text{Yb}_{0,23}\text{Er}_{0,025}\text{F}_4$ (КПД = 5,49%), $\text{NaY}_{0,78}\text{Yb}_{0,2}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$ (КПД = 4,79%),

$\text{NaY}_{0,81}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$ (КПД = 4,47%), $\text{NaY}_{0,75}\text{Yb}_{0,23}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$ (КПД = 4,29%), пригодные для применения в биомедицинских исследованиях.

На защиту выносятся:

1. Методики синтезов порошков твердых растворов на основе NaYF_4 , легированных иттербием и эрбием, кубической и гексагональной фаз.
2. Совокупность результатов, полученных при изучении физико-химических и люминесцентных характеристик синтезированных порошков.

Апробация.

Основные результаты работы докладывались на:

XIV Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК-2010), 6-10 декабря 2010 г., Москва; 10, 11 Всероссийских конференций с элементами научной школы для молодежи «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волновой оптики: физические свойства и применение» (ВНКШ-2011), 4-7 октября 2011 г. (Саранск), 2-5 октября 2012 г. (Саранск); XV Международной конференции «Laser Optics», 25-29 июня 2012 г., Санкт-Петербург; 9 Всероссийской конференции «Химия фтора», 22-26 октября 2012 г., Москва; I Конференции молодых ученых ИОФ РАН, 26 апреля 2013г., Москва; 17 European Symposium on Fluorine Chemistry, 21-25 July 2013, Paris (France); 17 International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 11-16 August 2013, Warsaw (Poland); V Всероссийской конференции по наноматериалам (НАНО-2013), 23-27 сентября 2013 г., Звенигород; International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology (ISIF-2014), 2-6 June 2014 (Tomsk); International Symposium on the Reactivity of Solids (ICRS-18), 9-13 June 2014 (Saint-Petersburg).

Диссертационная работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Г/к №14.740.12.1343), гранта РФФИ (12-02-00851-а), гранта ведущей научной школы (НШ-341.2012.2), Грантов президента РФ (МК-4408.2011.2, МК-3133.2014.2).

Личный вклад.

В диссертации изложены результаты работы, выполненной автором в течение 5 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в постановке задач исследования, проведении экспериментов, обсуждении и обработке результатов, и формулировании основных выводов. Анализ и обобщение результатов по рентгенофазовому анализу, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции, оценке величин энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции, оценке квантового выхода генерации синглетного кислорода и его фотодинамической активности выполнены в соавторстве.

1. Аналитический обзор литературы

1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных и редкоземельных элементов

1.1.1. Физико-химические свойства фторидов щелочных металлов

Фториды щелочных металлов (AF) имеют ионную структуру и являются солями фтороводородной кислоты. Они кристаллизуются в структурном типе NaCl. Для таких фторидов характерны высокие значения энергии кристаллической решетки и, соответственно, высокие температуры плавления и кипения. Данные по величине параметров решетки, температур плавления ($T_{пл}$) и кипения ($T_{кип}$) и плотности приведены в таблице 1 [24]. Фториды щелочных металлов являются сильными электролитами, они полностью диссоциируют в воде.

Таблица 1. Параметры решеток, $T_{пл}$, $T_{кип}$ фторидов щелочных металлов.

Соединение	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Параметры ячейки a , Å	Плотность, г/см ³
LiF	848	1676	4,020	2,60
NaF	996	1770	4,780	2,79
KF	846	1502	3,060	2,51
RbF	798	1408	3,290	1,39
CsF	684	1253	3,390	3,59

Фторид натрия имеет максимальную температуру плавления и кипения: 996 °C и 1770 °C, соответственно [24].

NaF – вещество белого цвета с кубической гранцентрированной решеткой (пр.гр. $Fm\bar{3}m$). В природе встречается в виде минерала виллиомита. Кристаллическая структура фторида натрия приведена на рисунке 1.

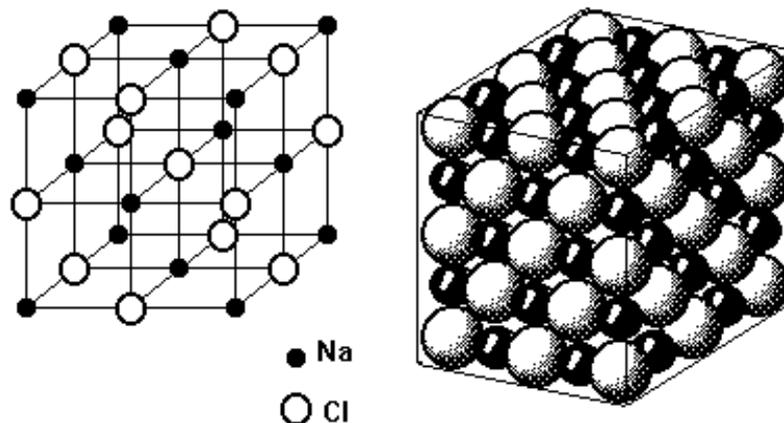


Рис. 1. Ионная кристаллическая структура NaF.

NaF умеренно растворим в воде, растворимость составляет 4,28 г/100мл H_2O при 20 °С, а также в безводном HF, растворимость 30 г в 100 г при 11 °С [24]. Малорастворим в этаноле и метаноле. Диамагнитное вещество. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25°С равна 105,5 $См\cdot см^2/моль$. NaF взаимодействует с фторидами и оксифторидами металлов III – VIII групп, Be и Mg, образуя фторометаллаты; с HF и его водными растворами образует соединение $NaHF_2$. NaF синтезируют гидролизом Na_2SiF_6 растворами щелочей с последующим отделением осадка от примеси кремнегеля; взаимодействием Na_2CO_3 , NaCl и других солей натрия с HF или NH_4F в водном растворе; термическим разложением $NaHF_2$.

Фторид лития малорастворим в воде, хорошо растворим во фтороводородной кислоте, H_2SO_4 и HNO_3 , не растворим в ацетоне. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25°С равна 94 $См\cdot см^2/моль$. При концентрации HF в водном растворе выше 25,7% образует гидрофторид $LiHF_2$. Фторид лития получают взаимодействием LiOH или солей лития с HF, NH_4F , NH_4HF_2 или их водными растворами. Фторид лития – материал

термолюминесцентных дозиметров рентгеновского и α -излучения, оптический материал, компонент электролитов, эмалей, люминофоров и лазерных материалов. LiF является исходным реагентом для получения фторометаллатов, например, Li[BeF₄]. Токсичен, ПДК_{рз} (предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны) – 1 (мг/м³) [24].

Фторид калия растворим в воде, фтороводородной кислоте, малорастворим в спирте. Диамагнитен. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25 °С равна 128,9 См•см²/моль [24]. Получается нейтрализацией гидроксида калия фтороводородной кислотой. Существует ряд кристаллогидратов KF•4H₂O, KF•2H₂O [25].

Фторид рубидия очень гигроскопичен. Известны кристаллогидраты 2RbF•3H₂O, RbF•3H₂O. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25 °С равна 133,2 См•см²/моль. Получают взаимодействием карбоната рубидия с фтороводородной кислотой [25].

Фторид цезия растворим в воде, малорастворим в спирте. Известны кристаллогидраты 2CsF•3H₂O, 3CsF•2H₂O [25]. Молярная электропроводность при бесконечном разведении при 25 °С равна 132,6 См•см²/моль. Можно получить взаимодействием карбоната цезия с плавиковой кислотой, а также нагреванием CsF•HF при температуре выше 200 °С. Используется для покрытия сварочных электродов. Применяют как компонент специальных стекол и эвтектических композиций для аккумуляторов тепла.

1.1.2. Физико-химические свойства фторидов

редкоземельных элементов

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) – устойчивые, тугоплавкие и одни из наименее растворимых в воде и кислотах соединения редкоземельных элементов. Их растворимость в воде составляет около 10⁻⁶-10⁻⁵ моль/л [26], причем минимальные значения приходятся на середину ряда лантаноидов,

растворимость во фтористом водороде менее $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л [27]. Трифторид иттрия растворим лучше, чем трифториды цериевой подгруппы. При уменьшении величины рН до 2, растворимость CeF_3 сначала несколько уменьшается, а затем (при рН=0) резко возрастает [28]. В растворах HF растворимость трифторидов также сначала падает с увеличением ее концентрации, затем немного увеличивается [29].

В обычных условиях трифториды РЗЭ устойчивы на воздухе и не гигроскопичны, их способность к поглощению влаги и газов из воздуха заметно повышается с увеличением степени дисперсности вещества. При нагревании в присутствии влаги трифториды подвергаются пирогидролитическому разложению с выделением HF.

Химические связи в трифторидах лантаноидов имеют ионный характер. Преимущественно ионный характер связей Ln-F объясняется значительными размерами ионов Ln^{3+} и особенностями их электронной структуры. Образование ковалентных связей с участием гибридных орбит затруднено тем, что 4f-электроны экранированы внешними электронными оболочками, и доля их участия в образовании ковалентных связей невелика [30].

Трифториды РЗЭ и иттрия являются тугоплавкими соединениями, данные о температурах плавления представлены в таблице 2.

Таблица 2. Температура плавления RF_3 [26].

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{K}$
LaF_3	1766	EuF_3	1579	ErF_3	1413
CeF_3	1703	GdF_3	1504	TmF_3	1431
PrF_3	1668	TbF_3	1445	YbF_3	1430
NdF_3	1667	DyF_3	1427	LuF_3	1455
SmF_3	1579	HoF_3	1416	YF_3	1425

С увеличением порядкового номера элемента температура плавления сначала уменьшается, а, начиная с фторида тулия, немного возрастает.

Трифториды Sm, Eu, Yb и Tm могут быть восстановлены до двухвалентного состояния, например, водородом при температуре 1300-1400 °С, соответствующим редкоземельным элементом, кальцием или цирконием [31]. Частичное восстановление также может происходить под действием материала тигля, таких как молибден, графит, платина и других [32].

Для трифторидов РЗЭ характерно несколько структурных типов. Фториды La-Nd и высокотемпературные модификации фторидов Sm-Gd кристаллизуются в тригональном структурном типе LaF_3 (тисонита). Трифториды Sm-Lu, Y кристаллизуются в родственном структурном типе ромбического $\beta\text{-YF}_3$. Трифториды Tb, Dy, Ho не имеют полиморфных превращений. Высокотемпературные модификации для R = Er-Lu, Y имеют ромбическую симметрию и относятся к структурному типу $\alpha\text{-YF}_3$, родственного $\alpha\text{-UO}_3$ и анти- Li_3N [20].

Гексагональные трифториды обладают слабым оптическим двулучепреломлением. Показатели преломления в ряду $\text{LaF}_3\text{-NdF}_3$ увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента. Ромбические трифториды (от SmF_3 до LuF_3) имеют более низкие показатели преломления по сравнению с трифторидами гексагональной модификации. Показатели преломления трифторидов ромбической сингонии почти не изменяются в указанном ряду [33].

Фторид лантана является ценным оптическим материалом, преимущественно, для лазерной техники [33]. Образцы монокристаллов LaF_3 обладают высокой термической и радиационной стойкостью и прозрачны в широкой области спектра (от 120 – 130 нм до 13 мкм) [34].

Фториды РЗЭ со структурой тисонита обладают высокой фтор-ионной проводимостью. Электропроводность при комнатной температуре для LaF_3 и CeF_3 составляет $\sim 10^{-5}\text{-}10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Благодаря высокой ионной проводимости и очень малой растворимости в воде монокристаллы LaF_3 , легированные Eu^{2+} , используются в качестве индикаторного электрода для определения фторид-ионов в потенциометрии.

Трифториды РЗЭ можно перевести в раствор путем разложения их концентрированной серной кислотой при нагревании, сплавлением с карбонатами и щелочами, а также нагреванием с концентрированным раствором едкого натра [30]. Из растворов солей РЗЭ фтороводородная кислота или ее соли осаждают трифториды, содержащие воду, при этом отмечаются незначительные колебания ее содержания в осадках. Удаление воды происходит при сравнительно высокой температуре и на воздухе в большинстве случаев сопровождается реакцией пирогидролита трифторидов [35].

Вследствие того, что фториды редкоземельных элементов имеют малую растворимость в воде, то их получение возможно методом осаждения из водных растворов соответствующих солей нитратов, хлоридов, карбонатов [36] действием различных фторирующих агентов, HF [37] и др. В работах [38-40] отмечено, что при получении трифторидов РЗЭ получают кристаллогидраты с содержанием воды от 0,4 до 4,5 моль.

Фазы, образующиеся в системах MF-RF₃ на основе фторидов щелочных (M= Li, Na, K, Rb, Cs) и редкоземельных элементов (R= La-Lu, Y, Sc), являются основой получения многих классов неорганических материалов [41]. LiYF₄, KYF₄, K₂YF₅, кристаллы твердых растворов Na_{0,5-x}R_{0,5+x}F_{2+2x} со структурой флюорита используют в качестве активных элементов монокристаллических лазеров [42], сцинтилляторов, в том числе с очень малым временем высвечивания по механизму кросс-люминесценции [41, 43], люминофоров [44, 45], твердых электролитов [46, 47], просветляющих оптических покрытий [48], а также материалов для конструкционной оптики [49].

Основой для создания новых материалов и оптимизации процессов их получения являются фазовые диаграммы.

В статье [50] был проведен обзор экспериментальных данных по фазовым равновесиям в двойных системах на основе фторидов щелочных (MF) и редкоземельных (RF₃) элементов, а также была проанализирована устойчивость соединений и нестехиометрических фаз при изменении ионного радиуса R³⁺.

На рисунке 2 представлена фазовая диаграмма системы NaF-YF₃, в которой следует выделить высокотемпературную фазу переменного состава Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x} флюоритовой структуры, которая обозначена литерой F. На кривой плавления этой фазы имеется максимум при содержании 60.5 ± 0.5 мол.% YF₃. При понижении температуры флюоритовая фаза распадается по эвтектоидной схеме с выделением низкотемпературной фазы NaYF₄ с гексагональной симметрией, а также флюоритоподобной упорядоченной фазы, устойчивой в интервале температур 700-575 °С. Уточненный состав этой фазы, ранее обнаруженной Тома [33] соответствует формуле Na₇Y₁₃F₄₆ (ромбическая сингония), фаза изоструктурна фазам с R = Tm-Lu. Кроме того, была выявлена фаза NaY₂F₇, которая описывается более сложной рентгенограммой, аналогичной по структуре фазам с R = Eg, Ho [50].

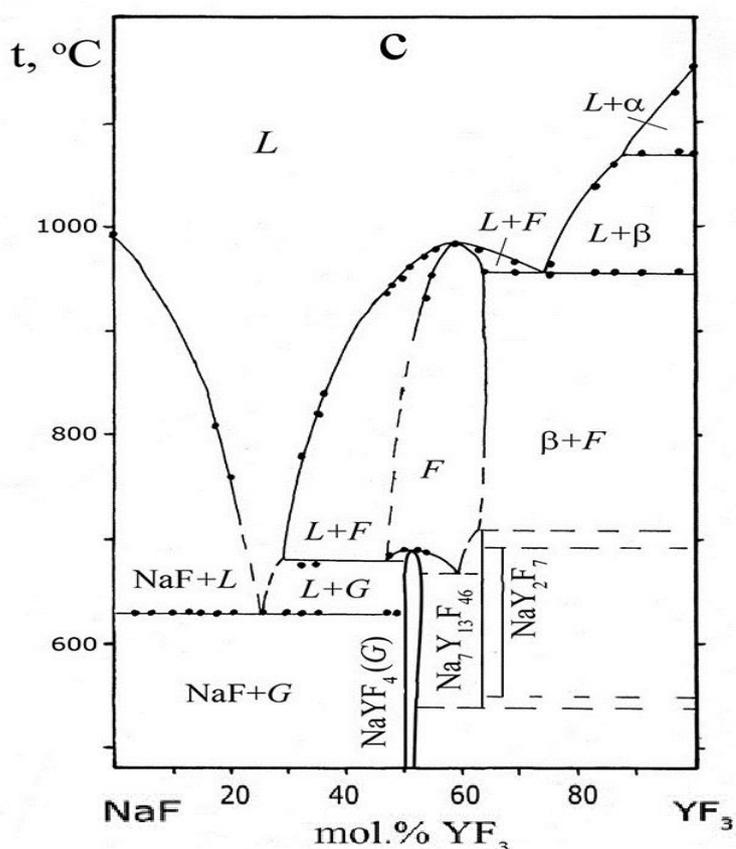


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы NaF-YF₃ по данным [50]. L - расплав, F - фаза Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x} со структурой флюорита. • - данные ДТА.

Таким образом, соединение NaYF_4 , описанное в работе [51], является диморфным, имеющим полиморфное превращение при $705\text{ }^\circ\text{C}$. Высокотемпературная модификация со структурой типа флюорита способна растворять YF_3 в количестве, соответствующем предельному составу $\text{Na}_{0,345}\text{Y}_{0,655}\text{F}_{2,31}$. Низкотемпературная гексагональная модификация изоструктурна природному минералу гагариниту [52] и соединениям NaRF_4 (R - редкоземельные элементы) [53].

Во всех системах NaF-RF_3 (R - РЗЭ), начиная с PrF_3 , образуются кубические высокотемпературные фазы переменного состава $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ флюоритовой структуры. Характер плавления их меняется от инконгруэнтного (R = Pr-Gd) к конгруэнтному (R = Dy-Lu, Y), причем в системе с Tb он очень близок к переходной точке от конгруэнтного к инконгруэнтному плавлению. При уменьшении ионного радиуса R^{3+} состав точки максимума на кривых плавления смещается (от 64 мол.% TbF_3 до 58 мол.% LuF_3) в сторону меньших концентраций RF_3 , как и область гомогенности флюоритовых фаз. При понижении температуры флюоритовые фазы распадаются по эвтектоидной схеме с выделением низкотемпературных гагаринитовых фаз. Устойчивость к распаду максимальна для образцов составов, близких к составам эвтектоидов (в частности, около 64 мол. % TbF_3 и DyF_3 , около 60 мол.% ErF_3 и YF_3), и повышается при уменьшении ионного радиуса лантаноида. Флюоритовые фазы в системах с трифторидами Pr - Nd не закаливаются в чистом виде при скоростях охлаждения 200 град/с . Начиная с RF_3 (где R = Tb) возможно выращивание монокристаллов флюоритовой структуры из расплава без их распада при охлаждении, а в системах с YbF_3 и LuF_3 распад флюоритовых фаз требует длительных низкотемпературных отжигов. Анализ концентрационных зависимостей параметров решетки флюоритовых фаз проведен в [54]. Авторами была получена система значений параметра a кубической решетки флюоритовых нестехиометрических фаз, образующихся в системах NaF-RF_3 (таблица 3).

Таблица 3. Параметры, описывающие концентрационные зависимости параметра решетки флюоритовых фаз $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

R^{3+}	$r_3, \text{Å}$	$r_{\text{cp}}^*, \text{Å}$	$a_0, \text{Å}$	$K, \text{Å/моль}$	$a_0, \text{рассчитанное по (2)}$	$\epsilon, \text{Å/моль}$	$\epsilon, \text{рассчитанное по (3)}$	$K_1, \text{рассчитанное по (4)}$	$K_2, \text{рассчитанное по (5)}$
Pr	1.266	1.293	—	—	5.5609	—	0.697	1.259	1.2533
Nd	1.249	1.2845	—	—	5.5461	—	0.6615	1.1455	1.1390
Sm	1.219	1.2695	—	—	5.5198	—	0.598	0.9435	0.9373
Eu	1.206	1.263	—	—	5.5085	—	0.5705	0.8560	0.8499
Gd	1.193	1.257	—	(0.742)	5.4971	(0.530)	0.545	0.7725	0.7625
Tb	1.180	1.250	—	(0.693)	5.4858	(0.521)	0.515	0.680	0.6451
Dy	1.167	1.2435	5.4739	0.5927	5.4744	0.488	0.487	0.5915	0.5876
Ho	1.155	1.2375	5.4640	0.5375	5.4639	0.475	0.461	0.5095	0.5070
Er	1.144	1.232	5.4550	0.4419	5.4543	0.441	0.4365	0.433	0.4330
Tm	1.134	1.227	5.4460	0.3662	5.4455	0.416	0.415	0.365	0.3658
Yb	1.125	1.223	5.4369	0.2984	5.4377	0.393	0.397	0.3065	0.3052
Lu	1.117	1.219	5.4308	0.2318	5.4307	0.370	0.379	0.2505	0.2515
Y	1.159	1.2395	5.4530	0.5357	5.4674	0.469	0.469	0.5355	0.5339

$$*r_{\text{cp}} = 0,5(r_3+r_{\text{Na}})=0.5(r_3+1.32) \quad (1)$$

$$a_0 = 4.4543+0.8741r^3 \quad (2)$$

$$\epsilon = -0.688+12.411\lg(r_{\text{cp}}) \quad (3)$$

$$a = 4.4543+0.874r_3+ x[2.5(r_3-r_{\text{Na}}) +2(-0.688+12.411\lg r_{\text{cp}})] \quad (4)$$

$$a = a_0+kx, \quad (5)$$

где a_0 – параметр ячейки стехиометрического состава, $*r_{cp}$ – радиус РЗЭ по системе Шеннона [54].

При проведении графического анализа зависимостей $a(x)$ (рис. 3), было установлено, что линии практически сходятся в точке с координатами $x = -0,13$, $a = 5,398\text{Å}$, т.е. представляют собой пучок.

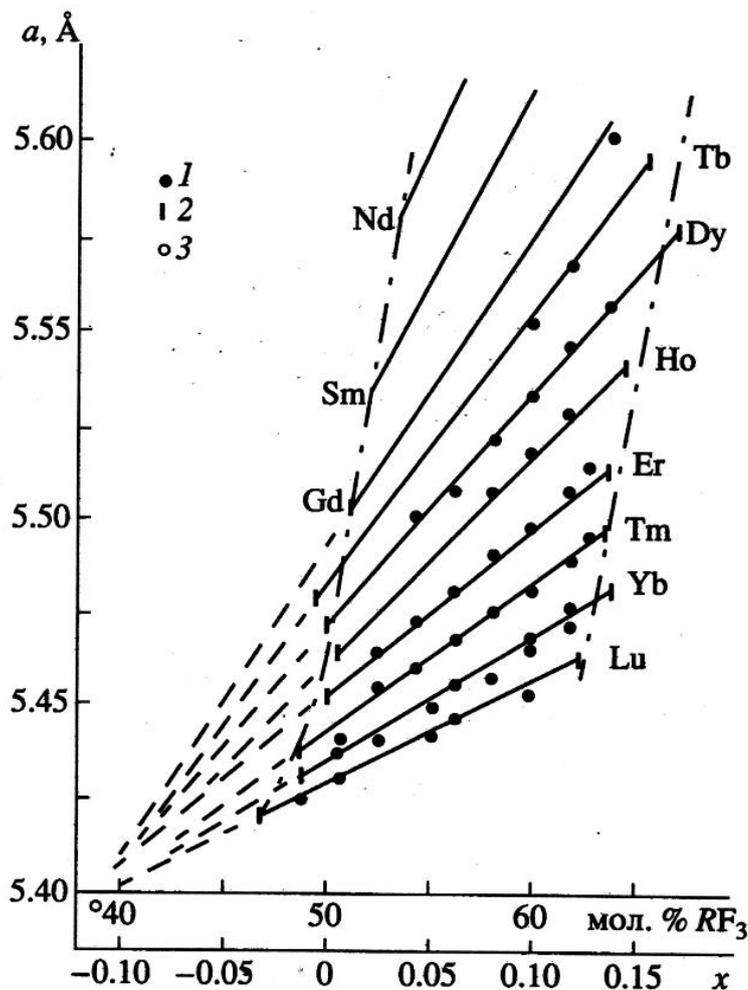


Рис. 3. Параметр решетки a флюоритовых твердых растворов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, где 1 – экспериментальные данные, 2 – значения для концентрационных границ областей существования фаз $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, 3 – общая точка зависимостей $a(x)$. Линии – расчет по уравнения (5), штриховые линии – тоже, экстраполяция за пределы области существования, штрих-пунктир – аппроксимация границ существования фаз.

Для твердых растворов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ были получены выражения [54]:

$$a = 5.398 + (6.7238r_3 - 7.259)(x + 0.13) \quad (6)$$

или

$$a = 4.454 + 0.874r_3 + (6.7238r_3 - 7.259)*x, \quad (7)$$

где r_3 – это ионные радиусы R^{3+} . Так как точность уравнений не хуже $0,003 \text{ \AA}$, то данные уравнения годятся для аппроксимации и практического использования (например, химический анализ, расчет плотностей и т.д.) [54].

1.2. Методы синтеза нанопорошков фторидов

Нанопорошки фторидов представляют значительный интерес вследствие особых спектроскопических свойств по сравнению с объемными кристаллами, обусловленных отсутствием фононов низких энергий и низкой плотностью фононов, изменением локальной симметрии катионов в малых кластерах и на поверхности частиц и др. [1].

Методы получения фторидных наноразмерных материалов в виде порошков и композитов разнообразны, главным образом, их можно условно разделить на физические и химические.

1.2.1. Физические методы получения нанопорошков

Конденсация из паровой фазы

Этот метод широко применяется для производства нанопорошков. Процесс включает три последовательные стадии: испарение вещества, его транспорт к подложке и конденсацию. Если испаряемый материал характеризуется высокой электропроводностью и при этом без плавления может обеспечить достаточно высокое давление паров, то из него делают проволоку, служащую при пропускании тока источником атомов. Наночастицы могут быть «собраны», если они формируются в объеме пара, по механизму гомогенного зародышеобразования. Например, наночастицы фторида свинца, как кубической, так и ромбической модификаций, размером 21-43 нм, были получены путем

конденсации паров в ультравысоком вакууме [55]. Достоинством данного способа получения наночастиц является возможность получения чистых образцов, получение порошков с узким распределением частиц по размерам. Недостатком данного метода является низкая производительность.

Механическое измельчение

Данный метод является достаточно простым и часто применяется для диспергирования неорганических фторидов. При данном способе получения наночастиц фторидов можно использовать высокоэнергетические мельницы. Эти мельницы представляют собой измельчительные аппараты с неподвижным корпусом и барабаном, передающим движение шарам в барабане. Измельчение материала размалывающими шарами, в отличие от других типов измельчающих устройств, происходит главным образом не за счет удара, а по механизму истирания. Достоинством механических способов измельчения является простое аппаратное оформление, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве. В работе [56] было исследовано влияние перетирания фторида лития в агатовой ступке под слоем этанола на размер частиц и их морфологию. Было установлено, что при увеличении продолжительности перетирания наблюдается плотная агломерация частиц, каждая из которых неправильной формы и состоит из несколько слипшихся первичных наночастиц.

Наночастицы CaF_2 (размер 15 - 20 нм) были получены дроблением монокристаллов, которое происходило в агатовой ступке под слоем ацетона, после этого следовало ультразвуковое диспергирование [1]. К недостаткам данного метода следует отнести трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, агломерация получающихся частиц и возможность загрязнения порошков материалами мельницы.

Лазерная абляция

В [57] рассмотрен способ получения наночастиц путем распыления монокристалла фторида натрия, легированного ураном, на молибденовую подложку. Размер полученных наночастиц составил 20-30 нм.

1.2.2. Химические методы получения нанопорошков фторидов

Химические методы получения наночастиц неорганических фторидов достаточно разнообразны и включают в себя: механохимический синтез, термическое разложение (пиролиз), гидротермальный синтез, метод осаждения, золь-гель метод и др.

Механохимический синтез

В основе метода лежит твердофазная реакция, проводимая в перетирающих устройствах, чаще всего, в мельницах, т.к. механический помол смеси фторидов в некоторых случаях сопровождается химической реакцией с образованием наночастиц. Данным методом были синтезированы сложные фториды типа $M\text{LnF}_4$ (LiYF_4 , KYF_4 , NaLnF_4 , где $\text{Ln} = \text{Y, Pr, Nd, Gd, Ho, Er}$) путем механохимической твердофазной реакции между порошками MF и LnF_3 [58]. Продолжительность синтеза составила 4 часа. Размер областей когерентного рассеяния полученных частиц составил 13 нм.

Соединения со структурой перовскита $\text{KM}^{\text{II}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni}$ и Zn) кубической структуры получены путем перетирания в планетарной мельнице на воздухе эквимольных количеств KF и соответствующего дифторида [59]. Продолжительность синтеза составила 6 ч. Методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что синтезировались крупные агломераты размером ~ 200 нм, состоящие из первичных частиц. Параметры решетки синтезированных соединений близки к характеристикам образцов, полученных методом твердофазного синтеза.

Было исследовано взаимодействие оксида лантана с политетрафторэтиленом [60]. Исходные реагенты перетирались друг с другом в

течение 4 часов с образованием оксофторида LaOF , аморфных $\text{La}(\text{CO}_3)\text{F}$ и углерода. Последующий отжиг при $600\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе способствовал получению чистого LaOF , размер частиц которого составлял около 10 нм .

Термическое разложение

Термическое разложение относят к одним из наиболее распространенных методов получения нанопорошков фторидов [16]. Достоинством этого метода является узкое распределение частиц по размерам, получение порошков, состоящих из частиц правильной формы, хороший контроль над размером наночастиц, относительно короткое реакционное время синтеза. Этот процесс включает растворение органических прекурсоров в высококипящих органических растворителях в присутствии поверхностно-активных веществ. Для синтеза фторидов по реакции пиролиза могут быть использованы соли фторорганических кислот, в частности, соли трифторуксусной кислоты. В работе [61] систематическим образом было проведено исследование механизма роста нанокристаллов и отмечено, что прекурсоры-трифторацетаты в горячих растворах ПАВ проходят замедленный путь зарождения. Было выявлено 4 этапа синтеза наночастиц, которые включали зарождение частиц, рост частиц посредством питания мономера, разложение и агрегация частиц. На рисунке 4 представлены этапы данного синтеза на примере наночастиц $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$. Варьируя время реакции, концентрацию реагентов и температуру реакции, были получены наночастицы $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ различной формы и размеров.

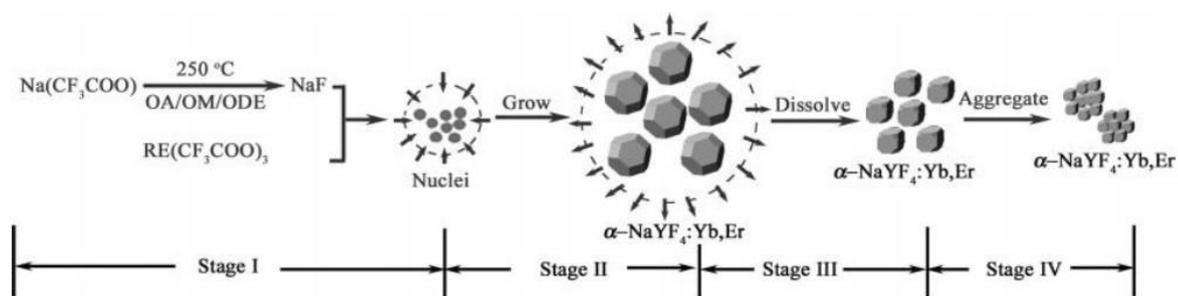


Рис. 4. Схематический процесс роста наночастиц $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ через замедленный путь зарождения [61].

Полученные методом термического разложения [61, 62] фториды РЗЭ представляли собой монодисперсные наночастицы правильной формы (рис. 5).

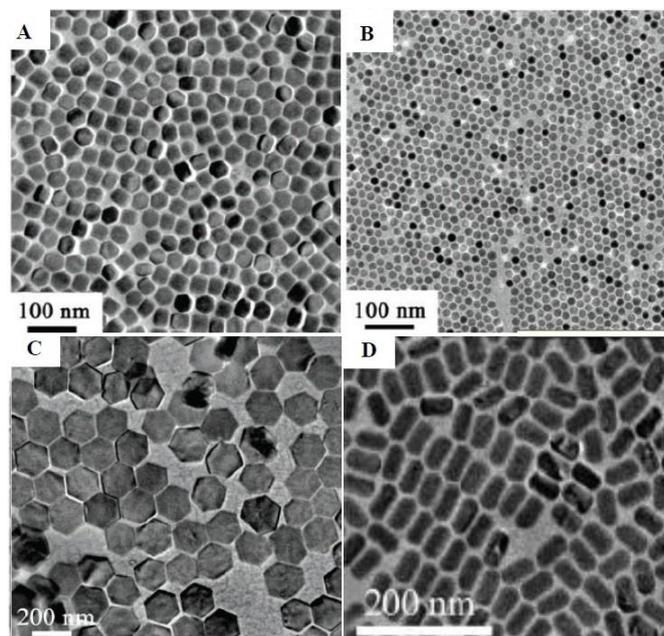


Рис. 5. Типичные формы наночастиц α -NaYF₄:Yb, Er, полученные методом термического разложения.

В работе [63] в качестве прекурсоров использовали трифторацетаты алюминия и хрома, в результате чего были синтезированы порошки AlF₃, CrF₃ с удельной поверхностью до 50 м²/г. Путем термического разложения трифторацетата европия в расплаве оксида триоктилфосфина были получены наночастицы EuF₃ размером 3-10 нм [64].

Авторами [65] были получены наночастицы NaRF₄ размером $27,6 \pm 1,6$ нм добавлением раствора трифторацетата лантаноидов в предварительно нагретую смесь трифторацетата натрия, олеиновой кислоты и олеиламина.

Метод термического разложения имеет ряд недостатков. В первую очередь, этот метод требует повышенных температур (250 - 330 °C), присутствия органических растворителей, применение защитной атмосферы. Кроме того, многие синтезированные наноматериалы загрязнены поверхностно-активными веществами.

Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез – метод получения наночастиц при повышенных температурах и давлении [66-69]. В отличие от метода термического разложения, в котором возможно использование только органических соединений в качестве растворителей, гидротермальный синтез может происходить в системе на водной основе и при более низкой температуре реакции (160-220 °С). Это эффективный и удобный процесс с возможностью контроля над морфологией и архитектурой наночастиц. Например, различные формы гексагональных кристаллов NaYF_4 , таких как призмы, диски, трубки, стержни, были синтезированы с применением этого метода [70, 71]. В работе [72] систематически исследован механизм синтеза различных форм нано- и микрокристаллов фторидов РЗЭ. В работе было отмечено, что органическая добавка, цитрат натрия, фторсодержащий реагент и значение pH оказывают сильное влияние на форму наночастиц (рис. 6).

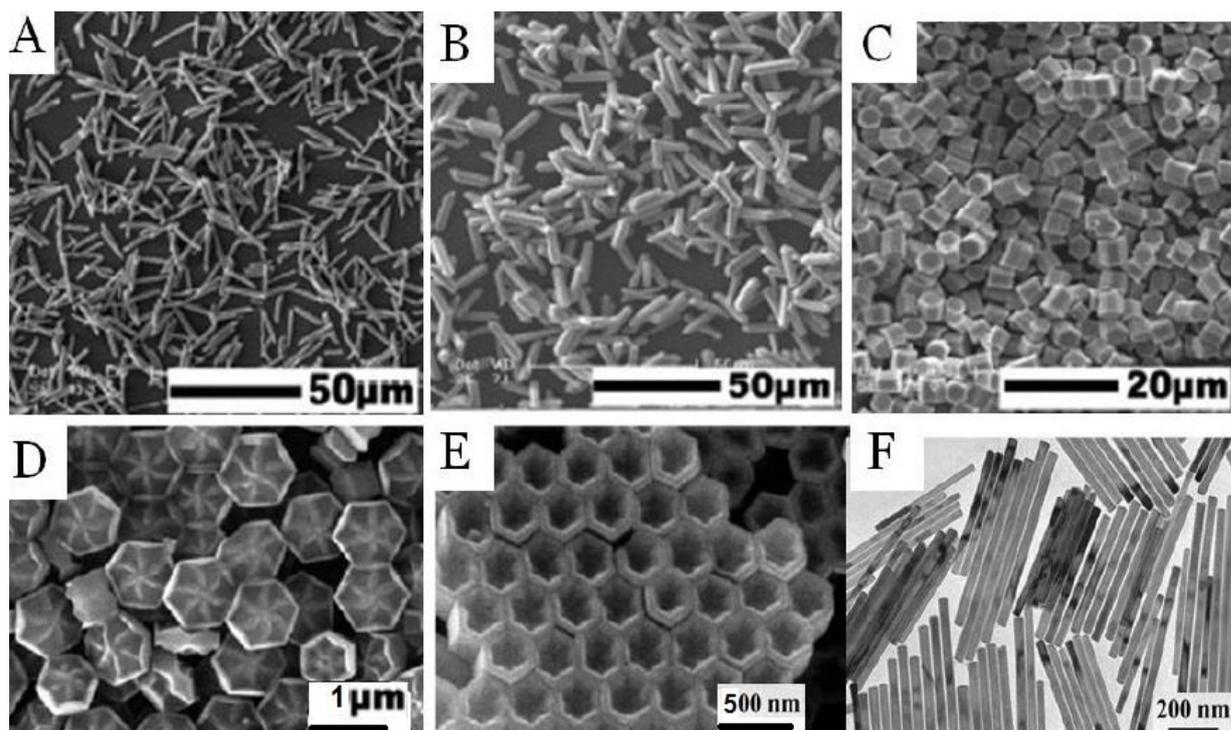


Рис. 6. Различные формы нано- и микрокристаллов фторидов РЗЭ, полученные гидротермальным методом [70, 71, 73].

Наночастицы LaF_3 гексагональной сингонии и фториды европия, гадолиния, иттербия, иттрия ромбической сингонии были получены с помощью автоклавного метода с использованием нитратов редкоземельных элементов в присутствии фторида аммония [74]. Температура процесса составила 120-180 °С, значение pH раствора 3-4.5. Размер частиц увеличивался от 15 до 245 нм с уменьшением ионных радиусов редкоземельных элементов.

В работе [75] были синтезированы наночастицы NaYF_4 как кубической, так и гексагональной фазы заданной морфологией (наносферы и нанотрубки).

Гидротермальным синтезом были получены наночастицы $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ или Tm^{3+}) гексагональной фазы [76]. В отсутствие поверхностно-активных веществ были синтезированы кубические нанокристаллы BaYF_5 размером 24 нм [77].

Гидротермальный метод является альтернативой термическому разложению, потому что не требует использования токсичных органических растворителей. С другой стороны, требует повышенных температур и давления, что приводит к усложнению аппаратного оформления.

Осаждение из водных растворов

Осаждение из водных растворов является наиболее простым и производительным методом, не требующим жестких условий синтеза (повышенная температура и давление, органические растворители), с относительно коротким временем реакции. К недостаткам метода можно отнести широкое распределение по размерам частиц, недостаточно хорошая монодисперсность по сравнению с двумя предыдущими методами. Фториды, осажденные из водных растворов, как правило, содержат большое количество адсорбированной воды [78, 79]. Адсорбированная вода оказывает влияние на спектральные свойства полученных наночастиц, в том числе на люминесцентные [80, 81].

Наиболее распространенными источниками фторид-ионов в водных растворах являются NH_4F , NH_4HF_2 , NaF , KF , NaBF_4 и HF [10], при этом выбор фторирующего агента влияет на фазовый состав продукта и морфологию частиц.

Наночастицы NaGdF_4 гексагональной фазы со средним размером частиц около 17 нм были синтезированы путем совместного осаждения при небольшом избытке фторида натрия [82, 83]. Поверхностно-активные вещества при этом не использовались. Полученные осадки вызревали в маточном растворе при температуре 90 °С в течение 4-10 дней, центрифугировали, промывали от маточного раствора водой, разбавленной водным раствором NH_4HF и метанолом, затем сушили при температуре 50 °С. Нагрев образца при 650 °С приводил к увеличению размера частиц до 34-60 нм.

Использование некоторых органических соединений в методах осаждения из водных растворов, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) [84], дипиколинат (ДПА) [85], лимонная кислота, полиэтиленимин [86], олеиновая кислота [87] и др. способствует стабилизации поверхности осажденных наночастиц и, следовательно, контролирует форму и размер наночастиц. Эти органические добавки также могут повлиять на люминесцентные и каталитические свойства нанофторидов [12]. Результаты исследований по использованию в качестве покрытия наночастиц оксида кремния приведены в [16].

В работе [78] путем осаждения NaF из кислого раствора нитрата иттрия синтезировали порошок NaYF_4 кубической фазы, размер полученных частиц составил 100 - 300 нм. Фторирующий агент брался в пятикратном избытке. В системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$, $\text{R} =$ редкоземельные элементы, Bi) осаждались простые и сложные фториды, полученные по-капельным добавлением водных растворов нитратов в раствор NaF и HF [79, 88, 89].

Лимонная кислота [90] как структурный агент была использована для синтеза наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}$ гексагональной фазы. Систематические исследования осаждения фторидов редкоземельных элементов (RF_3) из растворов

нитратов и водным раствором NaF при температуре 75 °С в присутствии лимонной кислоты были проведены в [91]. Синтезированные наночастицы имели размер около 5 нм для R = La - Nd.

Золь-гель метод

Золь-гель метод, как правило, включает следующие этапы: приготовление раствора-предшественника, его преобразование в золь, затем в гель, старение геля, спекание и термическая обработка продукта [12]; на начальной стадии синтеза золь-гель метод обычно дает аморфные продукты реакции. Данный метод предоставляет возможность для синтеза новых материалов, в том числе новых видов стеклокерамики.

В работе [92] приводятся результаты синтеза аморфного фторида магния, имеющего удельную площадь 150 - 350 м²/г (HS - MgF₂) из алкоксидных прекурсоров в безводных средах.

Авторы [93] описывают получение методом золь-гель наночастиц LiGdF₄:Eu³⁺ из изопропанольного раствора хлоридов металлов. В качестве фторирующего агента был выбран 1,1,1-трифтор-5-метил-2,4-гександион. Осажденный аморфный ксерогель отжигали в атмосфере F₂ при температуре 550 °С в течение 20 часов, чтобы получить кристаллические образцы.

1.3. Ап-конверсионные люминофоры видимого диапазона света

Явление ап-конверсии наблюдается у редкоземельных элементов [94]. Ионы Ln³⁺ имеют незаполненную 4f (4fⁿ5d⁰⁻¹) внутреннюю конфигурацию оболочки, которая хорошо экранирована от других внешних оболочек и имеет уникальную энергетическую структуру уровней [86].

В настоящее время низкие величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции являются одним из основных ограничивающих факторов для их широкого применения. Для получения максимального КПД ап-конверсионной люминесценции необходимо подобрать материал-матрицу с низкой энергией фононов [95]. Фториды редкоземельных элементов, в основном

RF_3 и MRF_4 (M = щелочные элементы), были рассмотрены в качестве подходящего материала-матрицы люминофоров в связи с их высоким показателем преломления, высокой прозрачностью в широком диапазоне спектра и низкой энергии фононов. Эти преимущества в дальнейшем приводят к низкой вероятности безызлучательного распада возбужденных состояний и к увеличению квантового выхода люминесценции.

Большинство флуоресцентных материалов, в том числе органические красители и квантовые точки, испускают свет посредством явления даун-конверсии (излучение низкоэнергетических фотонов под действием высокоэнергетического возбуждения). Эти материалы имеют ряд недостатков, а именно: возбуждение происходит ультрафиолетовым (УФ) или видимым светом, который вызывает автофлуоресценцию и фотоповреждения в биологических тканях, низкое отношение сигнал-шум и ограниченная чувствительность. Использование ап-конверсионных материалов позволяет избежать вышеперечисленных недостатков. Они демонстрируют хорошую биосовместимость и обычно низкую цитотоксичность [96].

1.3.1. Механизм ап-конверсии

В механизме ап-конверсионной люминесценции, как правило, выделяют три основных процесса: поглощение из возбужденного состояния, фотонный поток (лавина) и ап-конверсионная передача энергии [86].

Поглощение из возбужденного состояния

Этот процесс включает многоступенчатое возбуждение путем последовательного поглощения нескольких фотонов из основного состояния в промежуточное, окончательное заселение происходит на возбужденном состоянии, из которого наблюдается ап-конверсионная люминесценция. На рисунке 7 приведена схема возбужденного состояния ($\omega' > \omega_1, \omega_0$). E_0 , E_1 и E_2 представляют основное, промежуточное и возбужденное состояния, соответственно. Когда один ион или электрон в состоянии E_0 поглощает один

фотон, он переходит на промежуточное состояние E_1 . Если во время жизни данного промежуточного состояния происходит поглощение второго фотона (ω_1), то система переходит в возбужденное состояние E_2 , которое может релаксировать в состояние E_0 с испусканием излучения определенной длины волны.

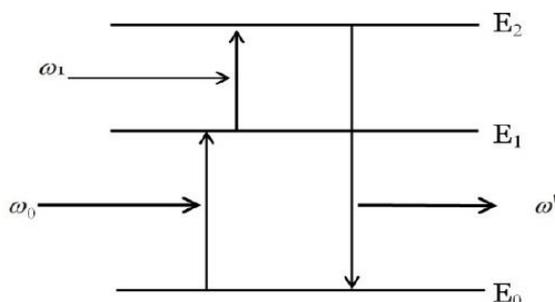


Рисунок 7. Принципиальная схема возбужденного состояния поглощения.

Фотонный поток

Фотонный поток является более сложным процессом. Его можно охарактеризовать тремя различными нелинейными поведением: передача, излучение, и время нарастания от интенсивности мощности накачки. На рисунке 8 представлена система с четырьмя энергетическими состояниями. E_0 , E_1 и E_2 , и E , которые представляют основное, 2 промежуточных и верхнее возбужденное состояния, соответственно.

Электрон или ион переходит в возбужденное состояние при поглощении возбуждающего излучения. Возбуждающее излучение обычно немного выше, чем E_2 и поэтому находится не в резонансе при переходе поглощения из основного состояния в промежуточные. Через кросс-релаксацию с уровня E на уровень E_0 происходит люминесценция. Передача энергии происходит между электроном состояния E_2 и электроном состояния E_0 , что приводит к образованию двух электронов в состоянии E_1 . Один из них поглощает возбуждающее излучение и возбуждается в состояние E , в котором он взаимодействует с электронами состояния E_0 и осуществляет перенос энергии Π с образованием трех E_1

электронов. На этот момент возбуждающее излучение находится в резонансе с поглощением перехода от E_1 к E . Эти процессы повторяются снова и снова, при этом число возбужденных электронов значительно увеличивается. При возвращении электронов на состояние E_0 , излучаются высокоэнергетические фотоны. Таким образом, процесс фотонного потока в основном включает резонансное состояние возбужденного поглощения, эффективную кросс-релаксацию и существенное заселение промежуточных уровней, которое приводит к сильной ап-конверсионной люминесценции.

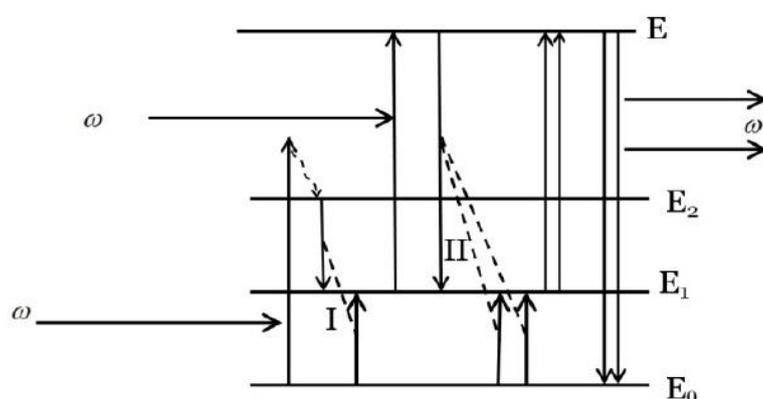


Рис. 8. Схематическая диаграмма фотонного потока.

Ап-конверсионная передачи энергии

Это наиболее эффективный ап-конверсионный процесс. В этом механизме различают два процесса: резонансная безызлучательная передача энергии и безызлучательная передача фотонов (рис. 9) [94]. Когда возбужденные энергии сенсбилизатора (S) и активатора (A) почти равны, а расстояние между ними достаточно близко, энергия может передаваться от S до A, при этом A из основного его состояния переходит в возбужденное состояние, прежде чем S испускает фотоны. В безызлучательной передаче фотонов между ионами S и A имеется энергия рассогласования и для передачи фотонов необходим процесс передачи энергии.

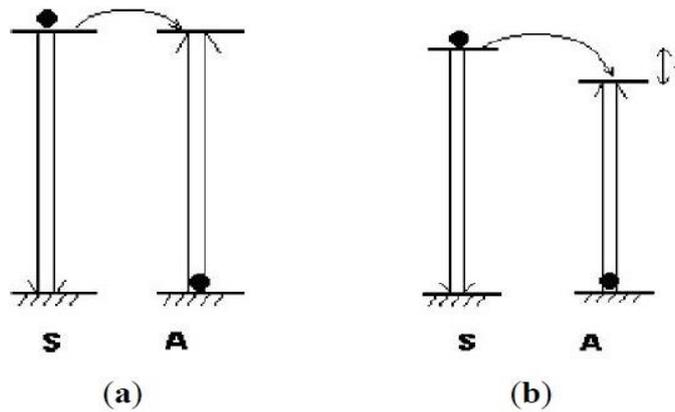


Рис. 9. Процесс передачи энергии между двумя ионами: (а) резонансная безызлучательная передача энергии; (б) безызлучательная передача фотонов. (S – ионы сенсбилизатора, A – ионы активатора).

В системе $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ красный, зеленый и синий свет могут излучаться посредством этих процессов. Ион Yb^{3+} в возбужденном состоянии $^2\text{F}_{5/2}$ имеет энергию, сопоставимую с $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}). Ион иттербия может действовать как сенсбилизатор для Er^{3+} и передавать свою энергию невозбужденным ионам Er^{3+} в процессе передачи энергии: $^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{15/2} (\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{11/2} (\text{Er}^{3+})$. При дальнейшей кросс-релаксации и процесса передачи фотонов, красное излучение (~ 654 нм) может испускаться при $^4\text{F}_{9/2}$ [$^2\text{F}_{5/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{I}_{13/2} (\text{Er}^{3+}) \rightarrow ^2\text{F}_{7/2} (\text{Yb}^{3+}) + ^4\text{F}_{9/2} (\text{Er}^{3+})$]; синее излучение (~ 408 нм) и зеленое излучение (~ 526 нм и ~ 533 нм) могут испускаться из $^2\text{H}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ и $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (а также $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$) с помощью аналогичного механизма, соответственно (рис. 10).

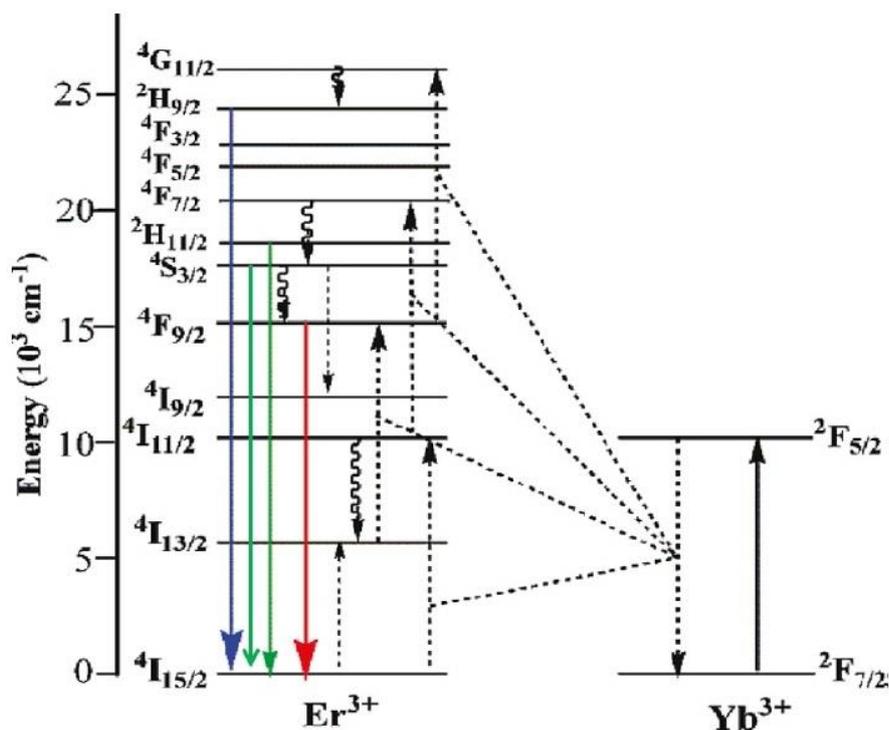


Рис. 10. Энергетическая диаграмма переходов между Yb^{3+} и Er^{3+} при ап-конверсионной люминесценции [96].

1.3.2. Области применения ап-конверсионных люминофоров

Ап-конверсионные наноматериалы являются перспективной альтернативой традиционным органическим красителям и квантовым точкам для медицинских приложений благодаря высоким величинам квантового выхода, длительному времени жизни возбужденного состояния, высокой фотостабильностью, узким полосам излучения, низким оптическим фоновым шумом из-за отсутствия флуоресценции при БИК излучении, а также низкой токсичностью. В последнее время активно развивается применение ап-конверсионных наноматериалов в области оптических устройств, например, в качестве перезаписывающих оптических накопителей [97]. Кроме того, их применение возможно в маркировке биологических материалов [98-100], гомогенном анализе [101, 102], а также в ДНК-микрочипинге [103], доставке

лекарственных средств [104], диагностики и терапии рака, в т. ч. фотодинамической терапии [12, 105, 106].

Применений ап-конверсионных наноматериалов в фотодинамической терапии

Под термином фотодинамическая терапия (ФДТ) подразумевают нехирургический метод лечения опухолей, основанный на селективном накоплении [107] в опухолевой ткани определенных светопоглощающих препаратов (фотосенсибилизаторов), способных вызывать фотореакции в биологических тканях после облучения их светом определенной длины волны. Фотосенсибилизаторы (ФС) должны быть малотоксичными, иметь однородную и стабильную структуру, возбуждаться в области максимума прозрачности человеческих тканей, а главное иметь высокую селективность накопления в опухолях и при этом быстро выводиться из организма [108].

В настоящее время разработанная клиническая практика фотодинамической терапии состоит из следующих стадий [12]:

- введение внутривенно или перорально раствора с препаратом;
- накопление оптимальной концентрации препарата в опухоли по сравнению с нормальными тканями вокруг нее;
- воздействие на препарат определенной длиной волны для генерации активных форм кислородных радикалов, а именно синглетного кислорода, в раковых клетках;
- гибель раковых клеток и частичное или полное восстановление пораженных участков организма.

Фотодинамическая терапия стала популярным и приемлемым методом в последние годы [109] за счет лучшей селективности по отношению к опухоли и более низкой токсичностью с наименьшим количеством побочных эффектов по сравнению с лучевой терапией и химиотерапией [110].

Одним из существенных недостатков фотосенсибилизаторов является то, что их полоса поглощения (менее 700 нм) лежит вне области прозрачности тканей

(700 – 1000 нм) и, следовательно, возможна терапия только тех опухолей, которые расположены на поверхности или неглубоко в организме человека.

Для устранения данного недостатка разрабатываются препараты нового поколения, основанные на явлении ап-конверсии [12]. Новый подход в фотодинамической терапии заключается в следующем. Необходимо создание композитного материала, матрицей которого может выступать NaYF_4 , MF_2 ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$), RF_3 ($R = \text{РЗЭ}$) (как перспективные наноматериалы, имеющие короткий фононный спектр, широкую полосу пропускания), при этом матрица должна быть легирована строго определенной парой РЗЭ, обладающих ап-конверсионными свойствами. Одним из элементов данной пары редкоземельных элементов должен являться ион иттербия, имеющий простую энергетическую структуру уровней и позволяющий эффективно с помощью дешевых лазерных источников накачки производить его возбуждение, часть которого он, в свою очередь, передаст на второй редкоземельный катион, который в свою очередь будет люминесцировать. В качестве второго редкоземельного катиона возможно использовать либо ионы Er , либо Tm , либо Ho . Легированная матрица должна покрываться ПАВ для перевода неорганических наночастиц в гидрофильное состояние, для предотвращения тушения люминесценции водой, а также для присоединения фотосенсибилизаторов к матрице. В качестве ПАВ могут выступать полиэтиленимин, SiO_2 , лимонная кислота и др. Общая схема работы препарата нового поколения проиллюстрирована на рис. 11.

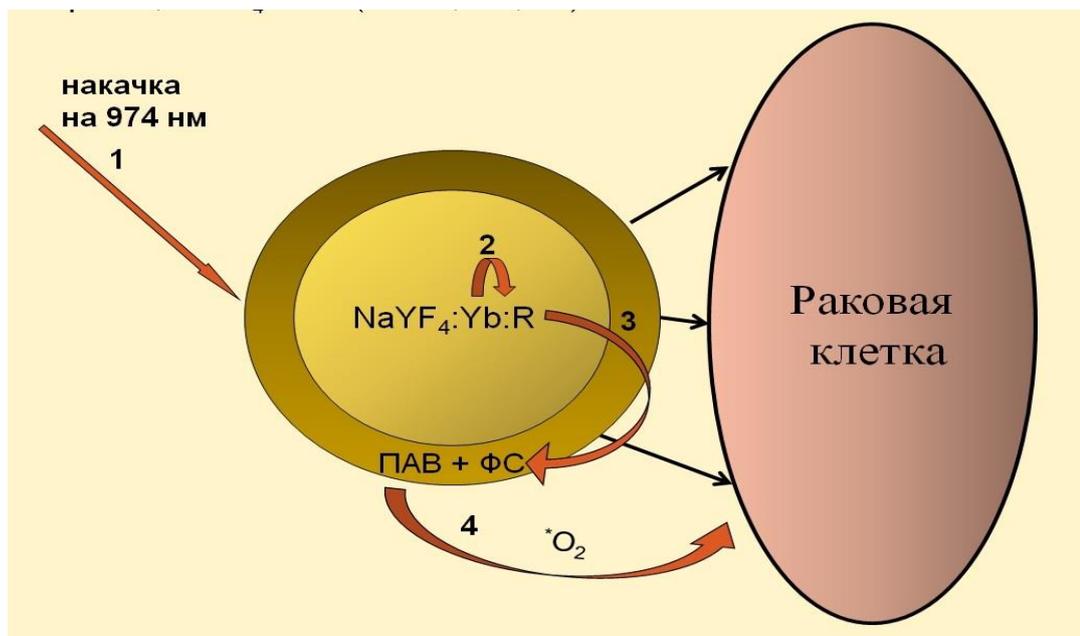


Рис. 11. Общая схема работы препаратов нового поколения, R = Er, Tm, Ho; ПАВ – поверхностно-активные вещества, ФС – фотосенсибилизатор, $^1\text{O}_2$ – синглетный кислород.

При воздействии в ближней ИК области спектра (БИК) в полосе прозрачности тканей на длине волны 970-980 нм в полосу поглощения иона иттербия, иттербий будет переходить в возбужденное состояние и передавать часть поглощенной энергии второму катиону из редкоземельной пары элементов. Второй катион из пары РЗЭ будет люминесцировать в видимом диапазоне спектра. В случае перекрытия полосы люминесценции РЗЭ в видимой области спектра с полосой поглощения фотосенсибилизатора, ФС начнет производить активные формы кислорода, в том числе пероксиды, надпероксиды, синглетный кислород, воздействие которых на раковую клетку приведет к ее гибели [111-113].

Наиболее эффективными ап-конверсионными матрицами считаются NaYF_4 и изоструктурный ему NaGdF_4 [114, 115].

В работе [116] фотодинамический эффект ап-конверсионных наночастиц NaYF_4 , покрытых оксидом кремния и фотосенсибилизатором - фталоцианином

цинка, исследовался на раковых клетках мышей. Получение синглетного кислорода при облучении на 980 нм раковых клеток свидетельствует об эффективности использования схемы NaYF_4 + фталоцианин цинка. Поэтому наиболее часто для исследований в ФДТ используют наночастицы NaYF_4 легированные Yb и Er благодаря высоким величинам КПД ап-конверсионной люминесценции [117]. В работе [118] при исследовании воздействия фотодинамического эффекта на раковые клетки NaYF_4 покрывался полиэтиленгликолем. В [87] термическим разложением были синтезированы трехслойные композитные наночастицы с биосовместимым внешним слоем в диапазоне размеров 100 - 300 нм и приведены люминесцентные исследования. В работах [119, 120] исследованы наночастицы NaYF_4 , легированные редкоземельными элементами, которые демонстрируют ап-конверсионную люминесценцию разных цветов при варьировании концентрации РЗЭ, что перспективно для дальнейших исследовательских биомедицинских работ.

Применение в оптической визуализации и аналитических биодатчиках

Ап-конверсионные наночастицы изучаются и широко используются для визуализации клеток [121-123]. В работе [124] были синтезированы ап-конверсионные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$, покрытые полиэтиленгликолем, средний размер частиц которых составлял 50 нм. Авторы вводили крысам синтезированные частицы непосредственно под кожу. При возбуждении на 980 нм наночастицы обнаруживались на глубине до 10 мм, при этом отчетливо наблюдалась флуоресценция. Эти результаты показали более высокую флуоресценцию по сравнению с квантовыми точками. Ап-конверсионные наночастицы были успешно применены в качестве контрастных агентов в магнитно-резонансной томографии (МРТ) в естественных условиях [125], для этого наночастицы $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ вводили в клетки крыс. При этом увеличение ап-конверсионной люминесценции происходило при увеличении концентрации

Gd. В работе [18] ап-конверсионные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ легированные 30 мол. % Mn, а также наночастицы KMnF_3 , легированные Yb/Er, Yb/Ho и Yb/Tm при использовании их для визуализации показали значительную глубину проникновения излучаемого света.

Ап-конверсионные наночастицы используются для чувствительного обнаружения олигонуклеотидов [103, 126]. Для конструкции нуклеотидного датчика [127] в качестве донора энергии использовали ап-конверсионные наночастицы, в качестве акцептора энергии – флуорофоры. Особенностью этого типа датчика является высокая чувствительность обнаружения, т.к. отсутствует автофлуоресценция при возбуждении БИК светом.

Выводы из обзора литературы

Анализ литературных данных показал возрастающий интерес к нанопорошкам фторидов, обладающими уникальными физико-химическими свойствами [1], применимых для обширных областей применения, в т.ч. для биомедицинских исследований [12]. Перспективными материалами для биомедицинских исследований выступают ап-конверсионные фторидные люминофоры видимого диапазона света, использование которых имеет большие преимущества по сравнению с квантовыми точками и органическими красителями, благодаря низкому фону автофлуоресценции, узким полосам люминесценции, фотостабильности и др. [16]. Для биомедицинских исследований необходимо создавать порошки, обладающие высоким энергетическим выходом ап-конверсионной люминесценции, малотоксичные, фотостабильные, способные образовывать устойчивые коллоидные растворы, при этом размер частиц должен составлять 30-80 нм [114, 115].

Для синтеза нанопорошков фторидов используют различные способы синтеза [12, 22]: гидротермальный метод, термическое разложение, механохимический синтез, метод осаждения, золь-гель метод и др., которые позволяют в той или иной степени контролировать размер и форму частиц. В

представленной работе был выбран метод осаждения из водных растворов, т.к. в отличие от остальных методов синтеза порошков, он не требует повышенных температур и давлений, а также сложного аппаратного оформления. Использование данного метода позволит упростить технологию синтеза ап-конверсионных люминофоров для биомедицинских исследований.

2. Методики характеристики и синтеза нанопорошков

2.1. Рентгенофазовый анализ

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме.

Рентгеновские лучи – один из видов электромагнитного излучения, длина волны которого для медного анода $\lambda(\alpha_1) \sim 1,54051 \text{ \AA}$. Они возникают под действием бомбардировки материала анода рентгеновской трубки заряженными частицами высокой энергии, например, электронами, ускоренными большой разностью потенциалов. Энергия первичных электронов достаточна для выбивания $1s$ -электронов (K -оболочка) меди (анода). Электроны с внешних орбиталей быстро переходят на освободившиеся внутренние $1s$ -уровни. Выделяющаяся при этом энергия испускается в виде рентгеновского излучения. Возникает сплошной спектр испускания рентгеновских лучей. Дифракционной решёткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решётка вещества [128].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН 4М с $\text{CuK}\alpha_1$ излучением с монохроматором из пиролитического графита и BRUKER D8 ADVANCE с $\text{CuK}\alpha_1$ излучением. Для снятия рентгенограмм образец тщательно растирали в порошок и помещали в кювету. Съёмку рентгенограмм проводили со скоростью 2 град/мин в интервале углов от 10 до 75 градусов 2Θ . Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью рентгеновской порошковой базы данных PCPDFWIN. Для обработки данных использовали программу Difwin1. Расчет параметров решетки проводили с помощью программы Powder 2.0 и TOPAS (величина ошибки ΔQ в программе Powder 2.0 принималась менее 10, где $\Delta Q = 10^4/d_{\text{расч}}^2 - 10^4/d_{\text{теор}}^2$ (8), в TOPAS R_{WP} был не более 3). Снятие рентгенограмм было осуществлено в Научном Центре Лазерных материалов и технологий (НЦЛМТ) ИОФ РАН к.ф.м.н. Вороновым В.В. и аспирантом Ермаковым Р.П.

2.2. *Просвечивающая электронная микроскопия*

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является наиболее эффективным и многогранным методом исследования морфологии и структуры материалов. Просвечивающий электронный микроскоп применяет в качестве осветителя пучок электронов (длина волны 0,005 нм, ускорение в электрическом поле, образуемом при напряжении более 100 000 В). Для исследований методом ПЭМ обычно используют образцы толщиной менее 500 нм (чаще менее 100–200 нм). Чем больше толщина образца, тем больше должно быть ускоряющее напряжение пучка электронов. Разрешение ПЭМ составляет десятки нанометров, однако существуют модификации метода ПЭМ, для которых разрешение может достигать 0,2 нм, а при применении специальных корректоров сферической аберрации - 0,05 нм. Просвечивающий электронный микроскоп с использованием дополнительных детекторов позволяет реализовать различные методики микроанализа образцов - спектроскопию энергетических потерь электронов, рентгеноспектральный микроанализ и др. В работе был использован микроскоп Carl Zeiss Libra 200 FE.

Работа по снятию изображений ПЭМ была выполнена в Центре коллективного пользования ИОФ РАН м.н.с. Уваровым О.В.

2.3. *Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (EDAX)*

Принцип работы СЭМ заключается в сканировании поверхности образца сфокусированным электронным пучком и анализе отраженных от поверхности частиц и возникающего в результате взаимодействия электронов с веществом рентгеновского излучения. Энергодисперсионный анализ позволяет производить неразрушающий качественный и количественный рентгеновский анализ объектов, а также получать карты и профили распределения элементов. В работе использовался микроскоп Carl Zeiss NVision 40.

Работа была выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН д.х.н. Ивановым В.К. и к.х.н. Баранчиковым А.Е.

2.4. Методика регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции и расчета энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции порошков

Спектральные исследования включали в себя регистрацию спектров люминесценции ап-конверсии, а также измерение и расчет величин энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции.

Люминесцентные исследования проводились с использованием установки для лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии, включающей волоконно-оптический спектроанализатор ЛЭСА-01-Биоспек и лазер на 974 нм (ЗАО «Биоспек», г. Москва, Россия). Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра измеряли с помощью установки, в которой исследуемый образец помещался в модифицированную интегрирующую сферу производства Avantes, возбуждающее ИК-излучение вводилось внутрь сферы, рассеянное излучение из сферы собиралось волокном, соединенным со спектрометром (рис. 12). Возбуждение люминесценции ап-конверсии осуществляли лазером с длиной волны 974 нм и мощностью 1 Вт. Образцы в виде порошков насыпали между двумя покровными стеклами, которые затем скрепляли между собой и помещали внутрь интегрирующей сферы. Спектральные данные анализировались с помощью программы обработки спектров UnoMomento с учетом аппаратной функции спектрометра и интегрирующей сферы.

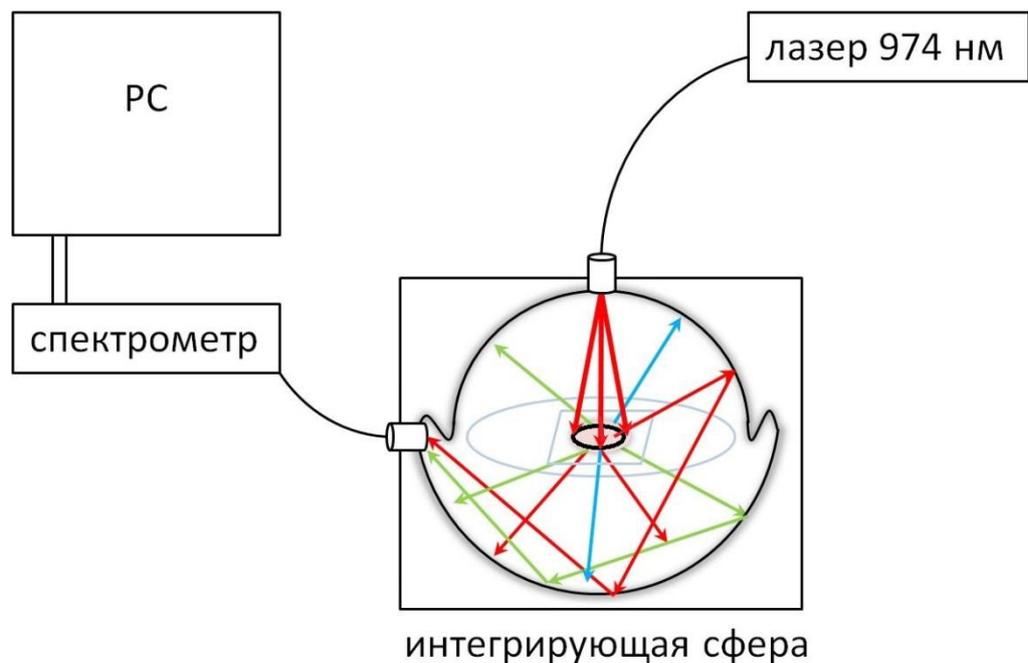


Рис. 12. Схема проведения измерения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции наночастиц: интегрирующая сфера с образцом, спектрометр, лазер 974 нм, образец, компьютер с программой обработки спектров, волоконные световоды.

Для учета аппаратной функции спектрометра предварительно проводилась калибровка установки.

Расчет энергетического выхода (КПД) ап-конверсионной люминесценции проводили по формуле:

$$КПД = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} P_{i_emitted}^{Sample}}{P_{974_absorbed}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} P_{i_emitted}^{Sample}}{P_{974_scattered}^{Reference} - P_{974_scattered}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} k p_i \cdot S_i^{Sample}}{k p_{974} (S_{974}^{Reference} - S_{974}^{Sample})} \quad (9.1),$$

$P_{974_absorbed}^{Sample}$ – мощность возбуждающего лазера 974 нм,

где

поглощаемая исследуемым образцом, измеряемая как разность мощности рассеянного лазерного излучения от референсного непоглощающего образца $P_{974_scattered}^{Reference}$ и исследуемого образца $P_{974_scattered}^{Sample}$, $k p_i$ – калибровочные коэффициенты, характеризующие чувствительность спектрометра во всех i

исследуемых диапазонах длин волн, S_i – интегральная площадь под спектром соответствующего пика. В качестве референсного непоглощающего образца были синтезированы наночастицы NaYF_4 , не содержащие ионов активаторов.

Для проведения сравнения люминесцентных характеристик синтезированных образцов с литературными данными проводилось определение квантового выхода ап-конверсионной люминесценции по формуле:

$$QY = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} N_{em} \cdot E_{i_emitted}^{Sample}}{N_{abs} \cdot E_{974_absorbed}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} N_{em} \cdot E_{i_emitted}^{Sample}}{N_{abs} \cdot E_{974_scattered}^{Reference} - N_{abs} \cdot E_{974_scattered}^{Sample}} = \frac{\sum_i^{i=1,2,3} kf_i \cdot S_i^{Sample}}{kf_{974} (S_{974}^{Reference} - S_{974}^{Sample})} \quad (9.2),$$

где N_{em} – количество фотонов, испускаемых в видимом диапазоне (400-800 нм) ионами активатора, при поглощении ионами донорами количества фотонов N_{abs} на длине волны накачки 974 нм; $E_{emitted}^{sample}$ и E_{abs} – энергия излученных и поглощенных квантов на соответствующей длине волны, соответственно, kf_i – поправочные коэффициенты.

Работа была выполнена в Центре естественнонаучных исследований (ЦЕНИ) ИОФ РАН к.ф.-м.н., с.н.с. Рябовой А.В. и аспиранткой Поминовой Д.В.

2.5. Методика регистрации синглетного кислорода и его фотодинамической активности

Квантовый выход образования синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) для ап-конверсионных наночастиц с конъюгированным фталоцианином алюминия был определен по уменьшению оптического поглощения ловушки подходящего химического тушителя $^1\text{O}_2$ – тетра- α, α' -(антрацен-9,10-диил)-*бис*-метилмалоната натрия (ADMA, производства ФГУП ГНЦ «НИОПИК», Россия) [129]. Это соединение, поглощающее в области 350-400 нм, было специально синтезировано для использования в водных средах: при взаимодействии с $^1\text{O}_2$ молекула ADMA окисляется и ее окисленная форма не имеет оптического поглощения. Измерения проводили на спектрофотометре Hitachi U-3400 (679 нм, плотность мощности

излучения 200 мВт/см^2). В измерениях применялись кюветы с оптическим путем 10 мм, начальная концентрация ADMA 0,025 мг/мл, концентрация фталоцианинов в исследуемых растворах без наночастиц и в коллоидных растворах наночастиц, конъюгированных с фталоцианинами – 10 мг/л, точность определения квантового выхода $^1\text{O}_2$ составила 5%. Количественно уменьшение пика поглощения ADMA фиксировали на длине волны 380 нм, и для оценки эффективности генерации синглетного кислорода наночастицами с конъюгированными фталоцианинами его сравнивали с эффективностью генерации синглетного кислорода фталоцианином алюминия, которая при условии отсутствия его агрегации составляет $0,21 \pm 0,01$.

Фотодинамическая активность была определена по скорости необратимого химического тушения $^1\text{O}_2$ при реакциях с биологическими молекулами, а именно по методу спектроскопического измерения содержания кислорода в объекте по степени оксигенации гемоглобина [130].

Работа по конъюгации полиэтиленимина и фталоцианина алюминия к поверхности частиц $\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4$ была проведена аспирантом Климовым А.И. в МГУ им. М.В. Ломоносова. Работа по регистрации синглетного кислорода от образца $\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,10}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4$ с конъюгированным фталоцианином алюминия и полиэтиленимином, а также подтверждение фотодинамической активности полученного синглетного кислорода была выполнена в ЦЕНИ ИОФ РАН к.ф.-м.н., с.н.с. Рябовой А.В.

2.6. Исходные материалы

В качестве исходных веществ были использованы: фторид натрия, шестиводный нитрат иттрия, шестиводный нитрат иттербия, пятиводный нитрат эрбия, пятиводный нитрат гольмия, пятиводный нитрат тулия (производство ООО «ЛАНХИТ»); полиэтиленимин производства Aldrich, Германия (600-1000 kD и 25 kD); изопропиловый спирт, лимонная, азотная и фтороводородная кислоты (производство ООО «Химмед»). Квалификации исходных веществ приведены в таблице № 4. Реактивы не проходили дополнительные стадии очистки.

Таблица 4. Марки чистоты химических реактивов.

Химическая формула	Марка чистоты
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	«99,99»
$Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	«99,99»
$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	«99,99»
$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	«99,99»
$Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	«99,99»
NaF	«ос.ч. 9-3»
Полиэтиленимин (ПЭИ)	CAS 9002-98-6
Лимонная кислота - $C_6H_8O_7$	«ч.д.а»
HNO_3	«х.ч.»
HF	ос.ч. 27-5
Изопропиловый спирт $(CH_3)_2(CH)OH$	«ос.ч. 11-5»
H_2O	Бидистиллят

2.7. Методика синтеза

Метод осаждения из водных растворов заключается в покапельном добавлении одного раствора в другой при интенсивном перемешивании образующего раствора и последующего образования осадка. К достоинствам выбранного метода следует отнести: высокую скорость процесса и производительность, простоту аппаратного оформления, низкие экономические затраты. К недостаткам метода относятся: широкое распределение частиц по размерам, адсорбция воды на поверхности частиц, возможное загрязнение осадков примесями из маточного раствора.

В экспериментах использовали различные соотношения исходных компонентов NaF к $Y(NO_3)_3$. Избыток фторида натрия рассчитывали умножением стехиометрического весового количества на принятую величину его избытка. Концентрации водных растворов фторида натрия и нитратов редкоземельных элементов были одинаковыми и составляли от 0,05 до 1 моль/л.

Процесс осаждения порошков в общем виде описывается химической реакцией:



Приготавливали навески нитратов редкоземельных элементов Y, Yb и R (R = Er, Tm и Ho), фторида натрия, растворяли их в бидистиллированной воде.

Например, для синтеза порошка состава $NaY_{0,6}Yb_{0,3}Er_{0,1}F_4$ с теоретическим выходом продукта 5 г, десятикратным избытком фторида натрия по отношению к нитратам редкоземельных элементов, $C_{исх.р-ров} = 0,35M$, массы навесок исходных реактивов составили: $m [NaF] = 38$ г, $m [Y(NO_3)_3 \times 6H_2O] = 5,1975$ г, $m [Yb(NO_3)_3 \times 6H_2O] = 3,1695$ г, $m [Er(NO_3)_3 \times 6H_2O] = 0,9795$ г; объемы дистиллированной воды: для фторида натрия 2580 мл, для нитратов РЗЭ 66 мл. При этом практический выход порошков составлял от 80 до 90 %.

Приготовленные растворы нитратов РЗЭ сливали в один раствор, и далее по капельно добавляли в раствор фторида натрия, который находился в пластиковой емкости, накрытой крышкой, и интенсивно перемешивался магнитной мешалкой. Данный метод условно назвали «прямым» методом синтеза. Схема установки приведена на рисунке 13а.

При перемешивании раствор становился мутным вследствие образования взвеси осадка. Полученную взвесь оставляли отстаиваться для выпадения осадка на дно, затем, после отстаивания, верхний прозрачный слой декантировали, добавляли бидистиллированную воду и перемешивали магнитной мешалкой. После выпадения осадка на дно верхний прозрачный слой снова декантировали и проводили промывку. Необходимость проведения подобных отмывок обусловлена наличием нитрат-ионов в осадке. Присутствие нитрат-ионов

определяли с помощью качественной реакции с дифениламином. Эта реакция основана на окислении дифениламина. При этом вначале образуется бесцветный дифенилбензидин (11), который при дальнейшем окислении превращается в хиноидное производное дифенилбензидина (12), имеющее синюю окраску.

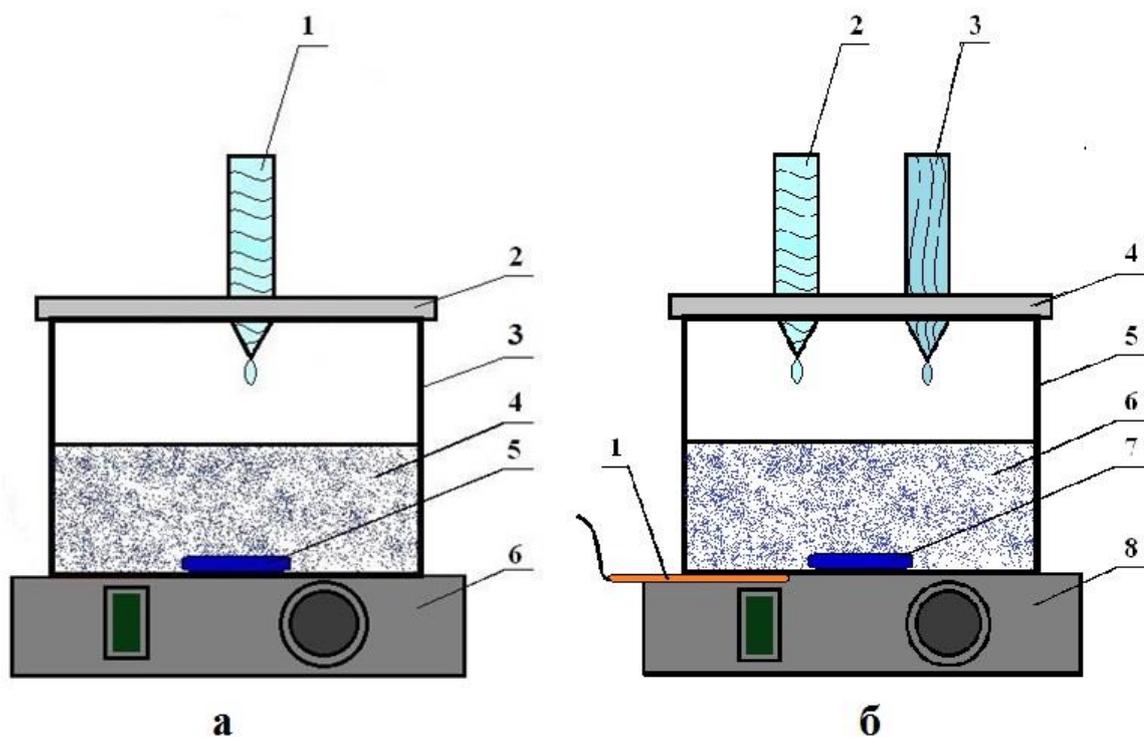
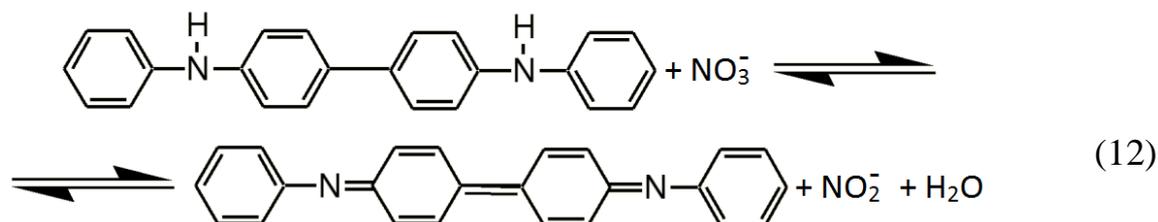
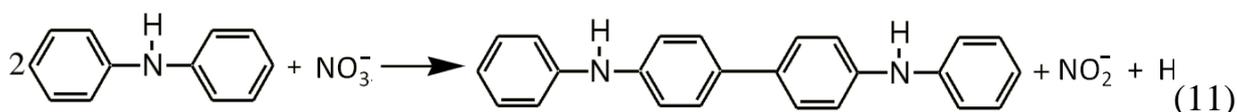


Рис. 13. Схема установки для смешивания растворов. [а] – «прямой» метод синтеза: 1 – делительная воронка; 2 – пластиковая крышка; 3 – пластиковая емкость; 4 – исходный раствор; 5 – перемешивающий магнит; 6 – электромагнитная мешалка с функцией нагрева; [б] – одновременное прикапывание: 1 – термopара, 2, 3 – делительные воронки с исходными растворами, 4 - пластиковая крышка, 5 – пластиковая емкость, 6 - исходный раствор лимонной кислоты, 7 - перемешивающий магнит, 8 - электромагнитная мешалка с функцией нагрева.



После проведения необходимого количества промывок, раствор оставляли до выпадения осадка на дно, верхний слой декантировали. Сушку полученного таким образом осадка проводили на воздухе при температуре 40 °С. Общая блок-схема последовательных этапов синтеза приведена на рис. 14.



Рис. 14. Общая блок-схема последовательных этапов синтеза методом осаждения из водных растворов.

Методика «обратного» синтеза включает в себя аналогичные стадии, что и методика «прямого» синтеза, но на первоначальном этапе синтеза покапельно

добавляют раствор фторида натрия в перемешивающийся раствор нитратов редкоземельных элементов.

В ряде случаев при синтезе порошков фторидов была использована методика, получившая название «быстрый синтез», которую использовали для уменьшения времени синтеза. Продолжительность эксперимента значительно сокращалась по сравнению со стандартной методикой осаждения. Навески нитратов редкоземельных элементов смешивали вместе, затем одновременно растворяли их в общем объеме воды и раствор тщательно перемешивали. Аналогично готовили раствор фторида натрия. Далее раствор NaF по капельно добавляли в раствор нитратов и в течение 10-60 минут перемешивали с помощью магнитной мешалки. Затем раствор отправляли на центрифугирование, продолжительность которого составляла 3-8 минут при скорости вращения 1500–7500 оборотов в минуту. Полученный осадок декантировали от маточного раствора и 2 раза проводили промывку бидистиллированной водой или изопропиловым спиртом. После второго центрифугирования и промывки осадок отправляли на сушку при температуре 40 °С.

В некоторых случаях при синтезе использовали органические вещества (полиэтиленмин или лимонная кислота). Выбор данных веществ обусловлен их способностью адсорбироваться на поверхности частиц и препятствовать их агрегации, а также образовывать стабильные коллоидные растворы и предотвращать тушение люминесценции растворителем (в данной работе в качестве растворителя использовали воду).

Синтез с использованием ПЭИ проводили по стандартной схеме, при этом полиэтиленмин добавляли в раствор либо нитратов, либо фторида натрия, тщательно перемешивали (с помощью магнитной мешалки или УЗ-диспергатора), затем к полученной суспензии по капельно добавляли соответственно либо раствор фторида натрия, либо раствор нитратов редкоземельных элементов.

При использовании лимонной кислоты методика синтеза заключалась в следующем. Приготавливали навески лимонной кислоты, нитратов

редкоземельных элементов (Y, Yb и Er) и фторида натрия, которые затем растворяли в бидистиллированной воде. В результате получали водные растворы лимонной кислоты (0,04-0,46 моль/л), фторида натрия (0,35-1,0 моль/л) и нитратов редкоземельных элементов (0,35-0,42 моль/л). Значение pH раствора лимонной кислоты доводили до 6 путем добавления гидроксида аммония (NH₄OH). Далее раствор лимонной кислоты нагревали до 75-90 °С. Затем к полученному раствору последовательно покапельно добавляли раствор фторида натрия, затем раствор нитратов РЗЭ («прямой синтез»); либо общий раствор нитратов РЗЭ, затем раствор фторида натрия («обратный синтез»); либо производили одновременное покапельное добавление исходных растворов в раствор лимонной кислоты (рис. 13 б). Время перемешивания реагентов и время отмывки составляло 30 минут. При отделении осадка от маточного раствора использовали центрифугирование.

Для определения квантового выхода синглетного кислорода и его фотодинамической активности водные коллоидные растворы наночастиц образца NaY_{0,885}Yb_{0,1}Er_{0,015}F₄ с конъюгированным на их поверхности фотосенсибилизатором AlPc(C₂O₃)₄ (структурная формула которого представлена на рис. 15) были получены в несколько этапов. Синтезированные соосаждением из водных растворов ап-конверсионные наночастицы после сушки представляли собой сухой порошок без полимерного покрытия, поэтому на первом этапе проводили покрытие наночастиц полиэтиленмином. В горячий водный раствор ПЭИ (60 °С) добавляли сухой порошок, предварительно растертый в агатовой ступке. Полученный коллоид подвергали ультразвуковому диспергированию в течение часа, затем отгоняли воду с помощью вакуумной сушки. После этого осуществляли присоединение фталоцианина AlPc(C₂O₃)₄. В 30 мл 1-метил-2-пирролидона растворяли 0,012 г AlPc(C₂O₃)₄ (раствор 1). К раствору 1 добавляли полученные на первой стадии аминированные наночастицы, систему диспергировали в ультразвуковой ванне. Реакцию проводили в круглодонной колбе (емкость 50 мл) при умеренном перемешивании на водяной бане,

температура 95 °С в течение 3 ч. Полученные наночастицы центрифугировали (8000 об/мин) 10 мин, отделяли маточный раствор, осадок сушили 3-4 ч при 70÷80 °С. Для дальнейших исследований из полученного осадка готовили водные коллоиды при помощи ультразвукового диспергирования.

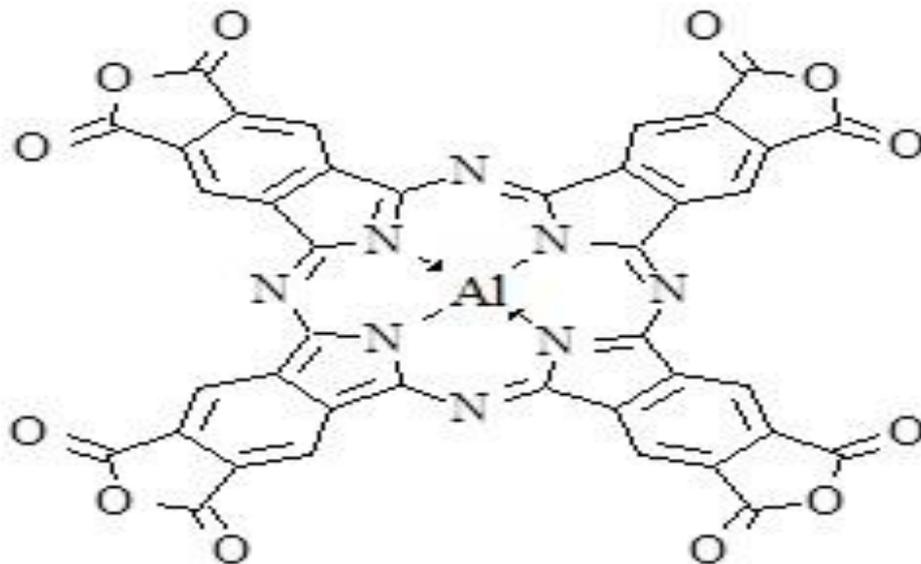


Рис. 15. Структурная формула фталоцианина алюминия

3. Результаты синтеза нанопорошков фторидов на основе NaYF_4 и их физико-химическая характеристика

3.1. Получение и характеристика порошков на основе матрицы NaYF_4

3.1.1. Синтез исходных матриц NaYF_4

Синтез матрицы NaYF_4 проводился при покапельном добавлении водного раствора нитратов РЗЭ к водному раствору фторида натрия. Концентрации исходных растворов были равны и составляли 0,35 М.

При синтезе NaYF_4 были выбраны различные соотношения исходных компонентов NaF к $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, а именно: 0,7:1; 1:1; 1,25:1; 2:1; 5:1; 10:1; 20:1. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 16.

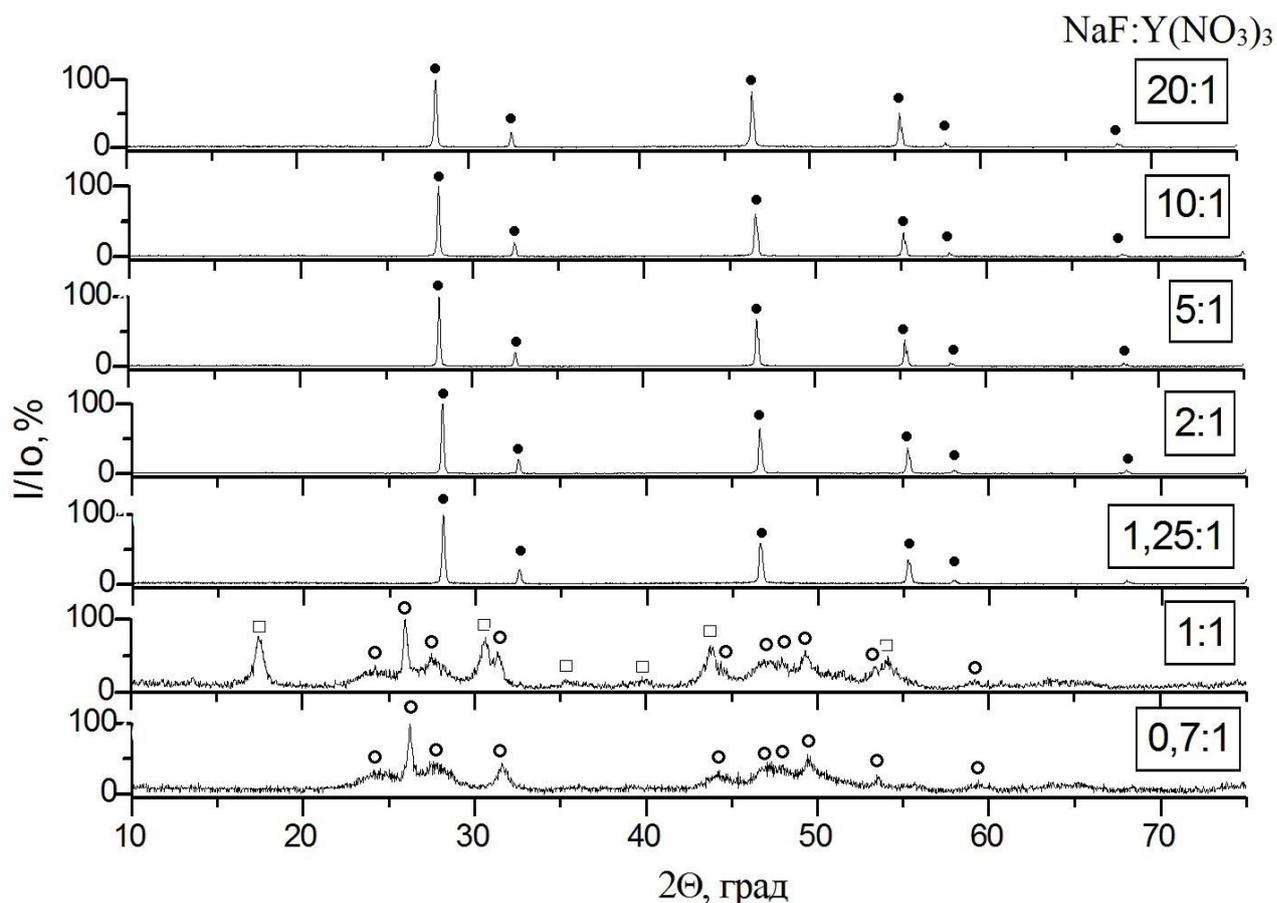


Рис. 16. Рентгенограммы NaYF_4 при различных соотношениях $\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (● - пики кубической фазы NaYF_4 , □ - пики гексагональной фазы NaYF_4 , ○ – пики ромбической фазы YF_3).

Анализ полученных образцов показал, что при использовании недостатка фторида натрия ожидаемо синтезируется фторид иттрия. При стехиометрическом соотношении фторида натрия к нитрату иттрия при «прямом» методе синтеза получаются двухфазные образцы, состоящие из фторида иттрия ромбической фазы и NaYF_4 гексагональной фазы. NaYF_4 кубической фазы синтезируется при избытке фторида натрия (1,25:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1).

В таблице 5 представлены параметры ячеек синтезированных образцов при различных соотношениях $\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3$.

**Таблица 5. Параметры ячеек синтезированных образцов
при избытке/недостатке NaF.**

Соотношение NaF:Y(NO ₃) ₃	Параметры ячеек, Å	
0.7:1	YF ₃	ромб. <i>P.</i> $a = 6,214(3)$, $b = 6,819(5)$, $c = 4,344(2)$
1:1	YF ₃	ромб. <i>P.</i> $a = 6,354(2)$, $b = 6,861(3)$, $c = 4,446(3)$
	β-NaYF ₄	гекс. <i>P.</i> $a = 5,93(1)$, $c = 3,46(1)$
1.25:1	α-NaYF ₄ (куб. <i>F</i>)	$a = 5,513(1)$
2:1		$a = 5,511(1)$
5:1		$a = 5,512(6)$
10:1		$a = 5,513(2)$
20:1		$a = 5,515(6)$

На основании зависимости параметра решетки флюоритовых твердых растворов Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} от содержания редкоземельного иона, приведенной в работе [54] были рассчитаны составы образцов по формуле (6). Ионный радиус для иттрия по литературным данным принимали равным 1.159 Å [54].

Рассчитанные составы для однофазных кубических образцов приведены в табл. 6.

**Таблица 6. Рассчитанные составы NaYF₄
при разных соотношениях NaF:Y(NO₃)₃.**

№ опыта, NaF:Y(NO ₃) ₃	Параметр <i>a</i> , Å	X	Рассчитанный состав
F300, NaF:Y(NO ₃) ₃ =20:1	5,515(6)	0,089	Na _{0,411} Y _{0,589} F _{2,178}
F776, NaF:Y(NO ₃) ₃ =10:1	5,513(2)	0,085	Na _{0,415} Y _{0,585} F _{2,17}
F360, NaF:Y(NO ₃) ₃ =5:1	5,5108(6)	0,081	Na _{0,419} Y _{0,581} F _{2,162}

F306, NaF:(NO ₃) ₃ =2:1	5,511(1)	0,082	Na _{0,418} Y _{0,582} F _{2,164}
F356, NaF:(NO ₃) ₃ =1,25:1	5,513(1)	0,085	Na _{0,415} Y _{0,585} F _{2,17}
среднее отклонение		0,084	
средний рассчитанный состав			Na _{0,416} Y _{0,584} F _{2,168}

Результаты расчетов твердых растворов показывают, что при всех исследуемых соотношениях NaF:Y(NO₃)₃ с избытком NaF синтезируется практически один и тот же твердый раствор нестехиометрического состава с недостатком по натрию.

По данным сканирующей электронной микроскопии порошок NaYF₄ (10:1) состоит из сферических агломератов размером 200 - 300 нм, образованными первичными наночастицами размером около 30 - 40 нм (рис.17).

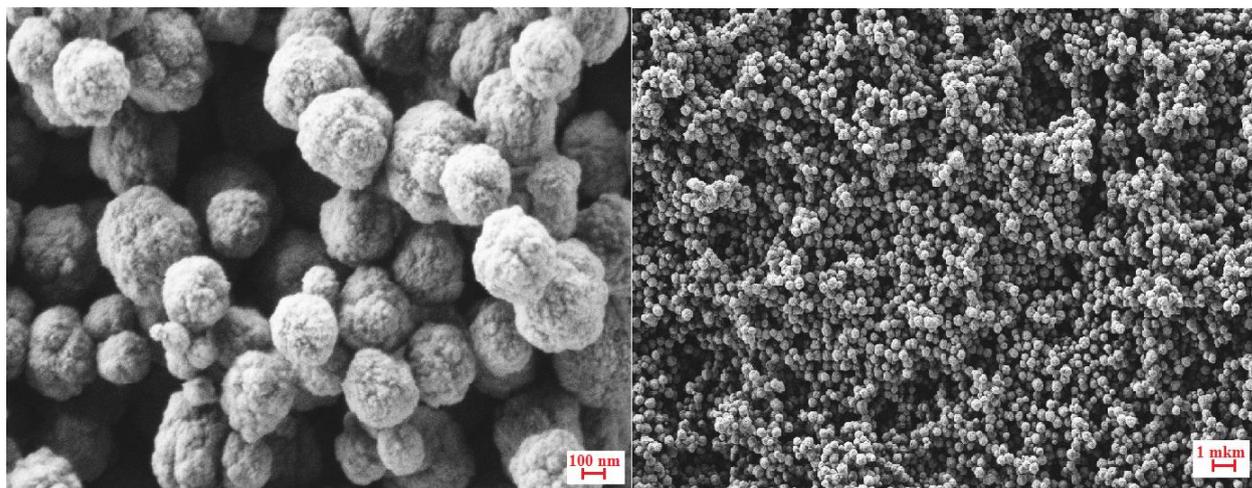


Рис. 17. СЭМ изображения образца номинального состава NaYF₄ (10:1, C = 0,35M).

Важным требованием, предъявленным к порошкам, является их однофазность. На примере образца с номинальным составом NaY_{0,8}Yb_{0,17}Er_{0,03}F₄ (NaF:Y(NO₃)₃ = 5:1, C_{р-ра} = 0,15M) было выявлено, что способ смешения исходных растворов влияет на однофазность полученных порошков. При смешении исходных растворов один в другой без прикапывания и перемешивания

образуются два твердых раствора кубической фазы (рис. 18а). Синтез образца аналогичного состава с покапельным добавлением одного исходного раствора в другой с одновременным перемешиванием получающегося раствора приводит к образованию однофазного образца кубической фазы (рис. 18б).

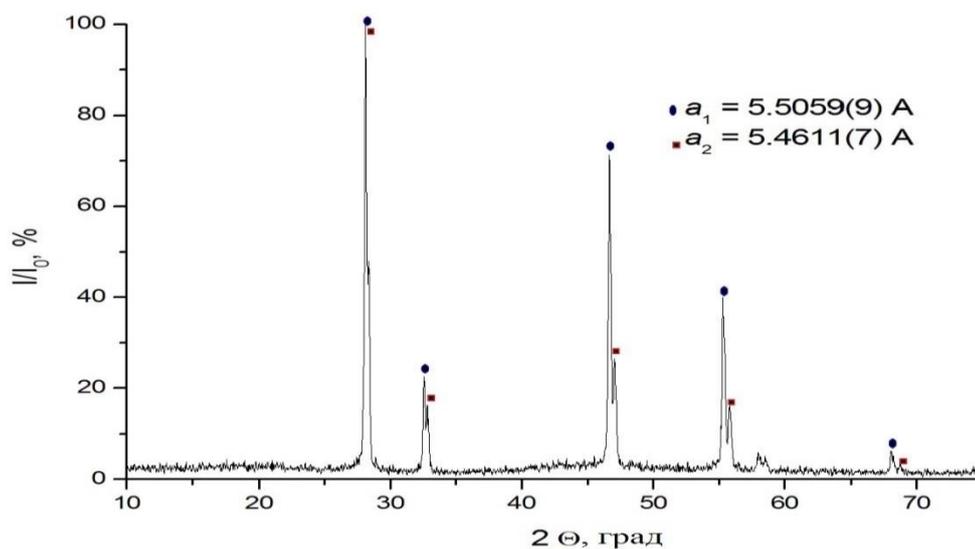


Рис. 18а. Рентгенограмма порошка с номинальным составом $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ без перемешивания.

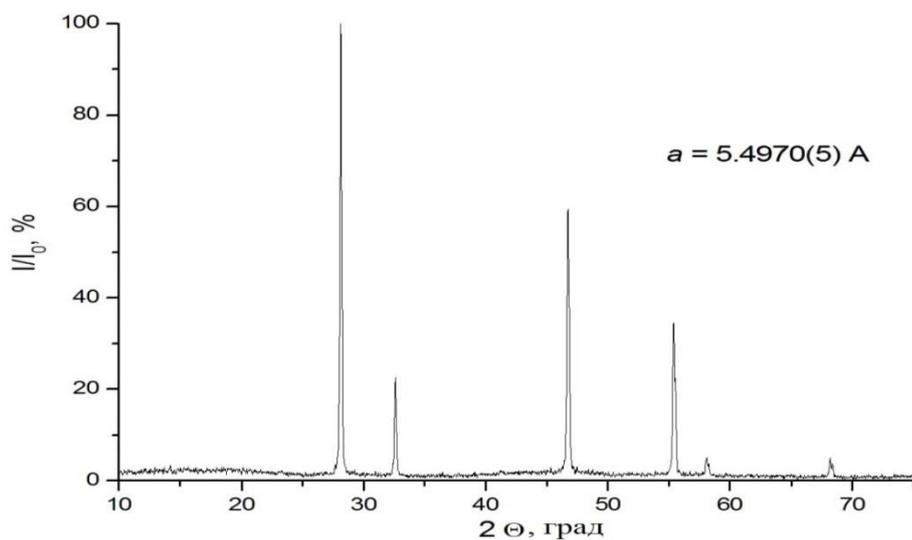


Рис. 18б. Рентгенограмма порошка с номинальным составом $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ с перемешиванием.

Таким образом, дальнейшие эксперименты проводили с обязательным покапельным добавлением исходных растворов при интенсивном перемешивании общего раствора для получения однофазных образцов.

3.1.2. Исследование влияния концентраций исходных веществ на параметры решетки (состав) образцов

Для исследования зависимости влияния концентраций растворов исходных веществ на параметры решетки образцов была проведена серия экспериментов для порошков номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ (соотношение $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3 = 5:1$). Раствор нитратов РЗЭ покапельно добавляли в раствор NaF – использовали т.н. «прямой синтез». Концентрации исходных растворов как нитратов РЗЭ, так и фторида натрия, были одинаковы и составляли 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.35, 0.5 М. Полученные образцы представляли собой однофазные порошки кубической фазы. Рентгенограммы образцов представлены на рис. 19.

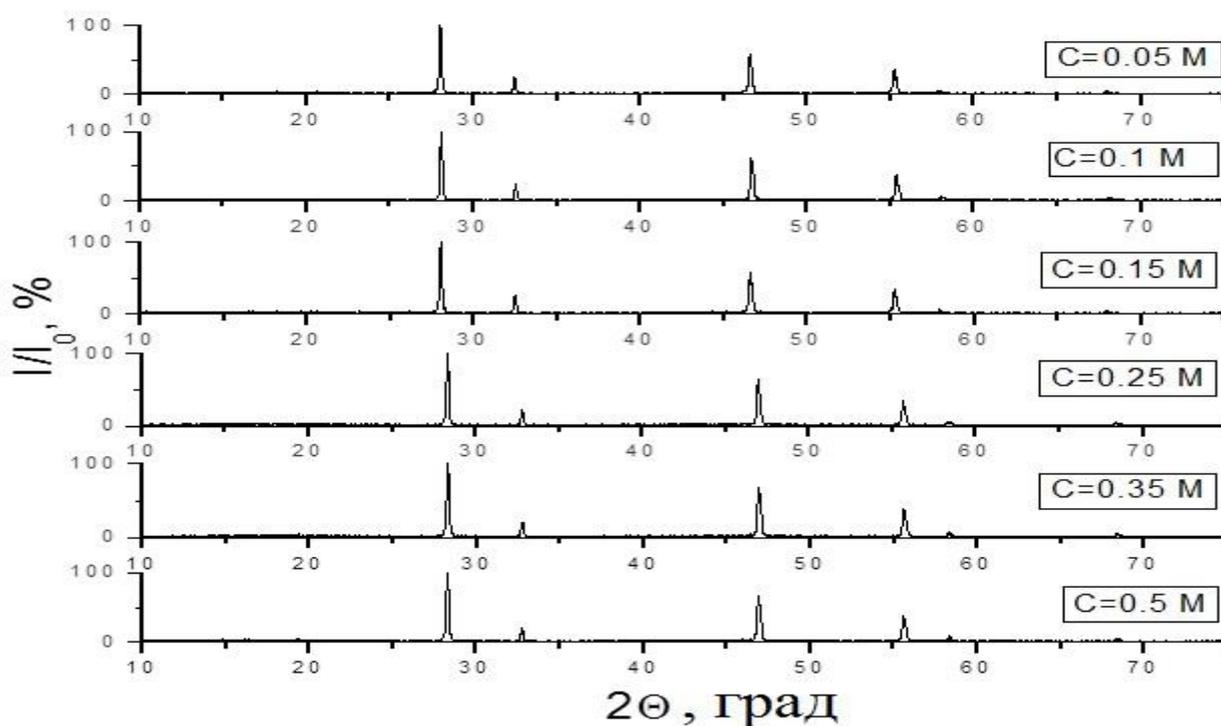


Рис. 19. Рентгенограммы порошков номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ («прямой синтез») при разных концентрациях исходного раствора.

Концентрации раствора, величины параметров ячеек и средний размер частиц по данным СЭМ приведены в табл. 7. Из таблицы 7 следует, что получающиеся порошки в среднем имеют область когерентного рассеяния 74 нм.

Таблица 7. Параметры решеток, ОКР, размеры частиц порошков («прямой синтез»).

№ Опыта	Концентрация раствора, М	Параметр решетки a, Å	D, нм	Средний размер частиц по СЭМ
F248Б	0,05	5,5135(2)	118	30-60
F248Г	0,1	5,5070(2)	63	90-100
F239	0,15	5,4970(5)	63	50-70
F248А	0,25	5,4961(2)	71	90-100
F248В	0,35	5,479(1)	67	50-90
F322	0,5	5,4838(3)	61	-

Результаты полученных значений параметров решеток синтезированных образцов показали, что при изменении концентрации растворов изменяются параметры ячеек и, следовательно, состав, при этом параметры кубических решеток, в общем, уменьшаются с увеличением концентраций исходных растворов.

На рисунке 20 приведена зависимость параметра решетки от концентрации раствора. При увеличении концентрации раствора параметр решетки уменьшается. Уравнение аппроксимации $a = 5,47796 + 0,04677e^{-C/0,19124}$, величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,90197$.

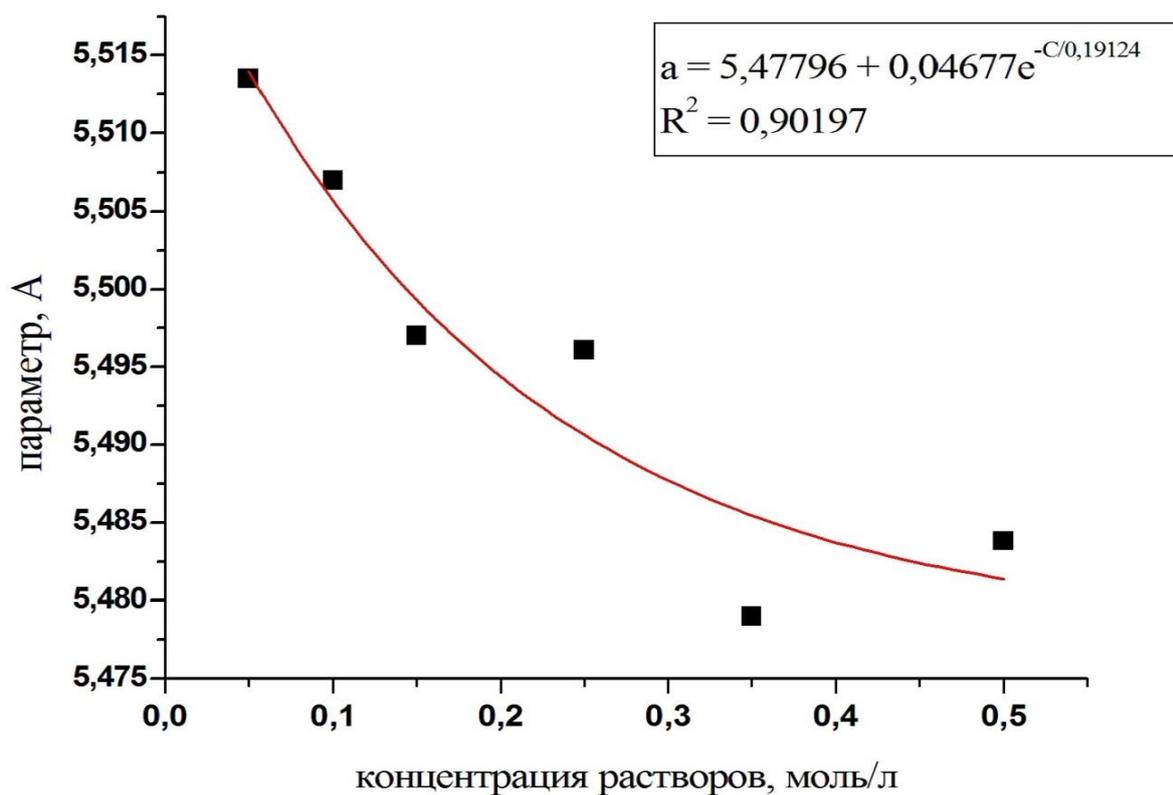


Рис. 20. Зависимость параметров кубической ячейки образцов состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ от концентрации раствора C («прямой синтез»).

Для полученных «прямым синтезом» порошков были сняты СЭМ изображения (рис.21-24).

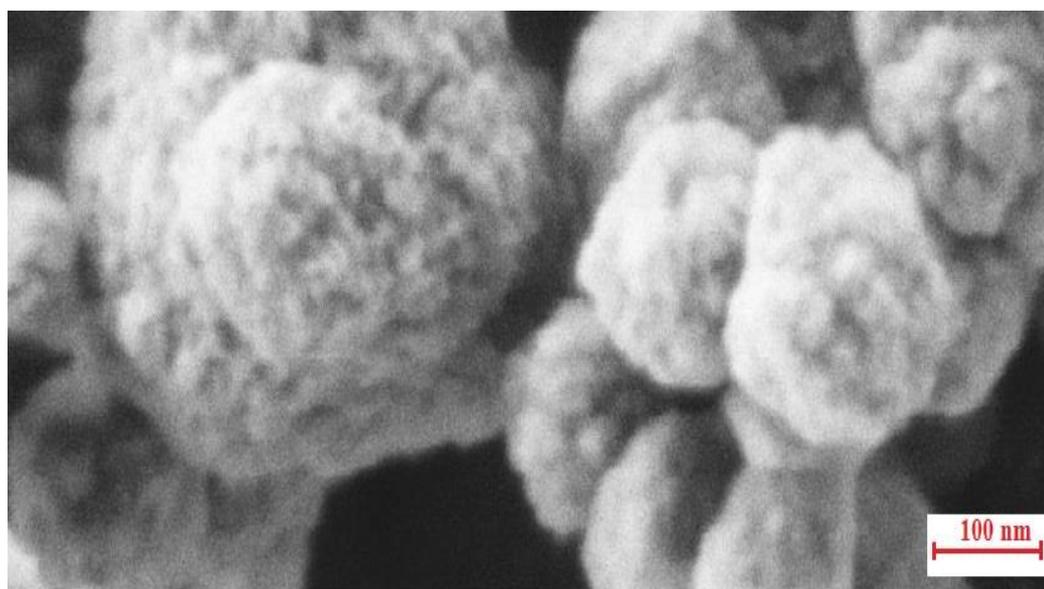


Рис. 21. СЭМ изображения образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при $C_{\text{раствора}} = 0,05\text{M}$ («прямой синтез»).

Данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 21) показывают, что частицы номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации раствора 0,05М образуют агломераты сферической формы, размер агломерата составляет 300 - 400 нм. Агломераты в свою очередь состоят из первичных частиц, размер которых 30 - 60 нм.

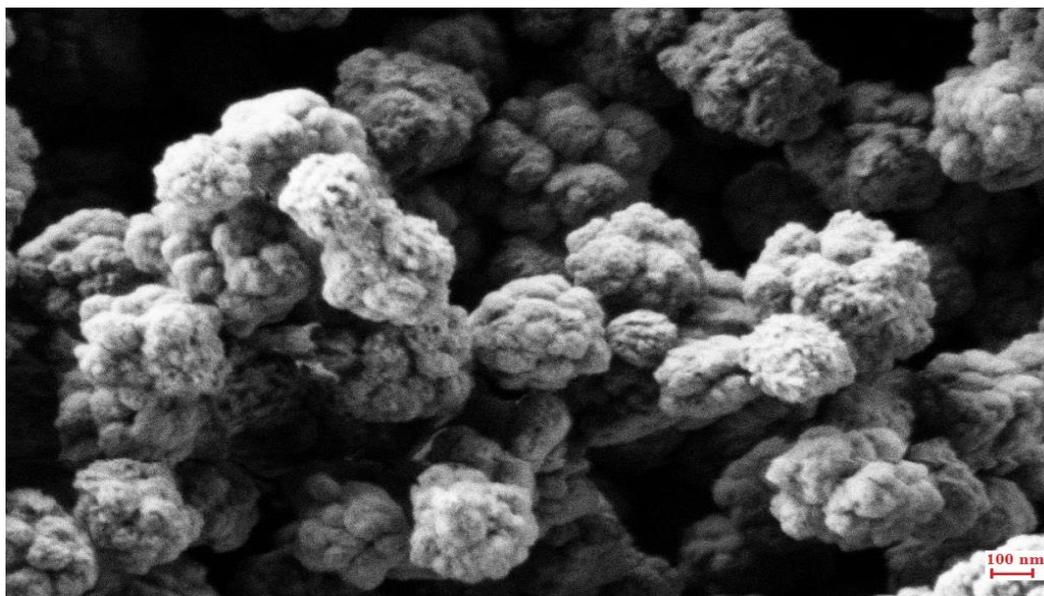


Рис. 22. СЭМ изображения образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при $C(\text{раствора}) = 0,1\text{М}$ («прямой синтез»).

По данным СЭМ (рис. 22) образец номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации раствора 0,1М состоит из крупных сферических агломератов размером 150 - 300 нм. Из рисунка 22 видно, что агломераты состоят из более мелких частиц, размер которых не превышает 100 нм.

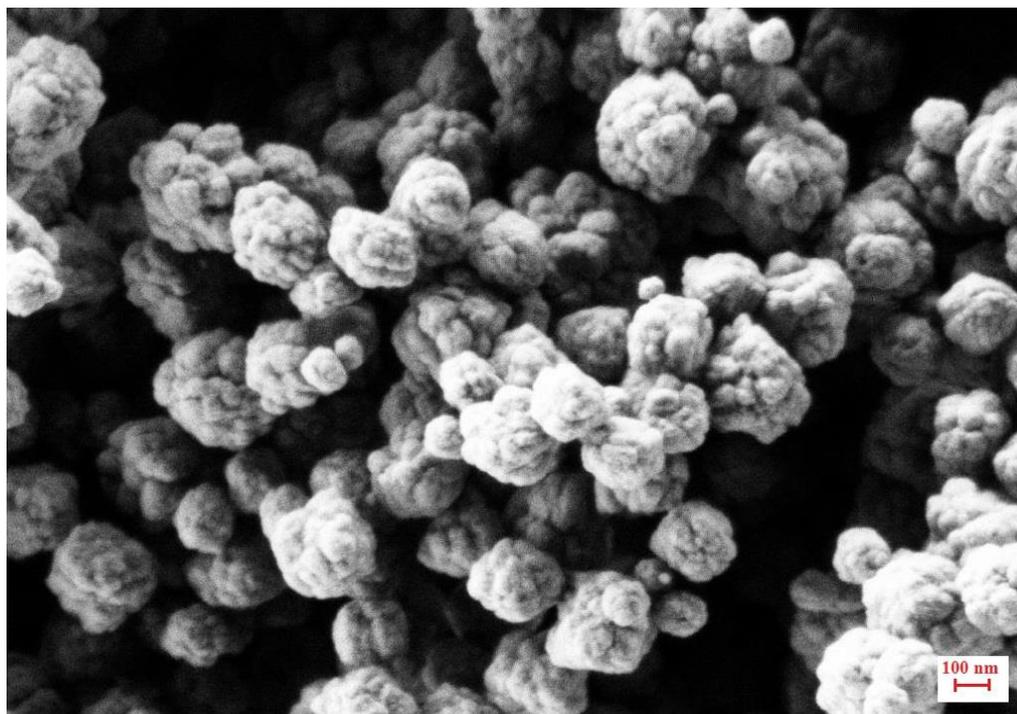


Рис. 23. СЭМ изображения образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при $C(\text{раствора}) = 0,15\text{M}$ («прямой синтез»).

На рис. 23 образец номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации раствора $0,15\text{M}$ состоит из агломератов, размер которых варьирует от 100 до 350 нм. Агломераты состоят из первичных частиц размером 50 - 70 нм.

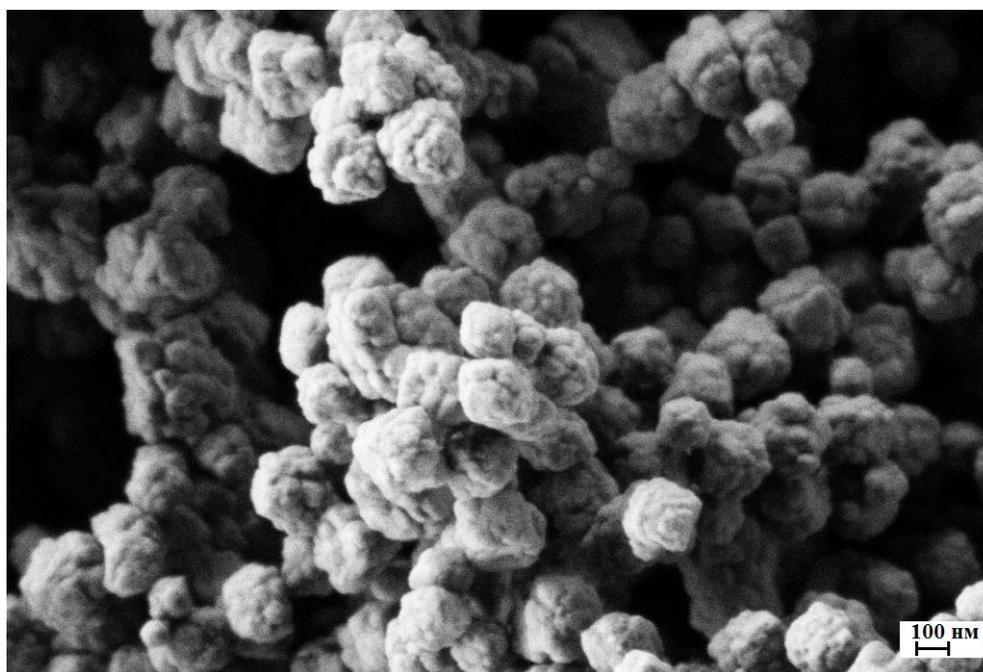


Рис. 24. СЭМ изображения образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при $C(\text{раствора}) = 0,25\text{M}$ («прямой синтез»).

По данным СЭМ (рис. 24) образец номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации раствора 0,25М состоит из крупных сферических агломератов размером 150-250 нм. Из рисунка видно, что агломераты состоят из более мелких частиц, размер которых ~ 100 нм.

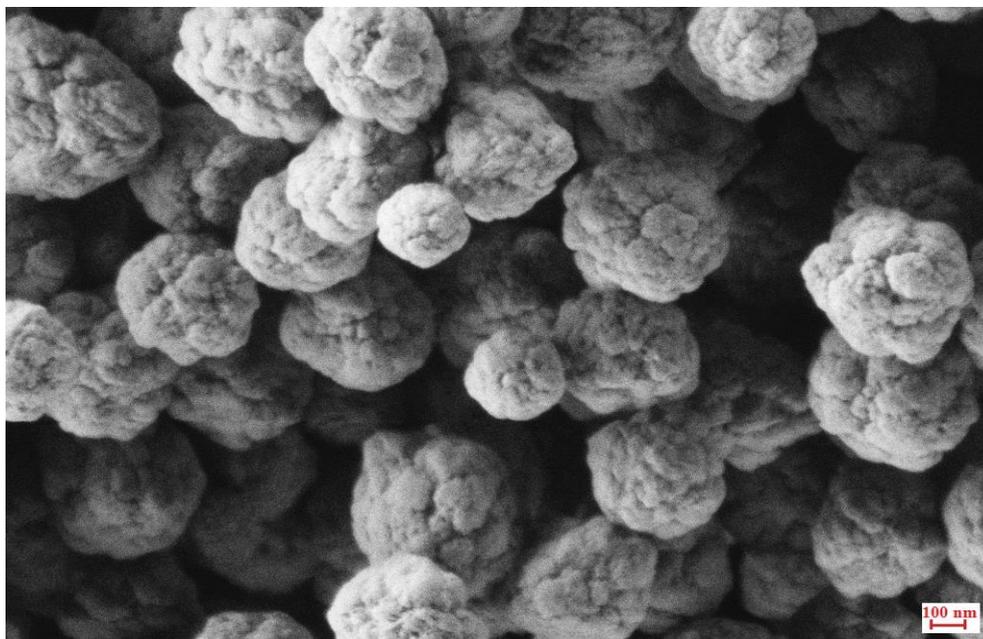


Рис. 25. СЭМ изображения образца номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при $C(\text{раствора}) = 0,35\text{М}$ («прямой синтез»).

Данные СЭМ (рис. 25) показывают, что частицы номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ при концентрации раствора 0,35М образуют агломераты сферической формы, размер агломерата составляет 200 - 350 нм. Агломераты в свою очередь состоят из первичных частиц, размер которых 50 - 90 нм.

Таким образом, полученные порошки агломерированы. Сравнение изображений СЭМ синтезированных образцов между собой показало, что изменение концентрации исходных растворов слабо влияет на форму и размер агломератов и первичных наночастиц.

На основании зависимости параметра решетки флюоритовых твердых растворов $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ от содержания редкоземельного иона, приведенной в работе [54] были рассчитаны составы образцов по формуле (6). Вследствие того, что в работе проводилось легирование образцов иттербием и эрбием, в расчетах

мы использовали эффективный суммарный ионный радиус редкоземельного катиона, который вычисляли по уравнению $R^* = 0.8 \times R_Y + 0.17 \times R_{Yb} + 0.03 \times R_{Er}$ (13)

$$\text{где } R^* = 0.8 \times 1.159 + 0.17 \times 1.125 + 0.03 \times 1.144 = 1.153 \text{ \AA}$$

Составы образцов, оцененные рентгенографически и EDAX, приведены в таблице 8.

Таблица 8. Оценка состава образцов рентгенографически и EDAX методами при различных концентрациях исходных растворов.

№ опыта	Концентрация раствора, М	Рассчитанные составы (номинальный состав $NaY_{0,8}Yb_{0,17}Er_{0,03}F_4$) по параметру ячейки	По данным EDAX
F248Б	0,05	$Na_{0,4}R^*_{0,6}F_{2,2}$	$Na_{0,38}Y_{0,49}Yb_{0,11}Er_{0,02}F_{2,24}$
			$Na_{0,76}Y_{0,98}Yb_{0,22}Er_{0,04}F_{4,48}$
F248Г	0,10	$Na_{0,41}R^*_{0,59}F_{2,18}$	$Na_{0,51}Y_{0,42}Yb_{0,06}Er_{0,01}F_{1,98}$
			$Na_{1,02}Y_{0,84}Yb_{0,12}Er_{0,02}F_{3,96}$
F239	0,15	$Na_{0,43}R^*_{0,57}F_{2,14}$	$Na_{0,43}Y_{0,45}Yb_{0,1}Er_{0,02}F_{2,14}$
			$Na_{0,86}Y_{0,90}Yb_{0,2}Er_{0,04}F_{4,28}$
F248А	0,25	$Na_{0,43}R^*_{0,57}F_{2,14}$	$Na_{0,48}Y_{0,42}Yb_{0,09}Er_{0,01}F_{2,04}$
			$Na_{0,96}Y_{0,84}Yb_{0,18}Er_{0,02}F_{4,08}$
F248В	0,35	$Na_{0,47}R^*_{0,53}F_{2,06}$	$Na_{0,55}Y_{0,37}Yb_{0,07}Er_{0,01}F_{1,9}$
			$Na_{1,1}Y_{0,74}Yb_{0,14}Er_{0,02}F_{3,8}$
F322	0,5	$Na_{0,45}R^*_{0,55}F_{2,10}$	—

Т.к. точность определения состава по методу EDAX составляет 5 мол. %, можно говорить о том, что в пределах ошибки наблюдается соответствие между номинальным составом по Yb и Er и результатами EDAX.

При «обратном синтезе», а именно, при покапельном добавлении раствора фторида натрия к раствору нитратов редкоземельных элементов, также была установлена зависимость концентрации раствора от параметра решетки. Значения

концентраций исходных растворов составляли 0.05, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.7, 0.9 М. Синтезированные порошки были однофазными кубической фазы при значениях концентраций растворов ниже 0,9 М. При концентрации раствора 0,9 М полученный образец был двухфазным кубической и гексагональной фазы. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 26, величины параметров ячеек и ОКР приведены в таблице 9.

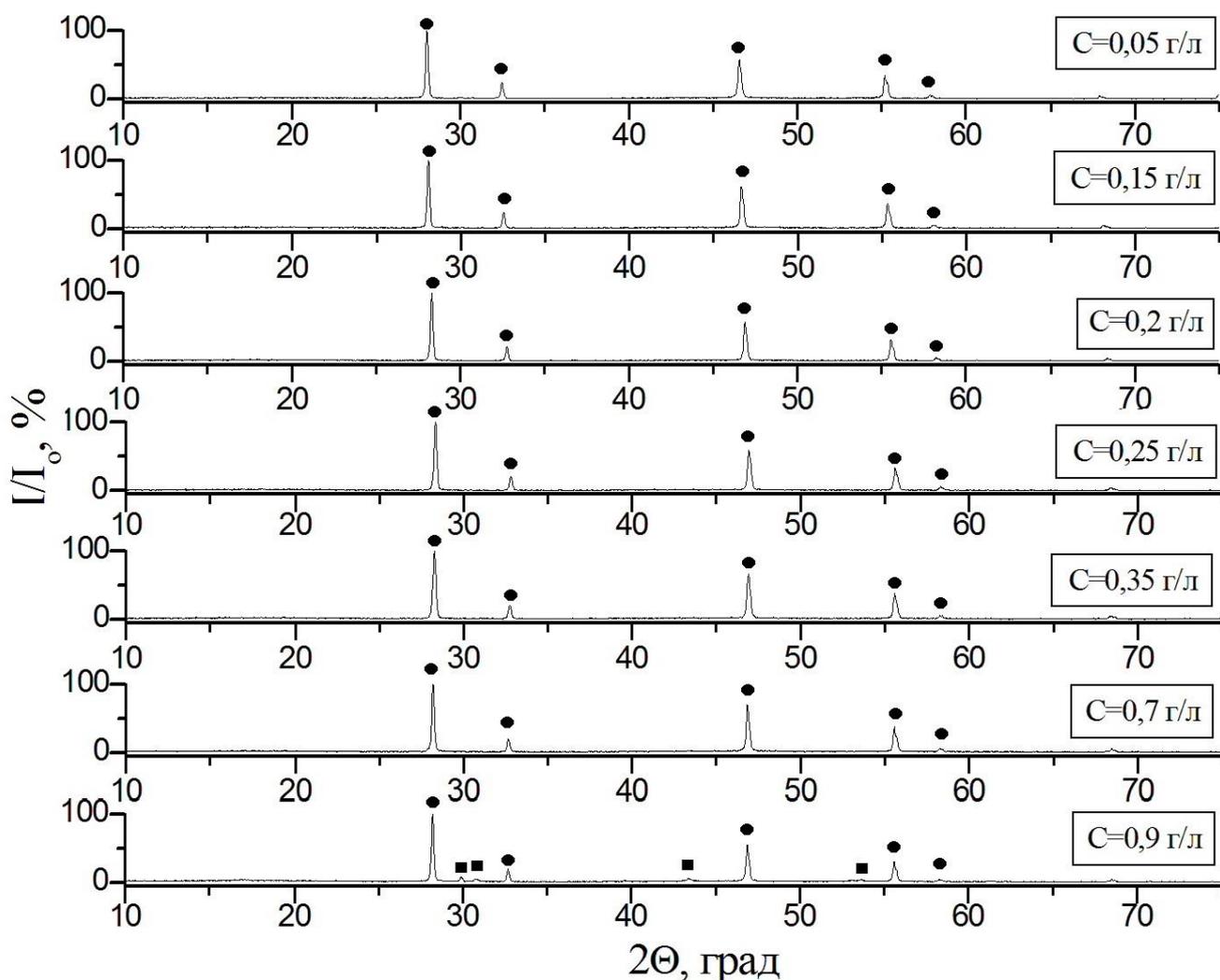


Рис. 26. Рентгенограммы порошков $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ («обратный синтез») при разных концентрациях раствора (■ - пики гексагональной фазы, ● – пики кубической фазы).

**Таблица 9. Параметры решеток и ОКР
порошков NaYF₄:Yb:Er («обратный синтез»).**

№ опыта	Концентрация раствора, М	Параметры a, Å	ОКР, нм
F262Б	0,05	5,5173(8)	60
F262Г	0,15	5,5050(5)	106
F262Д	0,2	5,484(2)	71
F262А	0,25	5,476(2)	51
F262В	0,35	5,483(2)	50
F664	0,7	5,4802(4)	68
F665	0,9	5,4764(3) гекс. фаза: $a=5,973(4)$, $c=3,511(5)$	—

Данные областей когерентного рассеяния в таблице 9 свидетельствуют об уменьшении размера области когерентного рассеяния при увеличении концентрации растворов.

На рисунке 27 приведена зависимость параметра решетки кубической фазы от концентрации раствора. При увеличении концентрации раствора параметр решетки уменьшается. Уравнение аппроксимации $a = 5,47714 + 0,06385e^{-C/0,11842}$, величина достоверности аппроксимации равнялась $R^2 = 0,8614$.

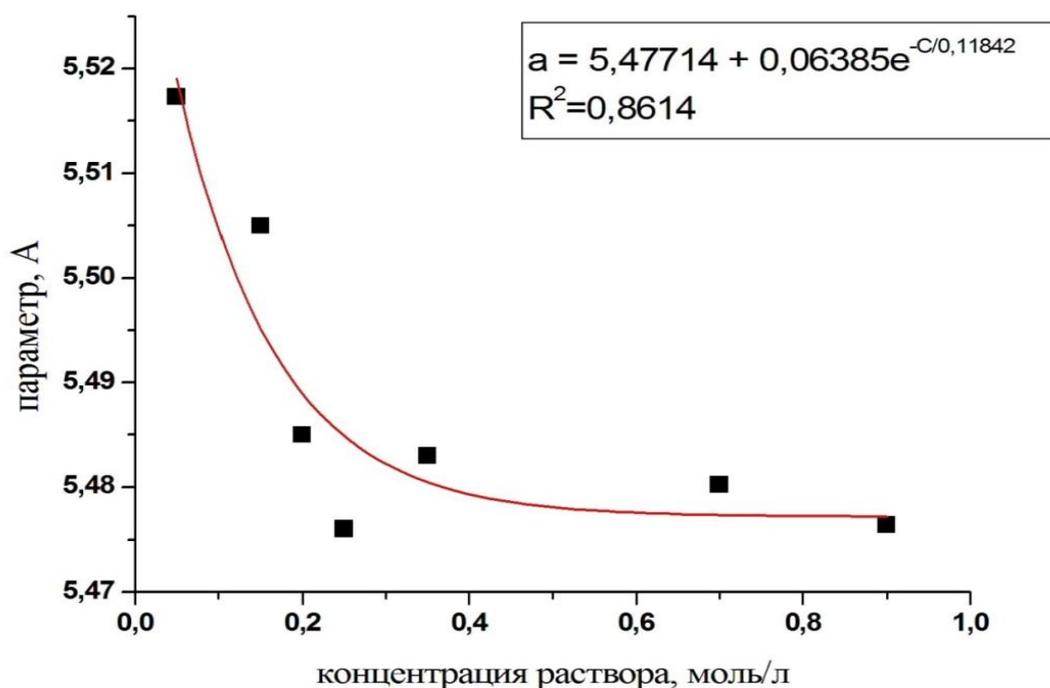


Рис. 27. Зависимость параметра ячейки от концентрации раствора С («обратный синтез»).

Таким образом, при варьировании концентрации исходных веществ как при прямой (рис. 20), так и при обратной (рис. 27) методиках синтеза наблюдается характеристическое изменение параметров решетки: в области концентраций 0,05 - 0,3 М практически линейное уменьшение, а при более высоких концентрациях синтезируются образцы с близким параметром ячейки.

3.1.3. Синтез порошков NaYF₄ при легировании Yb - Er, Yb - Ho, Yb - Tm

Легирование матрицы NaYF₄ было осуществлено парами редкоземельных элементов, на которых реализуются механизм ап-конверсии: Yb - Er, Yb - Ho, Yb - Tm [22]. При синтезе порошков концентрация иттербия составила 17%, второго РЗЭ - 3%. Номинальный состав порошков, соответственно, был NaY_{0,8}Yb_{0,17}R_{0,03}F₄. При легировании Yb - Er и Yb - Ho условия синтеза были: NaF:R(NO₃)₃ = 10:1, C_{раствора} = 0,35 М (табл. 10). При легировании Yb - Tm был

взят пятикратный избыток фторида натрия по отношению к нитратам РЗЭ, концентрация общего раствора составила 0,15 М.

В результате экспериментов были синтезированы однофазные образцы кубической фазы. Рентгенограммы представлены на рисунке 28, параметры ячеек и значения ОКР приведены в таблице 10.

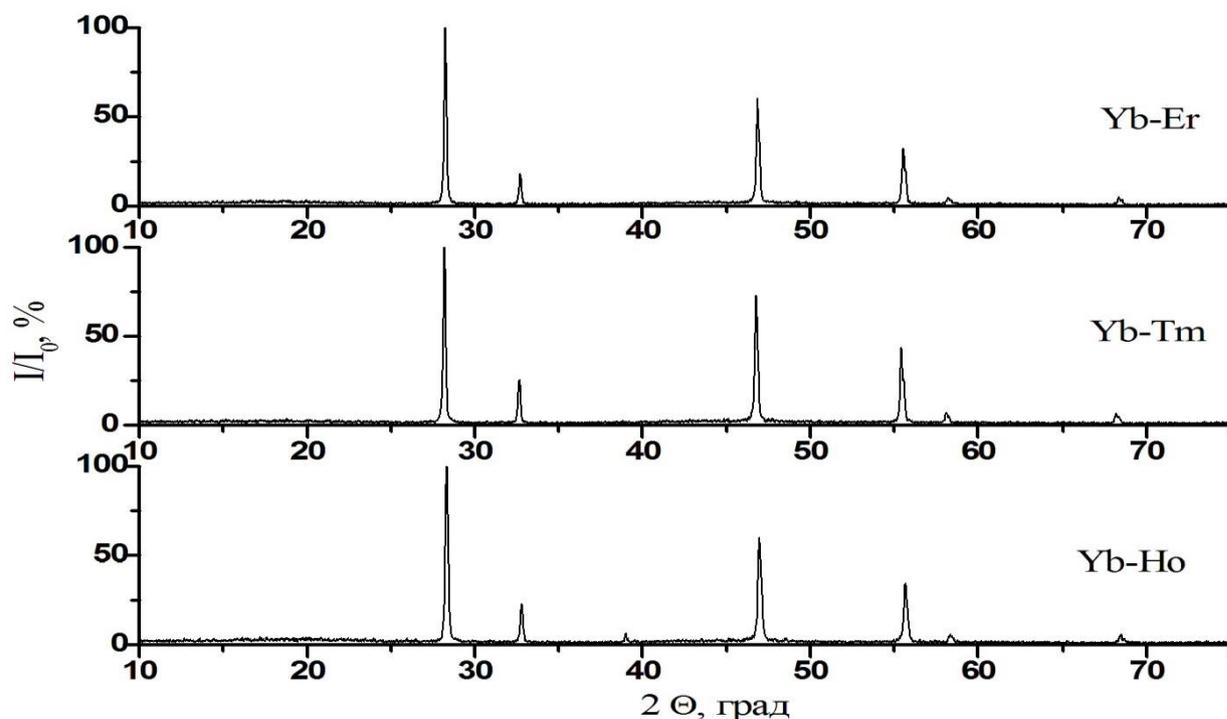


Рис. 28. Рентгенограммы порошков $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{R}_{0,03}\text{F}_4$ (где R = Er, Ho, Tm).

Таблица 10. Условия синтеза, параметры кубических решеток, ОКР порошков $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{R}_{0,03}\text{F}_4$ (где R=Er, Ho, Tm).

Состав	Условия синтеза	ОКР, нм	Параметр a , Å
$\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$	10:1, C=0,35M	93	5,4853(8)
$\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Tm}_{0,03}\text{F}_4$	5:1, C=0,15M	81	5,4953(9)
$\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Ho}_{0,03}\text{F}_4$	10:1, C=0,35M	96	5,4844(9)

Для синтезированных порошков были сняты СЭМ изображения, которые представлены на рис. 29 - 31. Данные СЭМ показывают, что полученные порошки состоят из сферических агломератов, которые образованы первичными наночастицами. Порошки с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Tm}_{0,03}\text{F}_4$ имеют

средний размер агломератов 100 - 200 нм (рис. 29), средний размер первичных наночастиц – 40 - 60 нм.

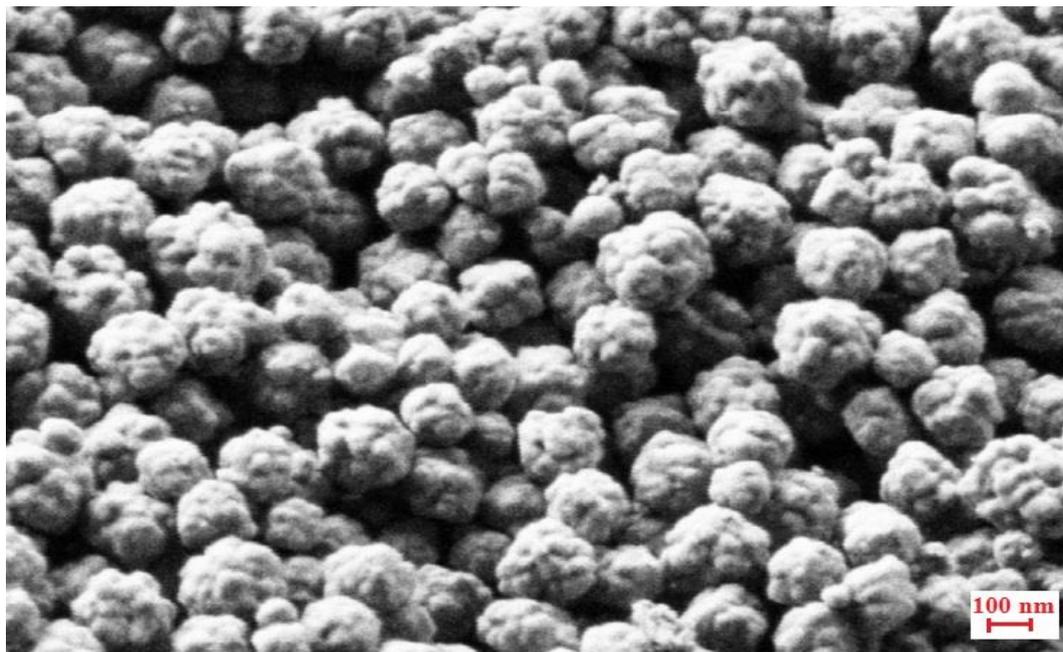


Рис. 29. СЭМ изображение образца с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Tm}_{0,03}\text{F}_4$.

Порошки с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Ho}_{0,03}\text{F}_4$ имеют средний размер агломератов около 100 - 150 нм (рис. 30).

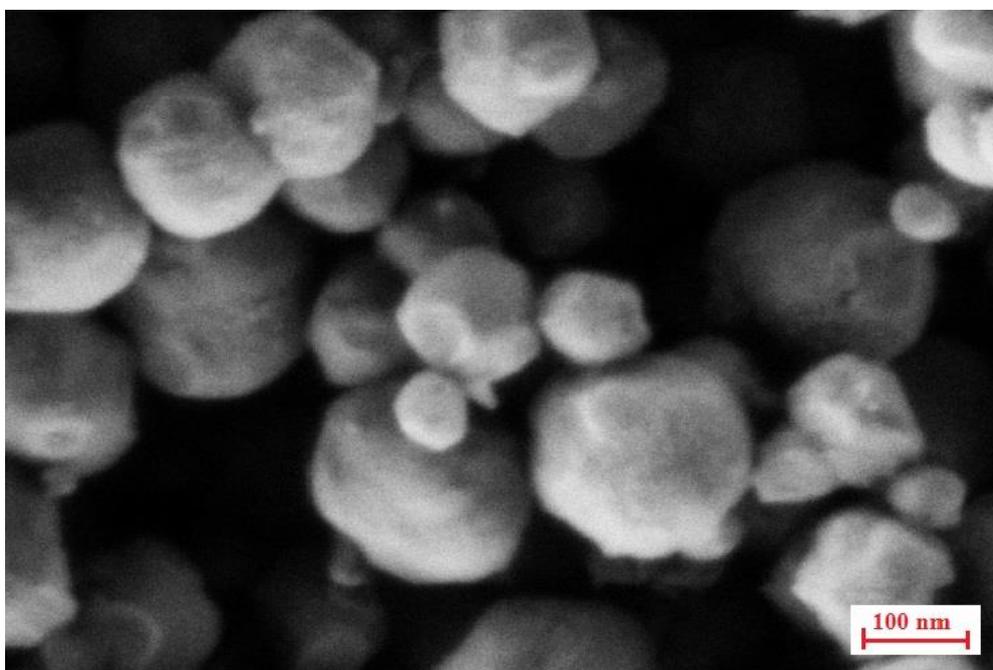


Рис. 30. СЭМ изображение образца с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Ho}_{0,03}\text{F}_4$.

Размер агломератов порошка номинального состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ около 150 - 250 нм (рис. 31), размер первичных наночастиц около 50 - 70 нм.

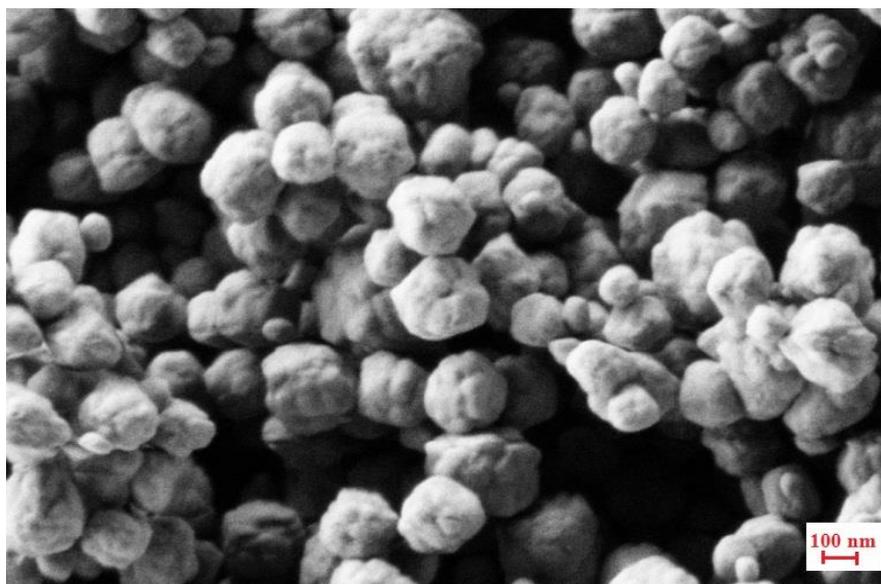


Рис. 31. СЭМ изображение образца с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$.

Для образца $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ были получены изображения с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 32).

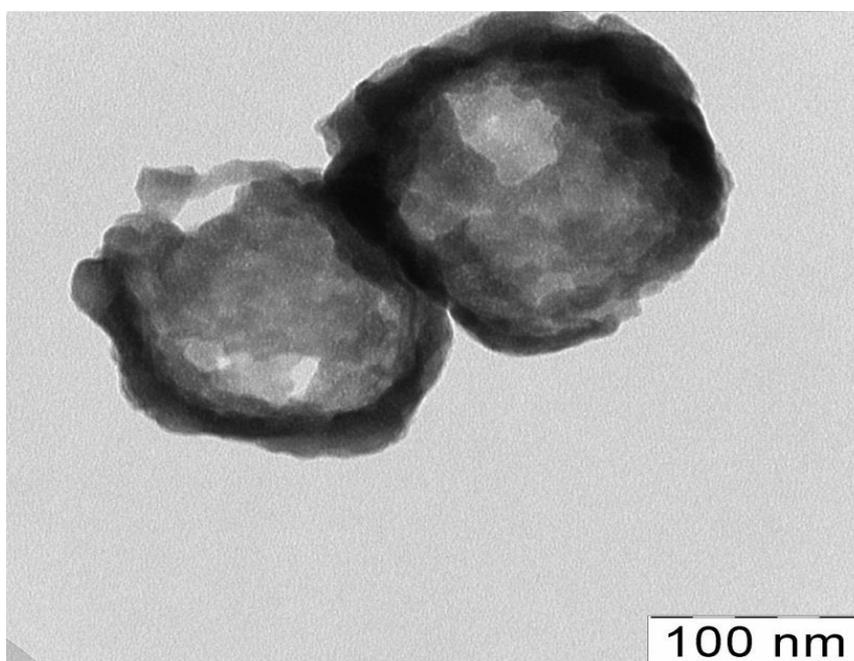


Рис. 32. Данные ПЭМ однофазного образца кубической фазы с номинальным составом $\text{NaY}_{0,80}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ (10:1 = Na:Y, С раствора = 0,35М, прямое смешение).

На рисунке изображены сферические агломераты размером около 150 - 200 нм, состоящие из первичных частиц размером 20 - 30 нм, что согласуется с данными результатов ОКР и изображениями СЭМ. Таким образом, методом осаждения из водных растворов получают порошки с добавками Yb - Er, Yb - Ho, Yb - Tm, состоящие из первичных наночастиц размером до 100 нм, образующие агломераты размером до 250 нм.

Для синтезированных порошков были сняты спектры ап-конверсионной люминесценции (рис. 33а). На спектрах видны характерные пики люминесценции для Er, Tm, Ho при накачке на длине волны 974 нм при плотности мощности 1 Вт/см². Предварительно образцы были подвержены термообработке при температуре 600 °С. Полученные спектры ап-конверсионной люминесценции образцов сравнивались со спектрами поглощения фотосенсибилизаторов (ФС), такими как Фотосенс, Тиосенс и др. (рис. 33б).

На рис. 33 видно, что Er⁺³ имеет характеристический пик люминесценции около 660 нм, в то время как коммерческие фотосенсибилизаторы имеют полосу поглощения около 660 нм.

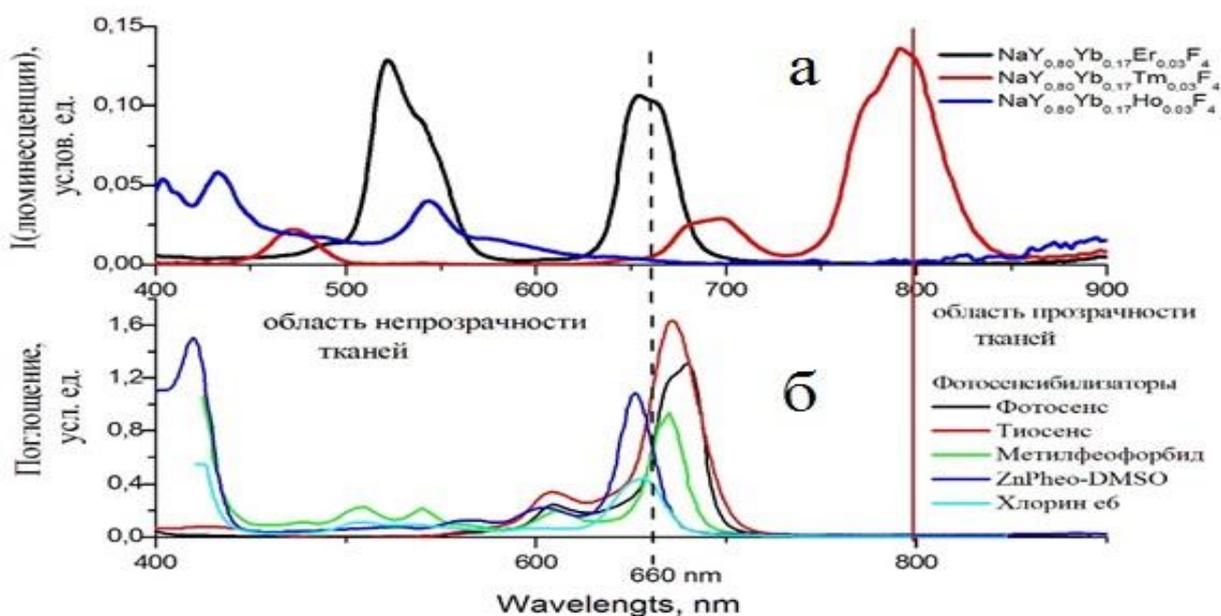


Рис. 33. Спектры ап-конверсионной люминесценции (а) и спектры поглощения фотосенсибилизаторов (б).

Таким образом, легирование Yb-Er перспективно для дальнейших исследований, т.к. перекрытие полосы люминесценции РЗЭ с полосой поглощения фотосенсибилизатора приводит к тому, что ФС будет переходить в рабочее состояние и вырабатывать активные формы кислорода. Данная пара РЗЭ была нами выбрана при последующей отработке синтеза.

3.2. Получение и исследование порошков на основе матрицы NaYF_4 методом осаждения из водных растворов в присутствии полиэтиленimina или лимонной кислоты

3.2.1. Методика синтеза порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ при использовании полиэтиленimina

Полиэтиленимин (ПЭИ) – высокомолекулярное соединение, химическая формула которого $[\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{NR—}]_n$, где R = H или боковая цепь (рис. 34). ПЭИ растворим в воде, спиртах, пиридине, уксусной кислоте и ацетоне. PEI является слабым основанием и в зависимости от pH среды его аминогруппы способны к присоединению протона (данная реакция является равновесной).

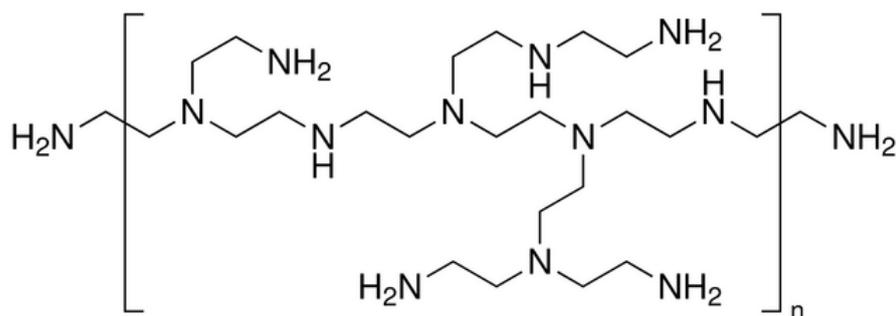


Рис. 34. Структурная формула полиэтиленimina.

Была проведена серия экспериментов, посвященная исследованию влияния концентрации полиэтиленimina на фазообразование $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$. Условия синтеза: десятикратный избыток фторида натрия по отношению к нитратам редкоземельных элементов, $C_{\text{исх.р-ров.}} = 0,35\text{M}$, концентрация PEI (молярная масса 600 - 1000 kD) – 1,32г/л, 5,0г/л, 7,5г/л, 8,74г/л, 34,97г/л. Водный раствор NaF

покапельно добавляли в общий раствор нитратов редкоземельных элементов и полиэтиленimina. Рентгенограммы полученных порошков приведены на рис. 35.

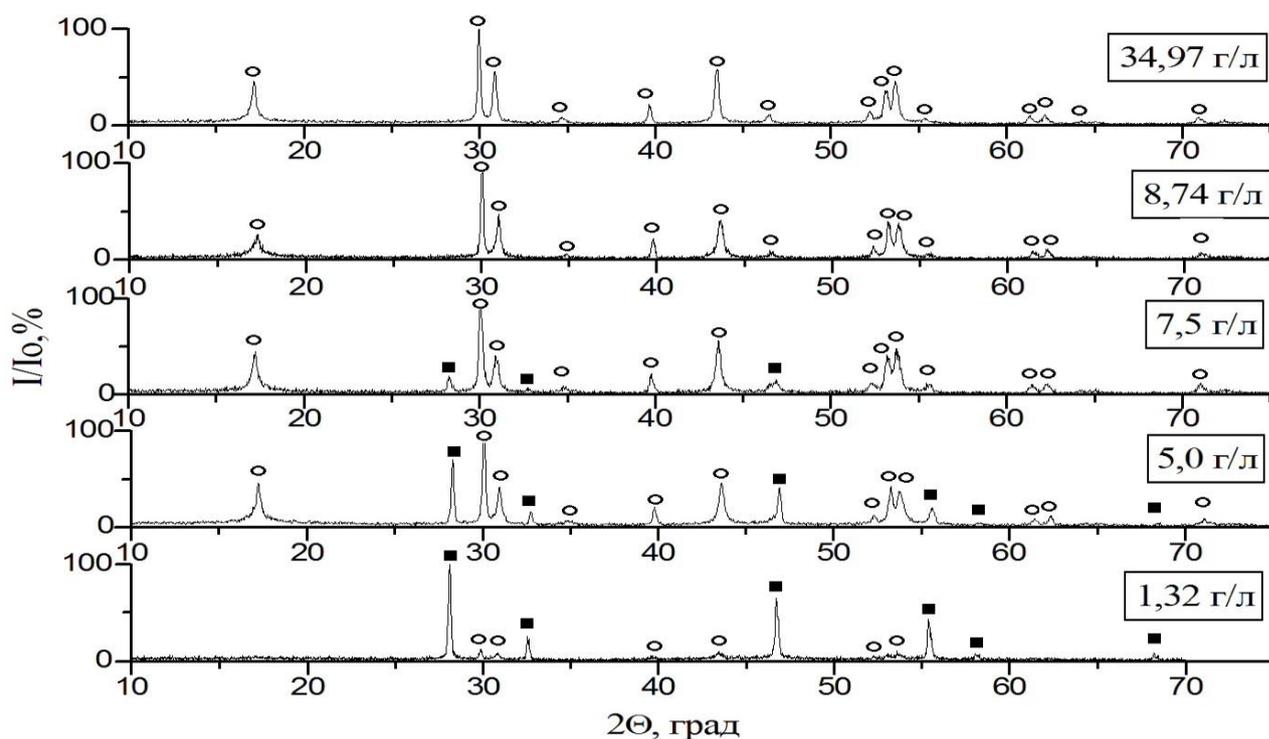


Рис. 35. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ + ПЭИ при различных концентрациях ПЭИ (○ - гексагональная фаза, ■ - кубическая фаза).

При концентрациях PEI $\leq 7,5$ г/л образовывалась смесь кубической и гексагональной фаз. При повышенных концентрациях ($\geq 8,74$ г/л) – образцы были однофазными гексагональной фазы. Параметры решеток синтезированных образцов приведены в табл. 11.

Таблица 11. Параметры решеток порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ (различные концентрации ПЭИ).

Концентрация ПЭИ, г/л	Параметры решеток, Å	
	34,97	гекс. фаза
8,74	гекс. фаза	$a = 5,967(2)$ $c = 3,495(2)$

7,5	куб. фаза	$a = 5,484(1)$
	гекс. фаза	$a = 5,953(2)$ $c = 3,4939(9)$
5,0	куб. фаза	$a = 5,483(2)$
	гекс. фаза	$a = 5,957(3)$ $c = 3,497(2)$
1,32	куб. фаза	$a = 5,481(1)$
	гекс. фаза	$a = 5,94(2)$ $c = 3,48(1)$

Результаты сканирующей электронной микроскопии образца при концентрации ПЭИ = 34,97 г/л показали, что полученные порошки состоят из агломератов вытянутой формы, размер которых 0,3 – 1 мкм, агломераты, в свою очередь, образованы из более мелких частиц размером 100 - 150 нм (рис. 36).

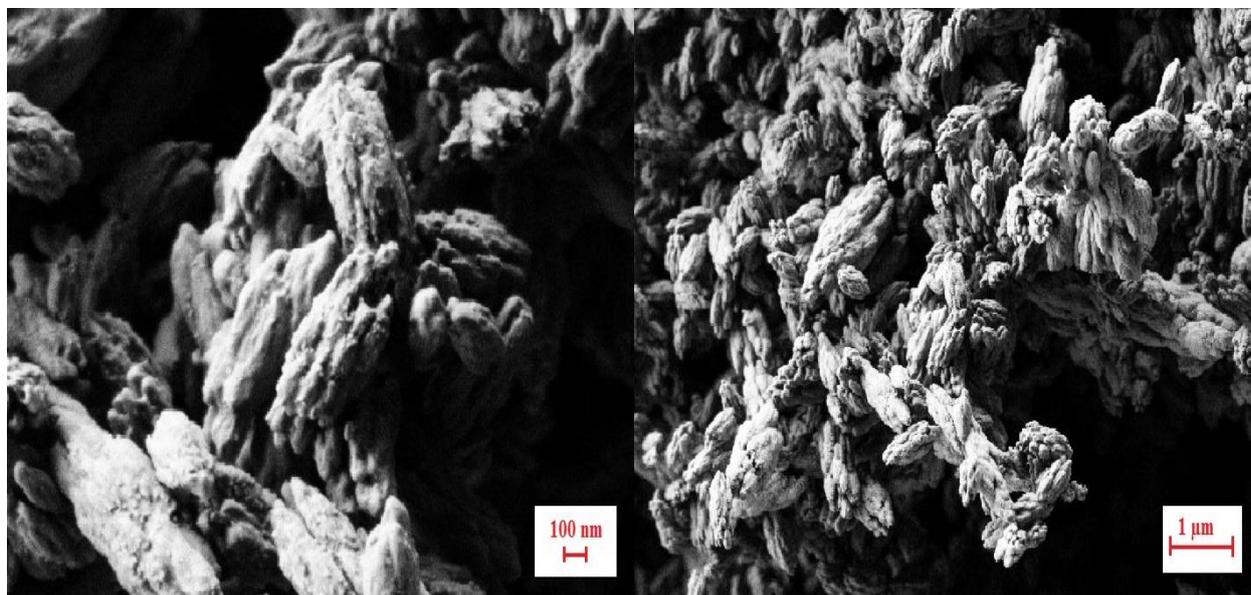


Рис. 36. Данные СЭМ образца с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ + ПЭИ гексагональной фазы ($\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3=10:1$, $\text{Cp-ра}=0,35\text{M}$, $\text{C}_{\text{ПЭИ}}=34,97$ г/л).

Было установлено, что различные методики смешения по-разному влияют на формирование фаз. При сравнении параллельных опытов, условия которых: номинальный состав $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$, 10-ти кратный избыток NaF , $C_{\text{раств.}} = 0,35 \text{ M}$, при одинаковых концентрациях полиэтиленimina (9 г/л и 34 г/л), было установлено, что при покапельном добавлении раствора нитратов к раствору $\text{NaF} + \text{PEI}$ синтезируются двухфазные порошки кубической и гексагональной модификации (рис. 37б). При тех же условиях, но при покапельном добавлении раствора NaF к раствору нитратов с PEI образуются однофазные порошки гексагональной фазы (рис. 37а).

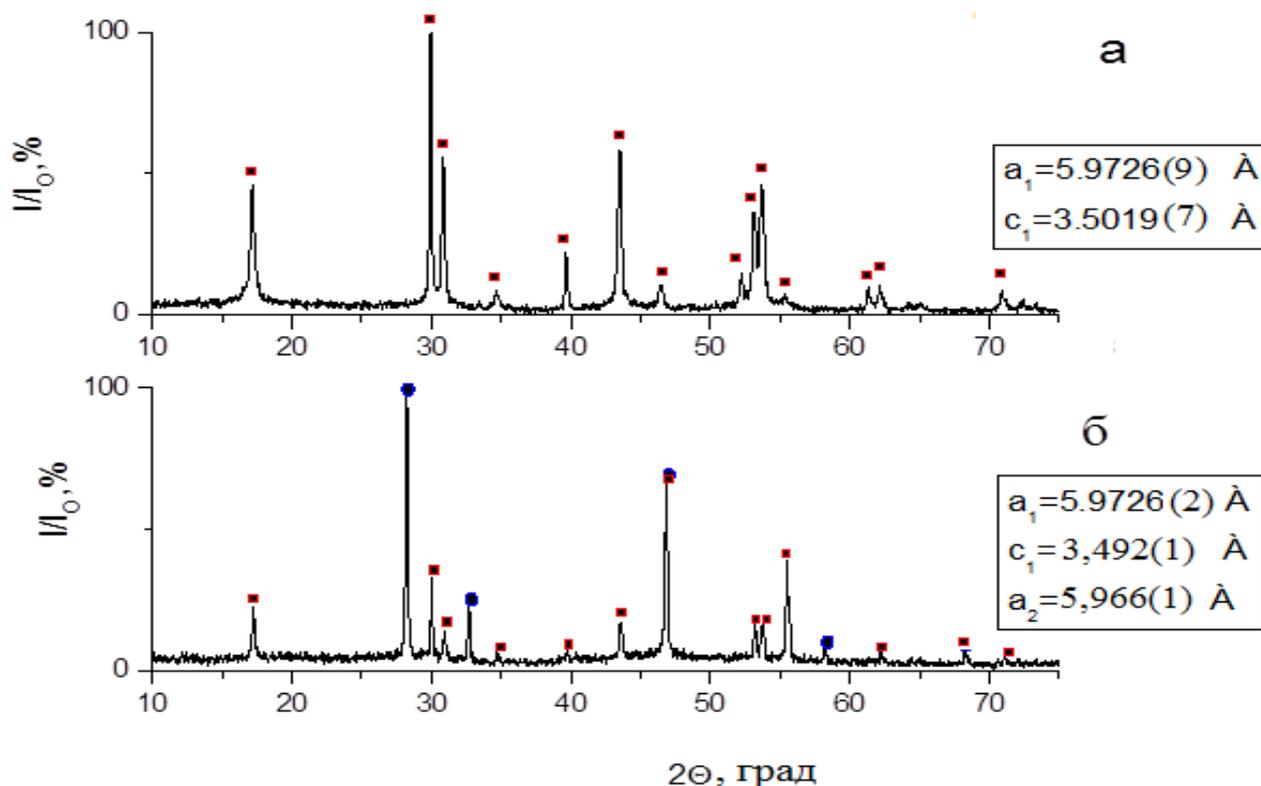


Рис. 37. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4 + \text{ПЭИ}$ (600-1000 кД) при разных методиках синтеза: *а* – добавление NaF к раствору нитратов с ПЭИ, *б* – добавление нитратов к раствору NaF с ПЭИ (■ - пики гексагональной фазы, ● – пики кубической фазы).

Таким образом, в дальнейших экспериментах при синтезе частиц с использованием полиэтиленimina было решено проводить синтез, добавляя раствор NaF к раствору нитратов с ПЭИ для получения однофазного образца гексагональной фазы.

При синтезе порошков был также использован полиэтиленimin с молекулярной массой 25 kD. В результате экспериментов было установлено, что при добавлении раствора фторида натрия по капельно к раствору нитратов редкоземельных элементов с полиэтиленимином при концентрации ПЭИ равной 5 г/л образуется смесь кубической и гексагональной фаз. При концентрации ПЭИ выше 5 г/л, а именно при 9,1 г/л – однофазный порошок гексагональной модификации. Эксперименты проводились для синтеза порошков с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ при концентрации раствора 0,35M и десятикратном избытке NaF. Рентгенограммы представлены на рисунке 38, результаты расчета параметров решеток приведены в таблице 12.

Таблица 12. Параметры решеток образцов $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ (различная концентрация ПЭИ).

Номинальный состав	Концентрация ПЭИ (25 kD), г/л	Параметры решеток, Å	
		куб. фаза	$a = 5,491(1)$
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	5,0	гекс. фаза	$a = 5,977(1)$ $c = 3,505(4)$
		гекс. фаза	$a = 5,961(1)$ $c = 3,4963(9)$
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	9,1	гекс. фаза	$a = 5,961(1)$ $c = 3,4963(9)$

Было установлено, что изменение молекулярной массы РЕИ не повлияло на условия получения однофазного порошка гексагональной фазы (концентрация РЕИ 9 г/л, по капельное добавление фторида натрия к раствору нитратов РЗЭ).

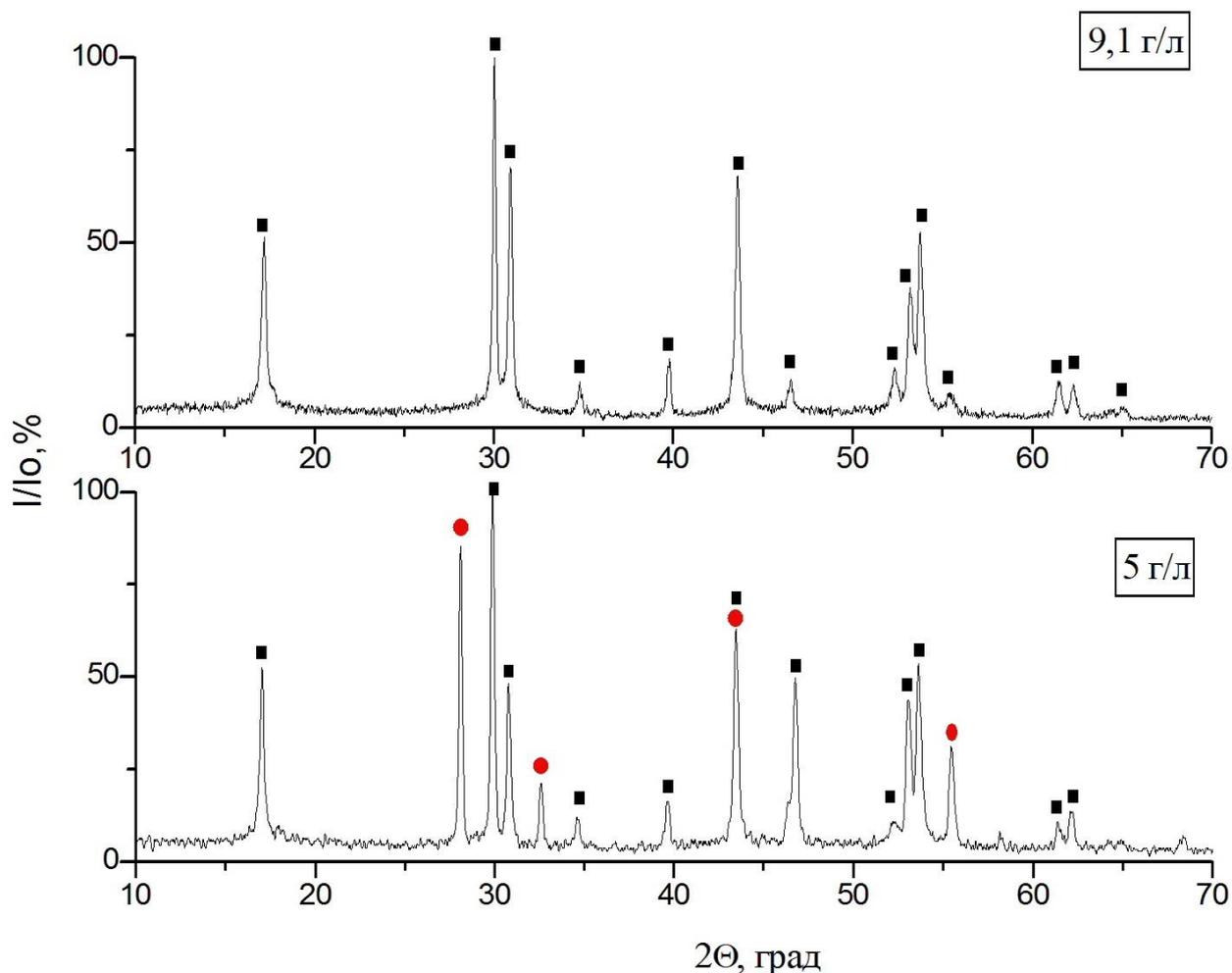


Рис. 38. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4 + \text{ПЭИ}$ (25 кД) (■ - пики гексагональной фазы, ● – пики кубической фазы).

3.2.2. «Быстрый синтез» порошков номинального состава $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ с использованием полиэтиленimina

При синтезе порошка состава $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ при использовании полиэтиленimina (600-1000 кД) был использован метод, который мы условно назвали «быстрым синтезом», описанный в п. 2.7. Данный метод позволил существенно сократить время проведения эксперимента. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 39, параметры решеток приведены в таблице 13. В результате экспериментов было установлено, что при значениях концентрации ПЭИ до 6 г/л, как и при стандартной методике синтеза,

образцы получались двухфазные кубической и гексагональной фаз. При концентрациях ПЭИ, равных 8,33 и 8,5 г/л, полученные образцы являлись практически аморфными. При проведении опыта с концентрацией ПЭИ 9,3 г/л образовывался однофазный порошок гексагональной фазы, при этом сушку полученного образца проводили на следующий день, т.е. время нахождения осадка в маточном растворе было увеличено. При концентрации ПЭИ 10 г/л и при высушивании образца сразу после окончания синтеза, порошок был двухфазным (рис. 39).

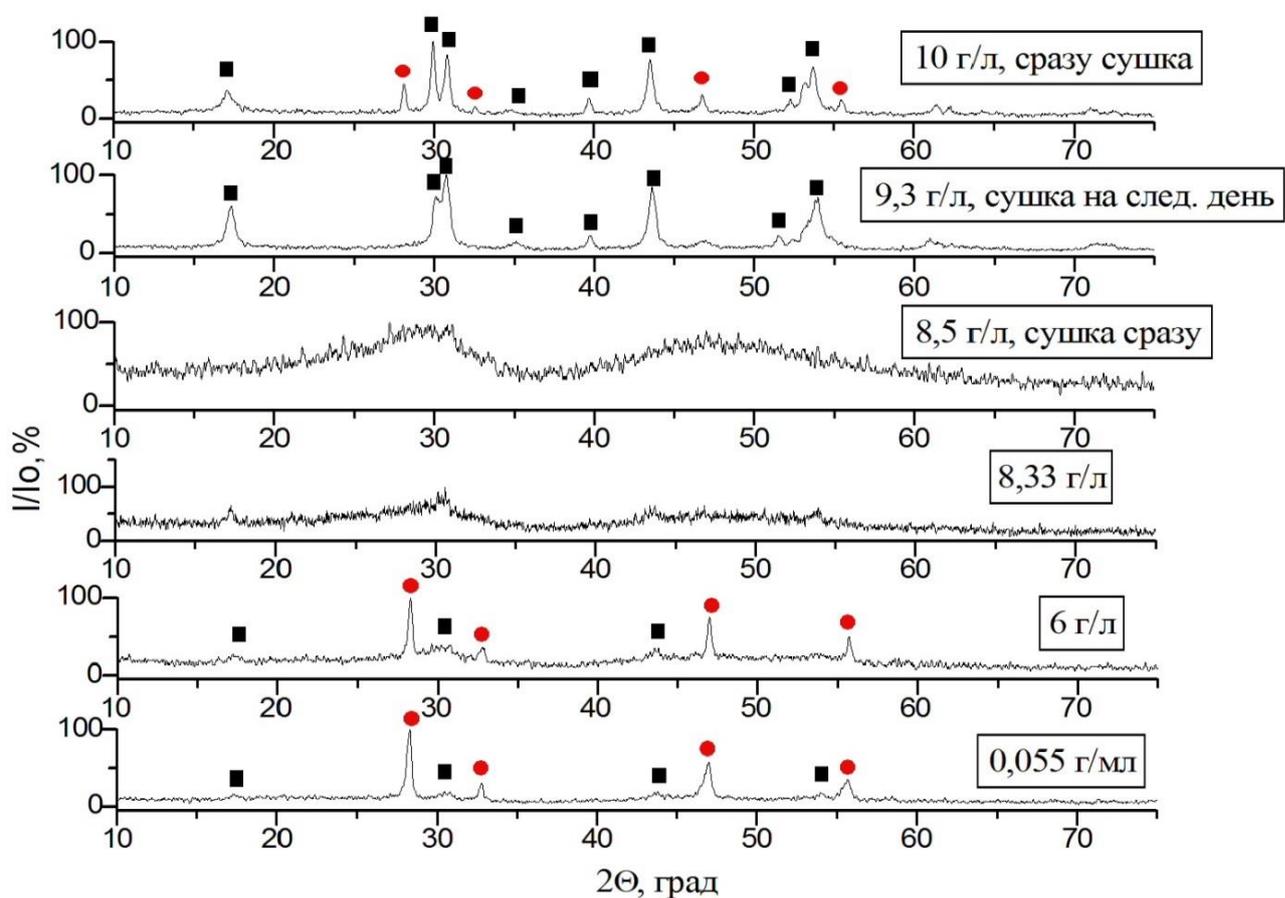


Рис. 39. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ +ПЭИ, «быстрый синтез» (■ - пики гексагональной фазы, ● – пики кубической фазы).

Таблица 13. Параметры решеток образцов $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ («быстрый синтез») при разных концентрациях ПЭИ.

Номинальный состав	Концентрация ПЭИ, г/л	Параметры решеток, Å	
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	куб. фаза	$a = 5,469(1);$
		гекс. фаза	$a = 5,95(5),$ $c = 3,49(1)$
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	6,0	куб. фаза	$a = 5,47(9);$
		гекс. фаза	$a = 5,94(2),$ $c = 3,47(1)$
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	8,33	аморфное	
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	8,5	аморфное	
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	9,3	гекс. фаза	$a = 5,93(3);$ $c = 3,536(4)$
$\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$	10,0	куб. фаза	$a = 5,493(2),$
		гекс. фаза	$a = 5,95(1),$ $c = 3,50(5)$

Таким образом, были выявлены условия получения однофазных гексагональных образцов «быстрым синтезом»: контроль времени нахождения порошка в маточном растворе (отделение осадка от маточного раствора на следующий день после проведения синтеза и последующая сушка) и концентрация полиэтиленimina 9,3 г/л.

Также было выявлено влияние времени перемешивания исходных водных растворов реагентов на фазообразование порошков методикой «быстрого синтеза». Были проведены синтезы образцов с номинальным составом

$\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$ в присутствии ПЭИ. Условия синтеза: $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3=5:1$, $C_{\text{раствора}} = 0,5\text{M}$, $C_{\text{ПЭИ}} = 0,25$ г/мл, 2 промывки с использованием этилового спирта, центрифугирование маточного раствора в течение 3 мин, 3000 об/мин.

Были проведены параллельные синтезы при времени перемешивания 30, 60 и 90 минут. Рентгенограммы полученных образцов представлены на рис. 40, параметры решеток в табл. 14. При времени перемешивания 30 минут образец получался гексагональной фазы с большой долей аморфной составляющей, также есть пики, соотнесенные к кубической фазе NaYF_4 и NaF (по-видимому, порошок не был до конца отмыт от фторида натрия). При времени перемешивания 60 минут образец получился гексагональной фазы и единичными пиками кубических фаз NaYF_4 и NaF . При времени перемешивания 90 минут образец получался однофазный гексагональной фазы.

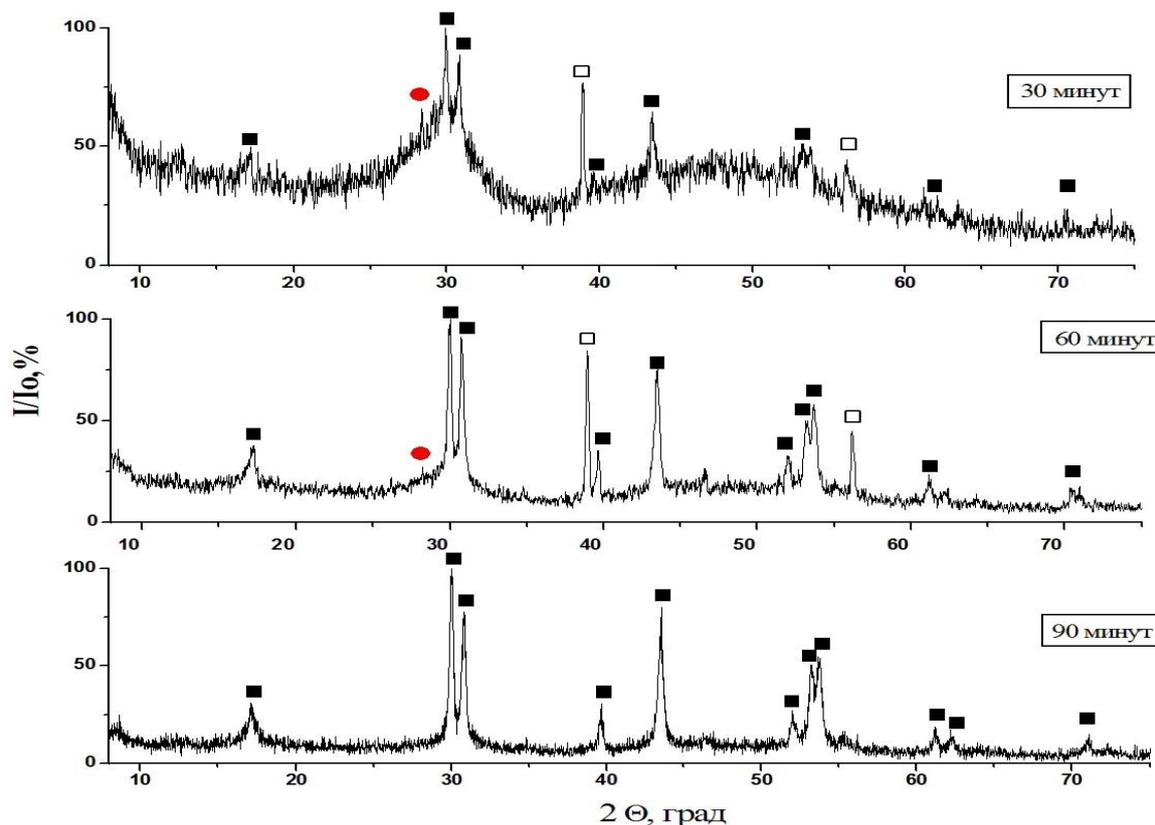


Рис. 40. Рентгенограммы порошков состава $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$, разное время перемешивания (■ - пики гексагональной фазы NaYF_4 , ● – пики кубической фазы NaYF_4 , □ – кубическая фаза NaF).

**Табл. 14. Параметры решеток образцов
при различном времени перемешивания.**

Время перемешивания	Параметры решеток, Å
30 минут	<i>гекс. фаза</i> $a = 5,980(2)$, $c = 3,509(1)$, пики NaF (куб.), NaYF ₄ (куб.)
60 минут	<i>гекс. фаза</i> $a = 5,963(8)$, $c = 3,516(7)$, пики NaF (куб.), NaYF ₄ (куб.)
90 минут	<i>гекс. фаза</i> $a = 5,958(9)$, $c = 3,515(1)$

В результате экспериментов было установлено, что однофазные порошки гексагональной модификации синтезировались при времени перемешивания 90 минут методом «быстрого синтеза», уменьшение времени перемешивания не дает частицам вызреть в гексагональную фазу, т.к. по правилу ступеней Освальда метастабильная фаза, которой является кубическая, кристаллизуется в первую очередь, затем кристаллизуется более стабильная фаза, которой является гексагональная.

3.2.3. Синтез порошков с использованием полиэтиленimina при различных соотношениях NaF:R(NO₃)₃

Были проведены параллельные эксперименты при одинаковых условиях синтеза: состав порошка NaY_{0,8}Yb_{0,17}Er_{0,03}F₄, концентрация раствора 0,35 М, концентрация ПЭИ 8,5 г/л при различном соотношении NaF:R(NO₃)₃, а именно, при пятикратном и десятикратном избытке фторида натрия.

Было выявлено, что при десятикратном избытке NaF образец получается гексагональной фазы, а при пятикратном избытке при тех же условиях образец получается двухфазный. Рентгенограммы представлены на рисунке 41, параметры решеток приведены в таблице 15.

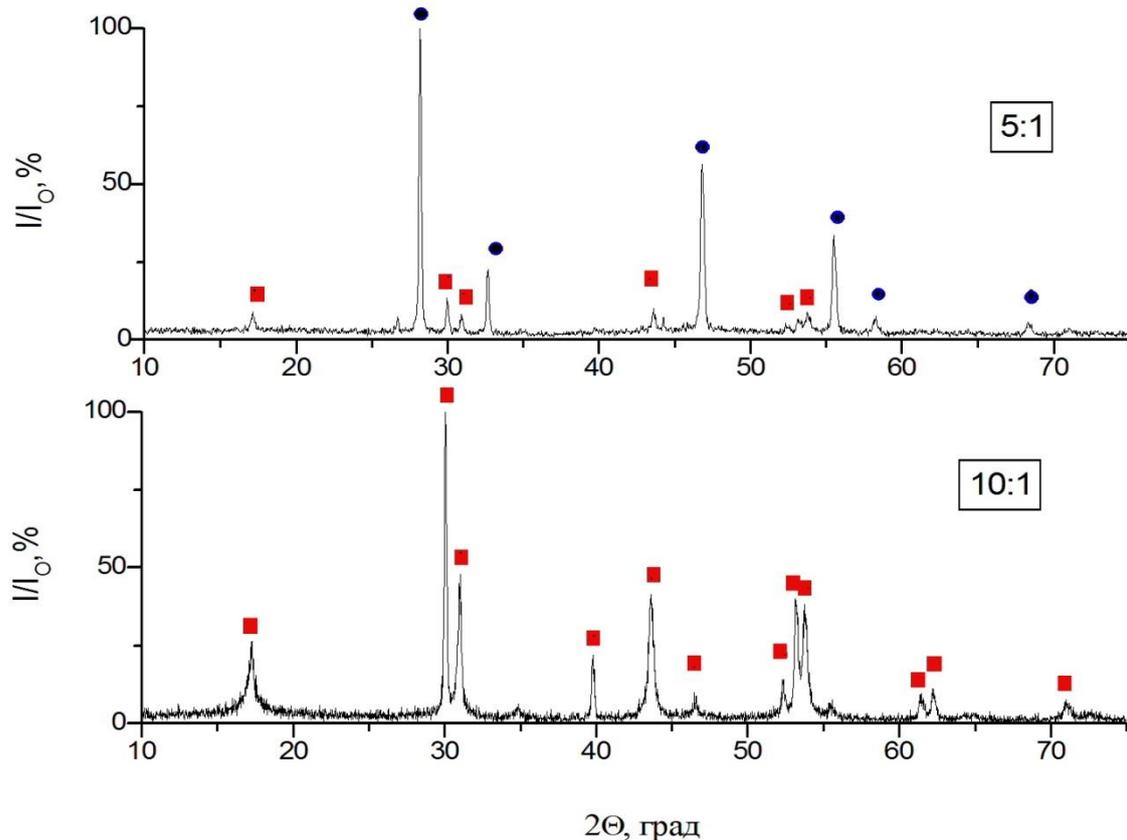


Рис. 41. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ +ПЭИ при различном соотношении NaF к $\text{R}(\text{NO}_3)_3$ (■ - пики гексагональной фазы NaYF_4 , ● – пики кубической фазы NaYF_4).

Таблица 15. Параметры решеток образцов $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ +ПЭИ при различном соотношении $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3$.

Номинальный состав	$\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3$	Параметры решеток, Å	
		куб. фаза	$a = 5,489(7)$
$\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$	5:1	гекс. фаза	$a = 5,962(2)$ $c = 3,493(5)$
		гекс. фаза	$a = 5,967(2)$ $c = 3,4595(2)$

Таким образом, десятикратный избыток фторида натрия по отношению к нитратам РЗЭ является подходящим соотношением для получения однофазных образцов кубической фазы методом осаждения из водных растворов.

3.2.4. Исследование влияния pH реакционной смеси в присутствии полиэтиленамина на фазовый состав образцов

Методом осаждения из водных растворов нитратов редкоземельных элементов и фторида натрия при комнатной температуре было исследовано влияние pH исходных растворов и порядка смешивания реагентов на фазообразование порошков фторида натрия и редкоземельных элементов.

Были приготовлены водные растворы нитратов редкоземельных элементов и фторида натрия с равными концентрациями растворов, а именно 0,35 М и десятикратным избытком (по весу) фторида натрия при расчете на стехиометрию осадка NaYF_4 . Концентрация ПЭИ составляла 9,0 г/л от общего объема раствора. Величину pH раствора до заданного значения корректировали с помощью азотной кислоты.

Как при «прямом», так и при «обратном» синтезе при смешивании растворов образовывалась взвесь, при этом при различных значениях pH двухфазные системы «твердое-жидкое» вели себя по-разному. При выпадении осадка проводили декантацию, при этом осадок дважды промывали бидистиллированной водой и далее высушивали при температуре 35 °С. В некоторых случаях использовали центрифугирование, чтобы отделить осадок от маточного раствора.

Было проведено исследование синтеза порошков номинального состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ при значениях pH: 1, 3, 5, 7, 10 и 12 при «прямой» и «обратной» методике смешивания. В случае отсутствия ПЭИ воспроизводимым образом синтезируются твердые растворы $\text{Na}_{0,5-x}\text{Y}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ кубической фазы (рис. 42а).

При «прямом» методе синтеза при pH = 1 и времени вызревания 3 дня был синтезирован образец, рентгенограмма которого представлена на рис. 42б. На

рентгенограмме видны широкие гало, соответствующие полуморфному состоянию, и узкие пики, соотнесенные как с кубической, так и с гексагональной фазами « NaYF_4 ».

При использовании $\text{pH} = 3$ и времени вызревания 3 дня (рис. 42с) был получен образец с близкой рентгенографической картиной. Увеличение времени вызревания от 3 дней до 7 вызвало значительное увеличение интенсивностей пиков кубической фазы по сравнению с гало и пиками гексагональной фазы (рис. 42d).

Аналогичная картина наблюдается для образцов, полученных при значениях $\text{pH} = 5$ (рис. 42e), $\text{pH} = 7$ (рис. 42f). Образец, полученный при $\text{pH} = 12$ (рис. 31h) является двухфазным, причем интенсивность пиков гексагональной фазы выше. Для образца, полученного при значении $\text{pH} = 10$ (рис. 42g) наблюдается иная рентгенографическая картина. РФА показало, что это однофазный образец кубической фазы.

Полученный однофазный образец при значении $\text{pH} = 10$ был исследован с помощью сканирующей электронной микроскопии. Данные СЭМ (рис. 43) показывают, что первичные частицы размером 50 - 90 нм образуют агломераты сферической формы размером 200 - 350 нм. Анализ данного СЭМ изображения показал, что морфология частиц сферическая и не наблюдается вытянутых частиц, которые присущи гексагональной фазе, что также подтверждает образование однофазного образца.

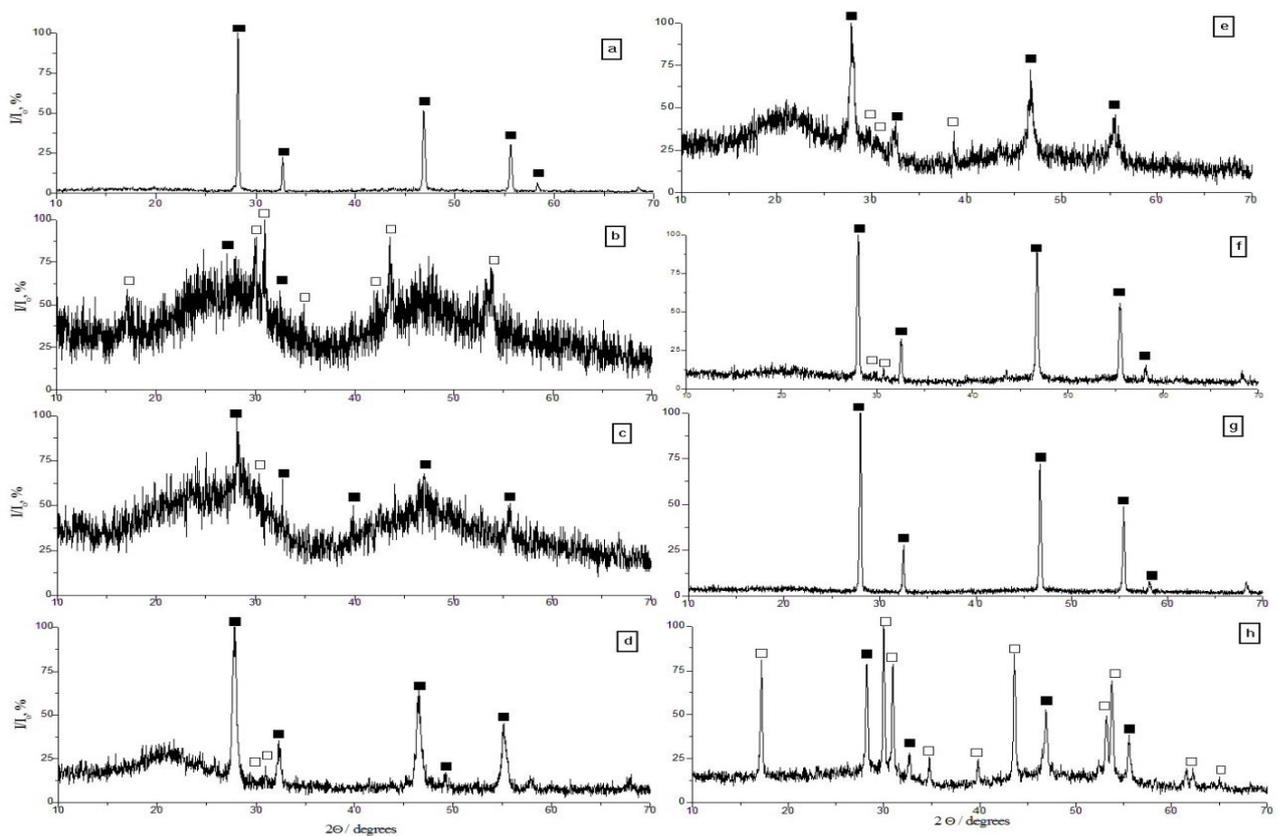


Рис. 42. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ («прямой синтез» $C_{\text{ПЭИ}} = 9$ г/л): [(a) – $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$, полученный при $\text{pH} = 12$, в отсутствии ПЭИ и времени вызревания 5 дней]; (b) –осаждение при $\text{pH} = 1$ и времени вызревания 3 дня; (c) –осаждение при $\text{pH} = 3$ и времени вызревания 3 дня и (d) – тот же самый образец при времени вызревания 7 дней; (e) –осаждение при $\text{pH} = 5$ и времени вызревания 4 дня; (f) – осаждение при $\text{pH} = 7$ и времени вызревания 5 дней; (g) – осаждение при $\text{pH} = 10$ и времени вызревания 5 дней; (h) – осаждение при $\text{pH} = 12$ и времени вызревания 5 дней (■ - кубическая фаза, □ - гексагональная фаза).

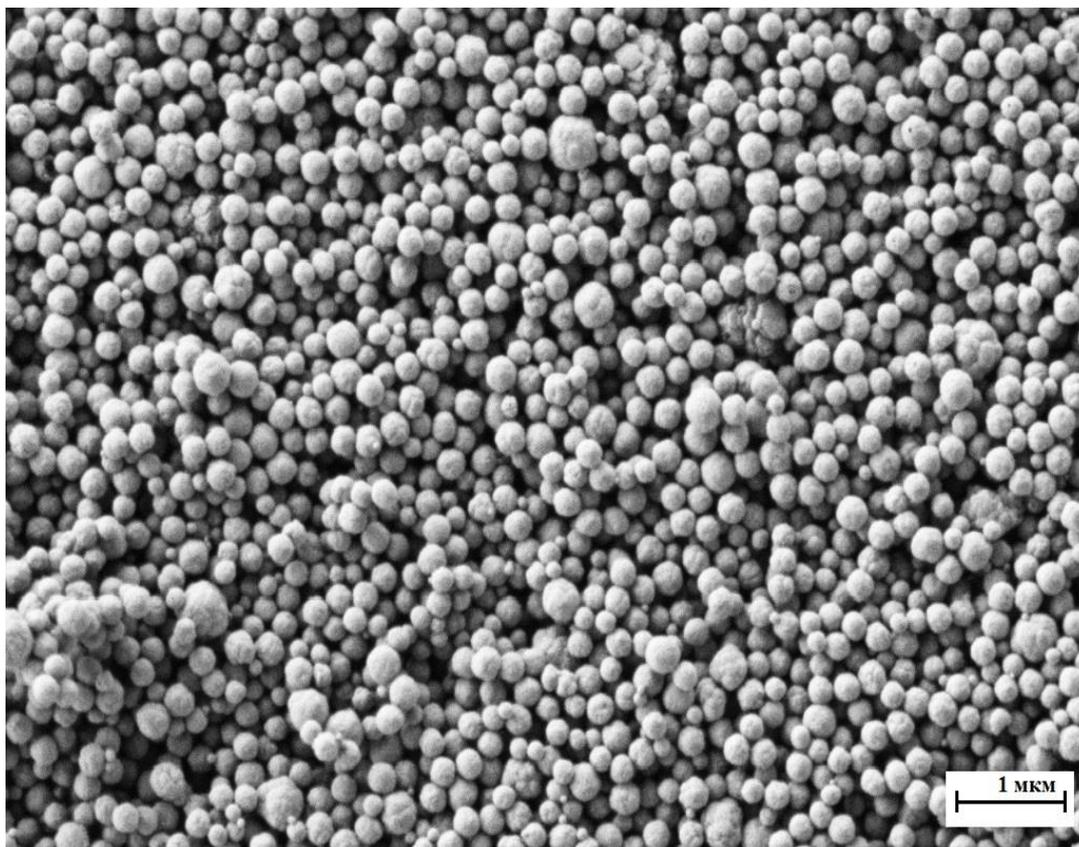


Рис. 43. Данные СЭМ однофазного образца кубической фазы с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ ($\text{pH} = 10$, $C_{\text{пэи}} = 9$ г/л).

Параметры решетки и рассчитанные составы синтезируемых образцов для кубической фазы при величинах pH равных 1, 3, 5, 7, 10, 12 приведены в таблице 16.

Из таблицы 16 следует, что параметр ячейки синтезируемой флюоритовой фазы меняется немонотонным образом при изменении pH раствора. При процессах вызревания в водных растворах происходят изменения величины параметра решетки высушенных образцов, причем наибольшее изменение происходит в кислой среде.

Составы полученных образцов для твердых растворов $\text{Na}_{0,5-x}\text{R}_{0,5+x}\text{F}_{2+2x}$ оценивались по формуле (6), расчет суммарного ионного радиуса $r_{\text{ср}}$ проводился по формуле $R_{\text{ср}} = 0,6R_{\text{Y}} + 0,3R_{\text{Yb}} + 0,1R_{\text{Er}}$ (14) Рассчитанные составы при номинальном составе $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ при различных значениях pH при методике «прямого» синтеза приведены в таблице 16.

**Табл. 16. Параметры кубических решеток образцов
состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ (методика «прямого синтеза»).**

рН исходного раствора, время вызревания	параметр a, Å	Величина отклонения x от стехиометрии	Состав
1	5,48(1)	0,05	$\text{Na}_{0,45}\text{R}_{0,55}\text{F}_{2,10}$
3 (3 дня)	5,473(4)	0,03	$\text{Na}_{0,47}\text{R}_{0,53}\text{F}_{2,06}$
3 (7 дней)	5,523(4)	0,14	$\text{Na}_{0,36}\text{R}_{0,64}\text{F}_{2,28}$
5	5,500(4)	0,09	$\text{Na}_{0,41}\text{R}_{0,59}\text{F}_{2,18}$
7	5,4927(9)	0,08	$\text{Na}_{0,42}\text{R}_{0,58}\text{F}_{2,16}$
10	5,4747(9)	0,04	$\text{Na}_{0,46}\text{R}_{0,54}\text{F}_{2,08}$
12	5,484(1)	0,06	$\text{Na}_{0,44}\text{R}_{0,56}\text{F}_{2,12}$

Анализ таблицы 16 показывает, что в процессах вызревания (рН = 3 при 3 и 7 дней) уменьшается содержание натрия.

При «обратной» методике синтеза – покапельном добавлении раствора фторида натрия в общий раствор нитратов РЗЭ в присутствии полиэтиленimina получались образцы с похожей рентгенографической картиной.

Образец, полученный при значении рН = 1 и высушенный при температуре 35 °С, имел два гало (рис. 44а), но не претерпевал изменений после сушки при температуре 250 °С в течение 2 часов, рентгенограмма представлена на рис. 44б.

При значении рН = 3 образец при тех же условиях эксперимента также получался аморфным (рис. 44с). При сушке при температуре 250°С в течение 2 часов он распадался на две фазы: кубическую $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ ($a = 5,543(3)\text{Å}$) и кубическую с номинальным составом $(\text{H}_3\text{O}^+)\text{Y}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}:\text{Er}\times n\text{H}_2\text{O}$ (параметр решетки $a = 15,408(1)\text{Å}$) [131] (рис. 44d).

Синтез при значении рН = 5 и времени вызревания 7 дней также приводил к образованию аморфных порошков (рис. 44е).

При значении $\text{pH} = 7$ синтезируемый образец получался двухфазным, рентгенограмма приведена на рис. 44f. Параметры решетки гексагональной фазы: $a = 5,939(2)$ и $c = 3,502(1)$ Å. Параметр решетки кубической фазы: $a = 5,498(1)$ Å.

При значении $\text{pH} = 10$ при тех же равных условиях при «обратной» методике синтезировались двухфазные образцы: кубической ($a = 5,508(3)$ Å) и гексагональной фазы ($a = 6,00(1)$ и $c = 3,507(3)$ Å), рентгенограмма приведена на рис. 44g.

При значении $\text{pH} = 12$ и времени вызревания 7 дней синтезируемый образец номинального состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ получался однофазный гексагональной фазы (рентгенограмма приведена на рис. 44h). Параметры решетки: $a = 5,961(1)$ и $c = 3,4963(9)$ Å.

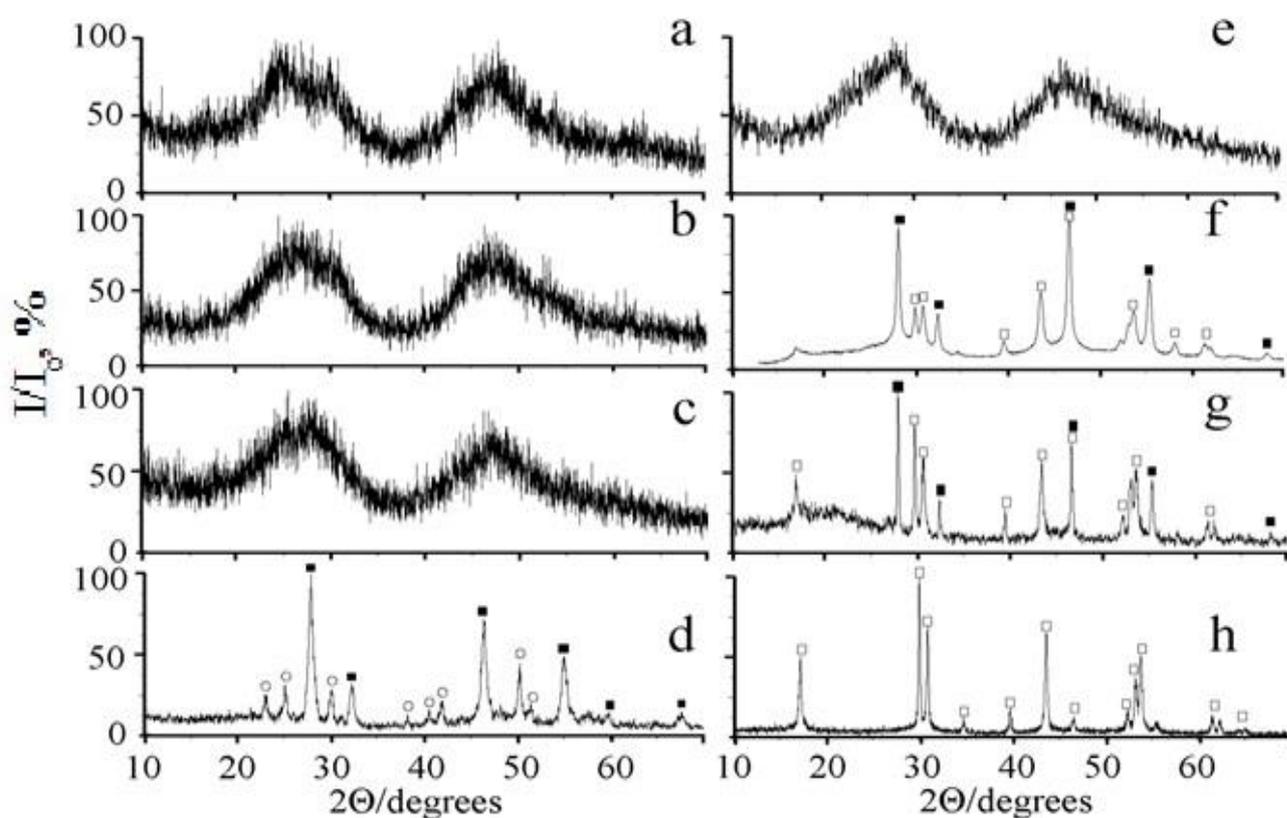


Рис. 44. Рентгенограммы образцов с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ («обратный синтез», $C_{\text{ПЭИ}} = 9$ г/л): (a) – осаждение при $\text{pH} = 1$ и времени вызревания 5 дней, сушка при 35°C ; (b) – тот же самый образец, высушенный при 250°C в течение 2 часов; (c) –осаждение при $\text{pH} = 3$ и

времени вызревания 5 дней сушка при 35°C; (d) – тот же самый образец, высушенный при 250°C в течение 2 часов; (e) –осаждение при pH = 5 и времени вызревания 5 дней; (f) – осаждение при pH = 7 и времени вызревания 5 дней; (g) – осаждение при pH = 10 и времени вызревания 5 дней; (h) – осаждение при pH = 12 и времени вызревания 7 дней (■ - кубическая фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$, □ - гексагональная фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$, ○ - кубическая фаза $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10}:\text{Yb}:\text{Er}\cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Результаты сканирующей электронной микроскопии установили, что полученные при значении pH = 12 однофазные порошки гексагональной модификации состоят из характерных агломератов вытянутой формы, размер которых 300 нм – 1 мкм. Агломераты образованы из более мелких частиц размером 100 – 150 нм (рис. 45).

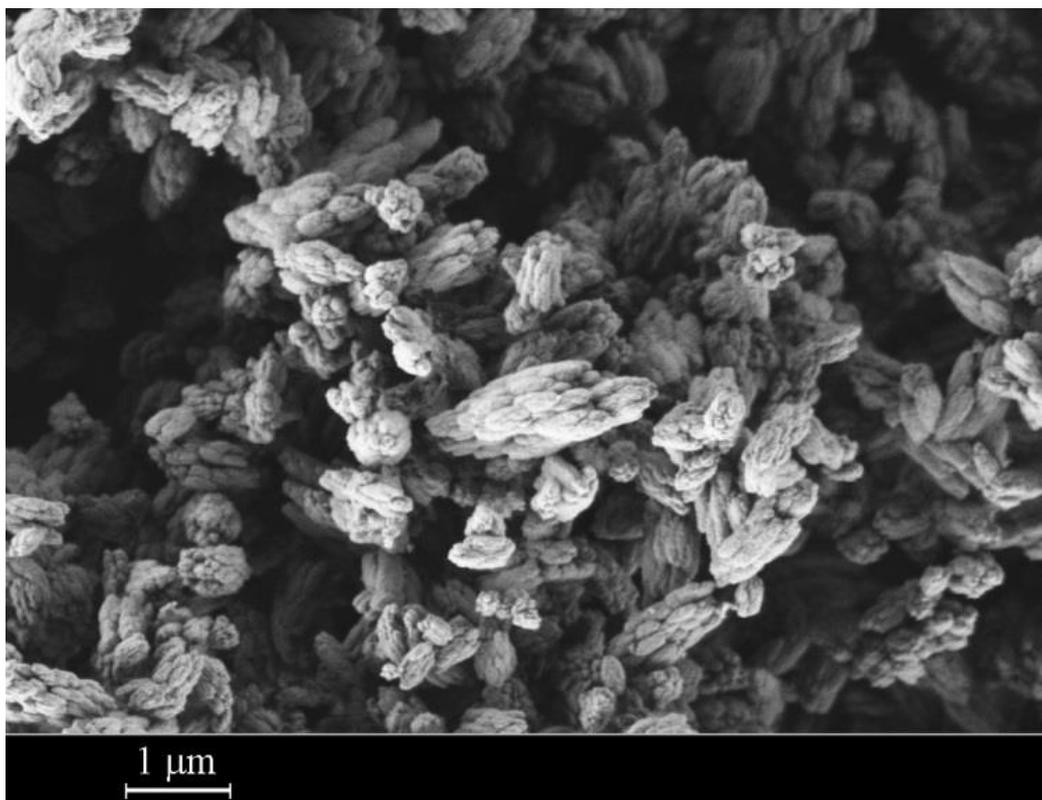


Рис. 45. Данные СЭМ образца с номинальным составом $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ гексагональной фазы, синтезированной при pH = 12.

Таким образом, систематическое исследование образцов при значениях рН от 1 до 12 показало, что при «прямых» и «обратных» методиках синтеза фазообразование различается. При «прямой» методике синтеза при значениях рН = 1-7, 12 образуются двухфазные образцы, характеризующиеся двумя гало и пиками, принадлежащими как кубической, так и гексагональной фазе. При рН = 10 при «прямой» методике синтеза получался однофазный образец кубической фазы с размером первичных частиц 50 -90 нм и агломератов на их основе размером 200 - 350 нм.

При «обратной» методике синтеза при значениях рН от 1 до 5 синтезировались аморфные порошки с двумя характерными гало. При рН = 7, 10 синтезируемые образцы получались двухфазными: кубической и гексагональной фазы. Однофазный образец гексагональной фазы образовывался при значении рН = 12.

Таким образом, оптимальными условиями получения однофазного порошка кубической фазы при использовании полиэтиленimina и контроле рН является при «прямом» методе смешения: $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3 = 10:1$, $C_{\text{раствора}} = 0,35 \text{ М}$, $C_{\text{ПЭИ}} = 9 \text{ г/л}$, рН раствора = 10. Для получения порошка гексагональной фазы при «обратной» методике смешения требуются: $\text{NaF}:\text{R}(\text{NO}_3)_3 = 10:1$, $C_{\text{раствора}} = 0,35 \text{ М}$, $C_{\text{ПЭИ}} = 9 \text{ г/л}$, рН раствора = 12.

Было также исследовано влияние времени вызревания на образование однофазных порошков при значении рН = 7 при «обратной методике». Синтезированный таким образом образец находился во взвешенном состоянии (6 дней), для отделения части образца от маточного раствора было проведено центрифугирование, при этом часть образца выпала в осадок естественным образом (более крупные частицы осели), которая была отделена от маточного раствора для последующих промывок. Было произведено центрифугирование при 3000 об/мин, осадок выпал, но маточный раствор был не до конца прозрачным, поэтому центрифугировали маточный раствор на 4000 об/мин. Общая продолжительность времени синтеза для этих двух выпавших осадков составила

7 дней от начала синтеза. Центрифугирование при 4000 об/мин также оказалось недостаточным, поэтому маточный раствор был центрифугирован при 16000 об/мин и общая продолжительность времени синтеза для этой части образца составила 10 дней. У той части образца, которая выпала естественным образом, общее время синтеза составило 15 дней. На рис. 46 представлены рентгенограммы полученных порошков, имеющие разные времена продолжительности синтеза, при разных условиях центрифугирования и части порошка, полученного в ходе естественного осаждения. В табл. 17 приведены параметры решеток для данных образцов.

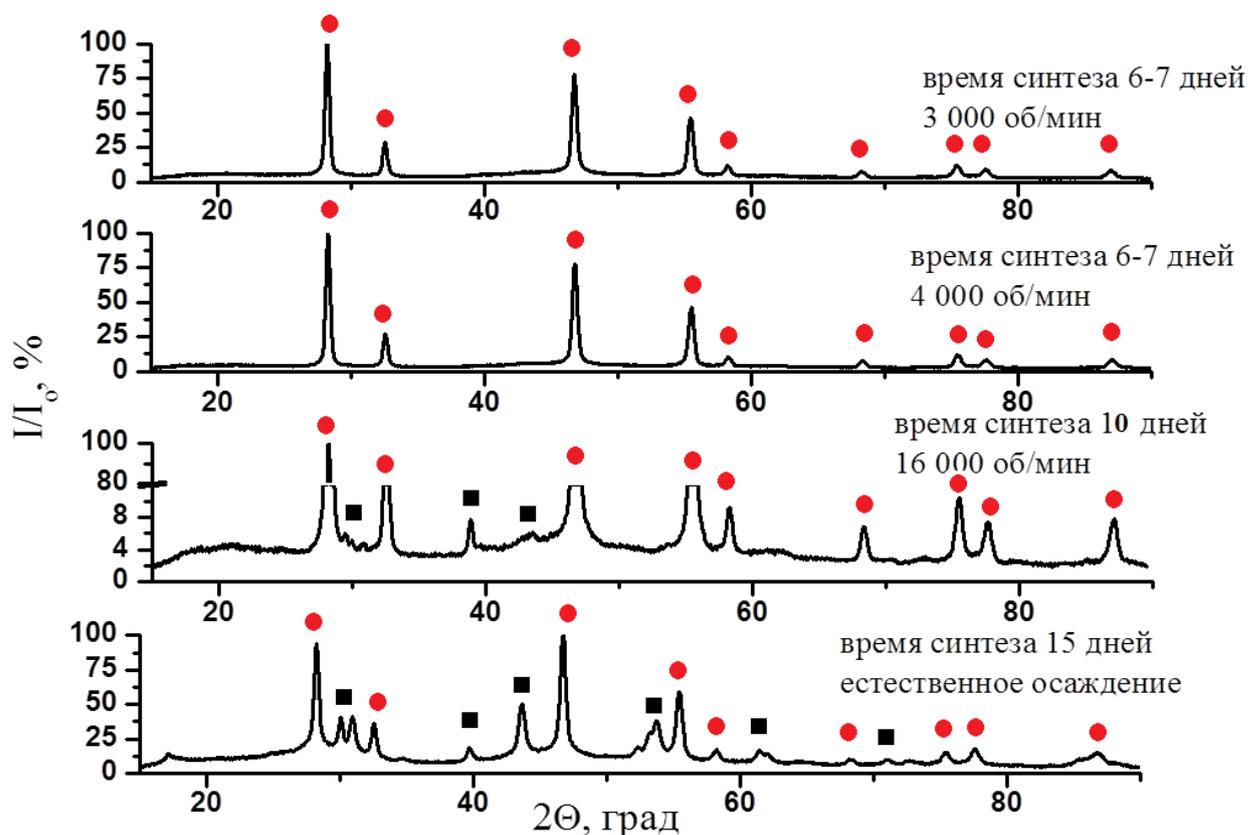


Рис. 46. Рентгенограммы порошка с номинальным составом $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ («обратный» метод, $\text{pH} = 7$), полученные при разных временах синтеза и условиях центрифугирования (■ – гексагональная фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$, ● – кубическая фаза $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$).

Табл. 17. Параметры решеток образцов состава $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ («обратный» метод, pH = 7)

Условия получения порошка	Параметры решетки, Å	
7 дней / 4000 об/мин	куб. фаза	a = 5,488(1)
7 дней / 3000 об/мин	куб. фаза	a = 5,490(1)
10 дней / 16000 об/мин	куб. фаза	a = 5,486(1)
	гекс. фаза	a = 6,0(3) c = 3,49(1)
15 дней / Естествен. осаждение	куб. фаза	a = 5,498(1)
	гекс. фаза	a = 5,939(1) c = 3,502(1)

Таким образом, контролируя время синтеза, можно получать однофазные порошки кубической фазы в присутствии ПЭИ при pH = 7 и время нахождения образца в маточном растворе 7 дней.

Для кубического образца, отобранного от маточного раствора при центрифугировании на 3000 об/мин, были получены изображения на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 47).

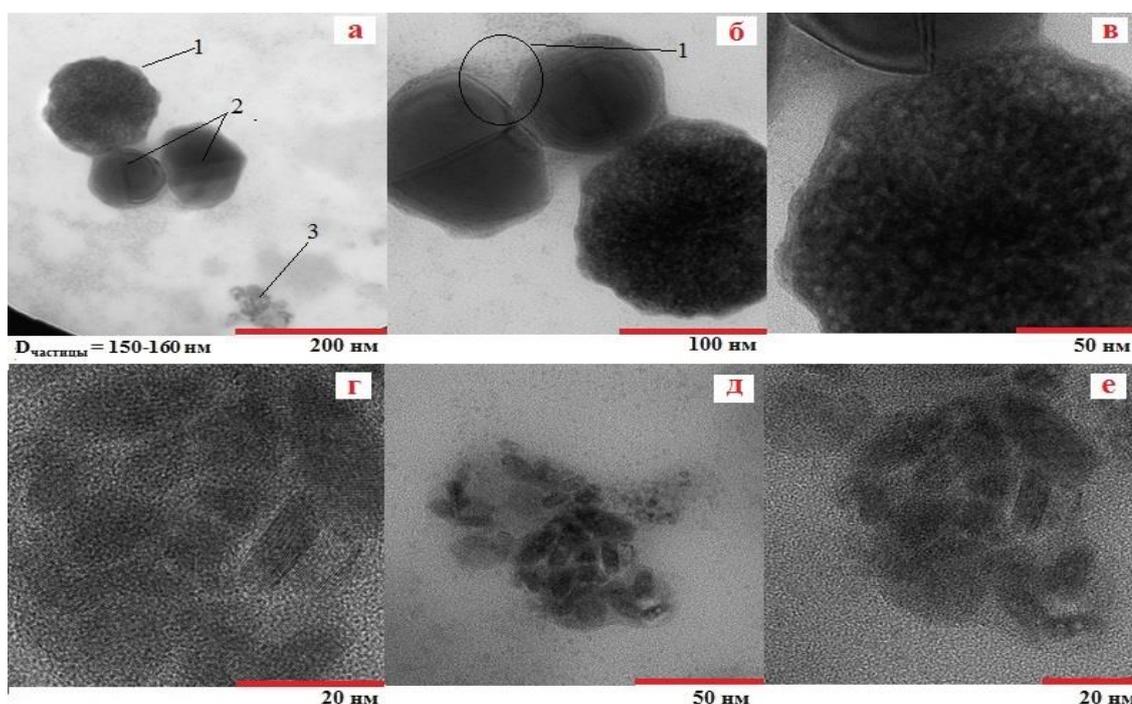


Рис. 47. Изображения ПЭМ образца номинального состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ («обратный» синтез, $\text{pH} = 7$, центрифугирование 3000 об/мин).

На рис. 47а видны образовавшийся агломерат (1) сферической формы с диаметром 150 - 160 нм, состоящий из первичных наночастиц размером 10 - 20 нм (рис. 47в), частицы (2) диаметром 90 - 120 нм представляют собой, по-видимому, не отмытый ПЭИ; в нижнем правом углу различим зарождающийся агломерат из первичных наночастиц (3). На рис. 47б видно скопление первичных наночастиц возле частицы ПЭИ, что свидетельствует о влиянии полиэтиленимина на фазообразование частиц. На 47г - 47е хорошо различимы зарождающиеся агломераты из первичных наночастиц.

3.2.5. Исследование методики синтеза порошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ в присутствии лимонной кислоты

Лимонная кислота (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота) имеет формулу $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ и является слабой трехосновной кислотой. Структурная формула представлена на рис. 48.

Синтез нанопорошков номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ проводили в присутствии лимонной кислоты с концентрацией 0,04 - 0,46М. В качестве методики эксперимента был выбран «быстрый синтез» для уменьшения возможности агломерации синтезированных частиц.

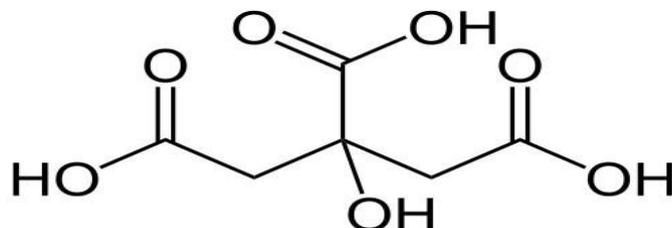


Рис. 48. Структурная формула лимонной кислоты.

При концентрации лимонной кислоты 0,04М синтезировались двухфазные порошки гексагональной и кубической модификации, доля гексагональной фазы мала по сравнению с долей кубической фазы. Рентгенограмма образца приведена на рис. 49. Параметр решетки кубической фазы $a = 5,4921(5) \text{ \AA}$, параметры решетки гексагональной фазы : $a = 5,96(1) \text{ \AA}$, $c = 3,5810(9) \text{ \AA}$.

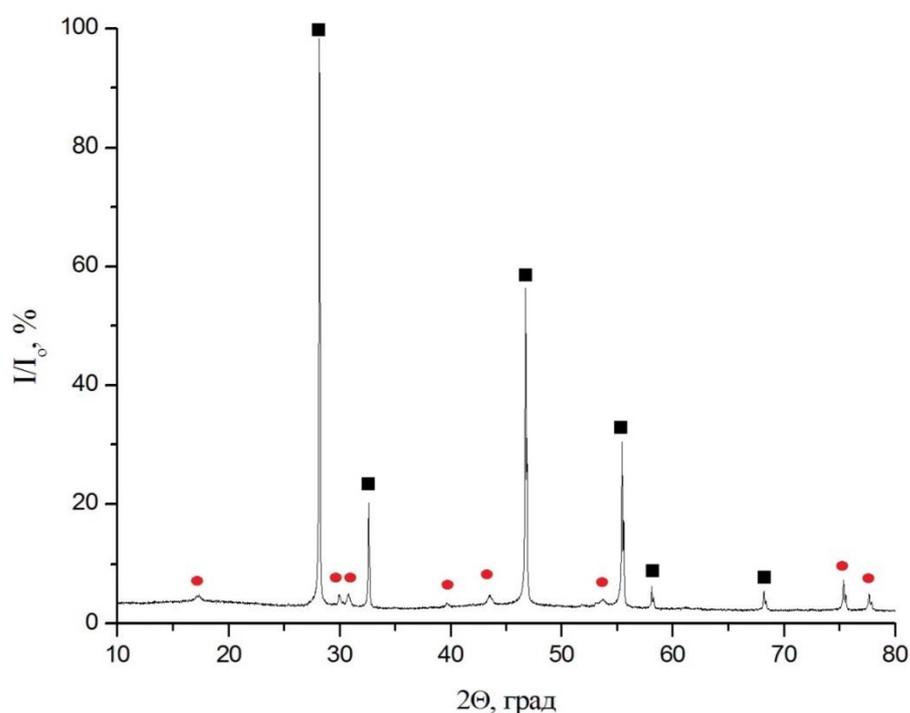


Рис. 49. Рентгенограмма образца номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, концентрация лимонной кислоты 0,04 М (■ - кубическая фаза, ● - гексагональная фаза).

Получение однофазных кубических образцов в присутствии лимонной кислоты как стабилизатора стало возможным при увеличении ее концентрации в растворе до 0,46 моль/л. Синтезы при данной концентрации лимонной кислоты были проведены при различных методиках смешения, а именно: при прямой методике, обратной и при одновременном покапельном добавлении раствора фторида натрия и раствора нитратов РЗЭ в раствор лимонной кислоты.

На рисунке 50а приведена исходная рентгенограмма образца, полученного при прямой методике смешения (покапельном добавлении раствора фторида натрия в раствор лимонной кислоты, затем в полученный раствор покапельно добавляли раствор нитратов РЗЭ), а также рентгенограмма порошка, высушенного при температуре 250 С° (рис. 50б). На рентгенограммах видны уширенные пики, что свидетельствует о малом размере частиц.

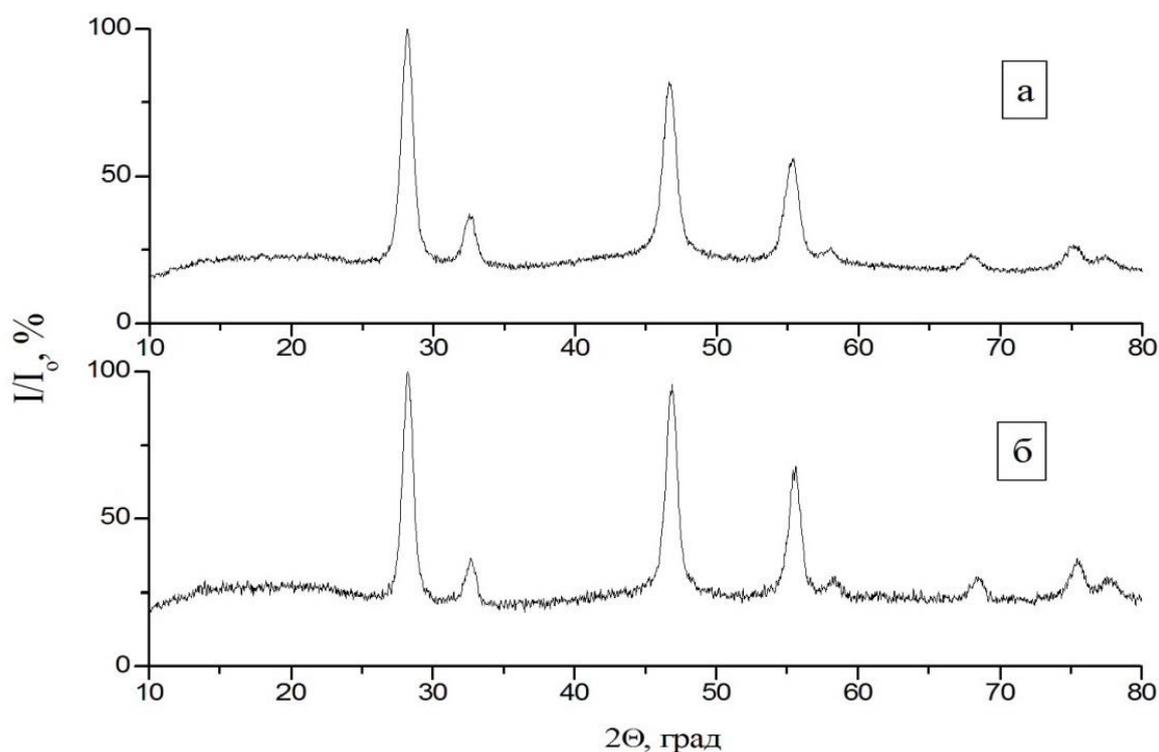


Рис. 50. Рентгенограммы образца номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (концентрация лимонной кислоты 0,46 М, прямая методика синтеза); а – исходный образец, б – образец после термообработке при $t = 250 \text{ C}^\circ$.

В таблице 18 приведены параметры кубических решеток, области когерентного рассеяния и величины микродеформаций (рассчитанные с помощью программы TOPAS) для исходного и высушенного порошков состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$.

Табл. 18. Параметры решеток, ОКР и микродеформации для исходного и высушенного образца $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (прямая методика синтеза).

$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	Исходный образец	Термообработка $T = 250 \text{ C}^\circ$
Параметр решетки кубической фазы, Å	5,5244(8)	5,4984(8)
ОКР, нм	15	11
Величина микродеформаций	0,4819	0,1814

Результаты сканирующей электронной микроскопии, представленные на рис. 51, показали, что исходный образец состоит из наночастиц размером 10 - 20 нм (рисунок слева), которые, в свою очередь, образуют поликристаллическую структуру микронного масштаба (рисунок справа).

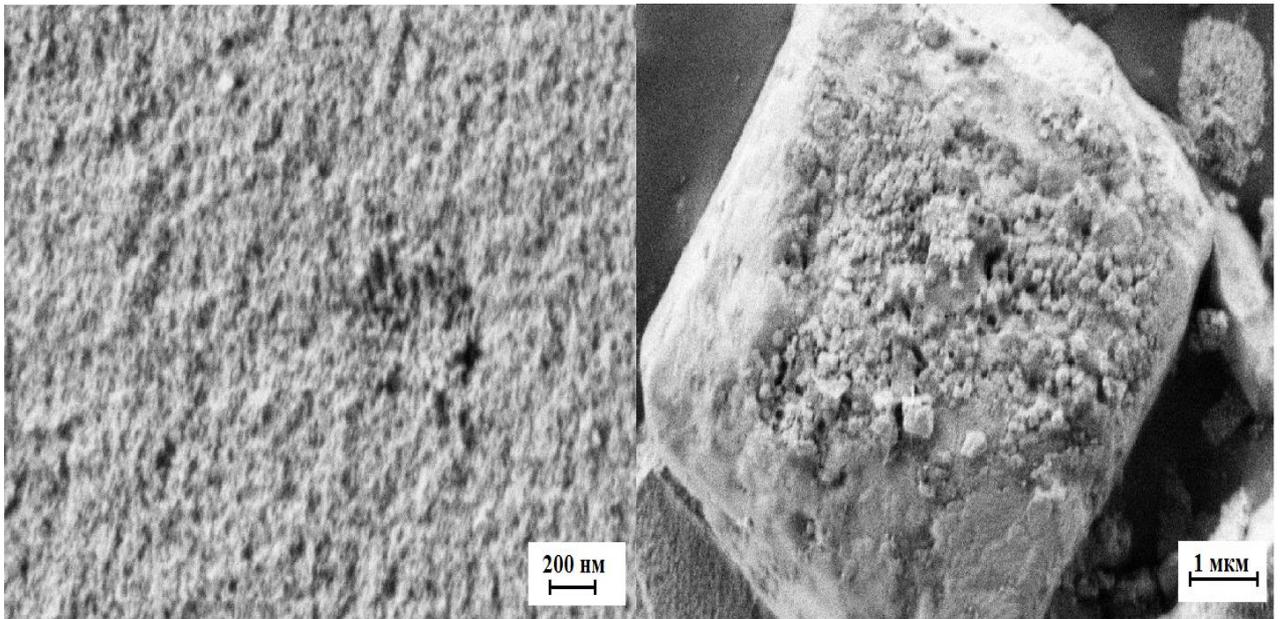


Рис. 51. Изображения СЭМ порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ («прямая методика»).

При термообработке данного образца при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течении 2 часов порошок не претерпел каких либо изменений, что показано на изображении СЭМ (рис. 52).

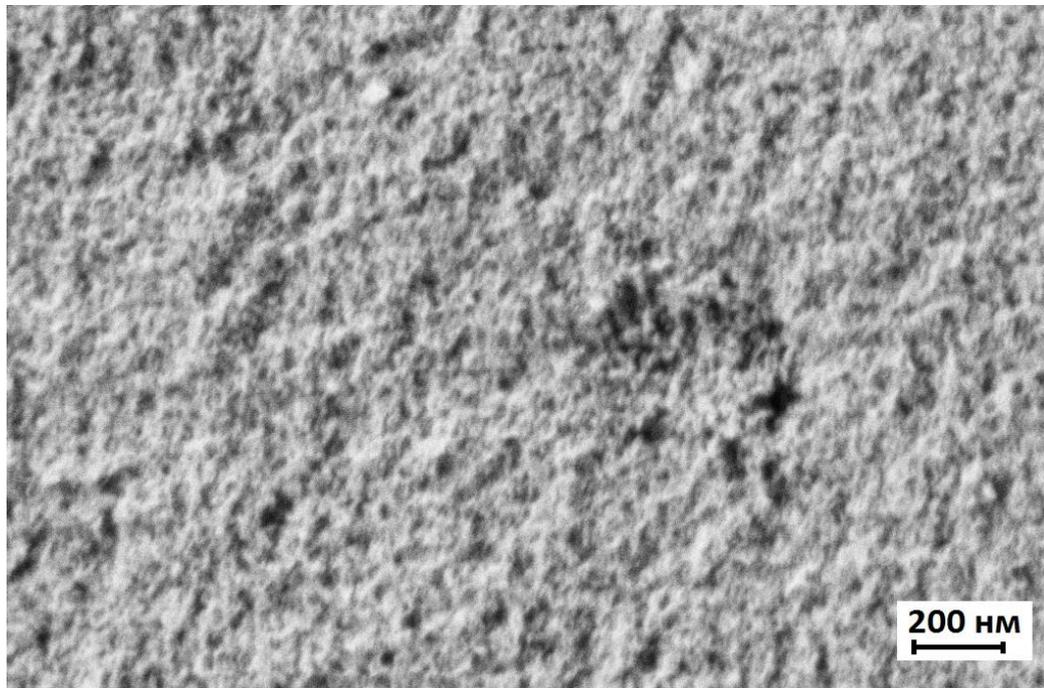


Рис. 52. Изображение СЭМ порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ («прямая методика»), термообработка при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

При обратной методике синтеза (покапельном добавлении раствора нитратов РЗЭ в раствор лимонной кислоты, затем в полученный раствор покапельно добавляли раствор фторида натрия) при концентрации лимонной кислоты 0,46 М образцы также получались однофазные кубические. Рентгенограмма полученного образца приведена на рис. 53. Параметр решетки кубической фазы равен 5,4963(1) Å, ОКР равна 64 нм, величина микродеформаций = 0,0409.

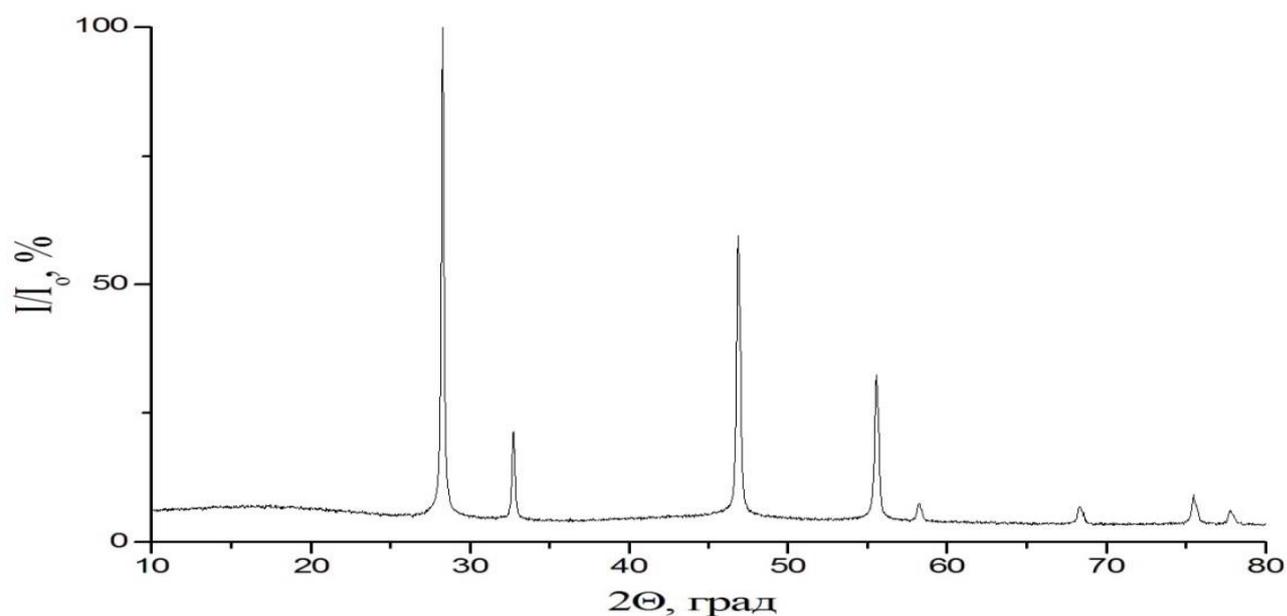


Рис. 53. Рентгенограмма образца номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (концентрация лимонной кислоты 0,46М, обратная методика синтеза).

Для исходного образца были сняты изображения СЭМ (рис. 54), на них различимы наночастицы размером 50 - 70 нм, а также, в единичном случае, наночастицы размером 160 нм.

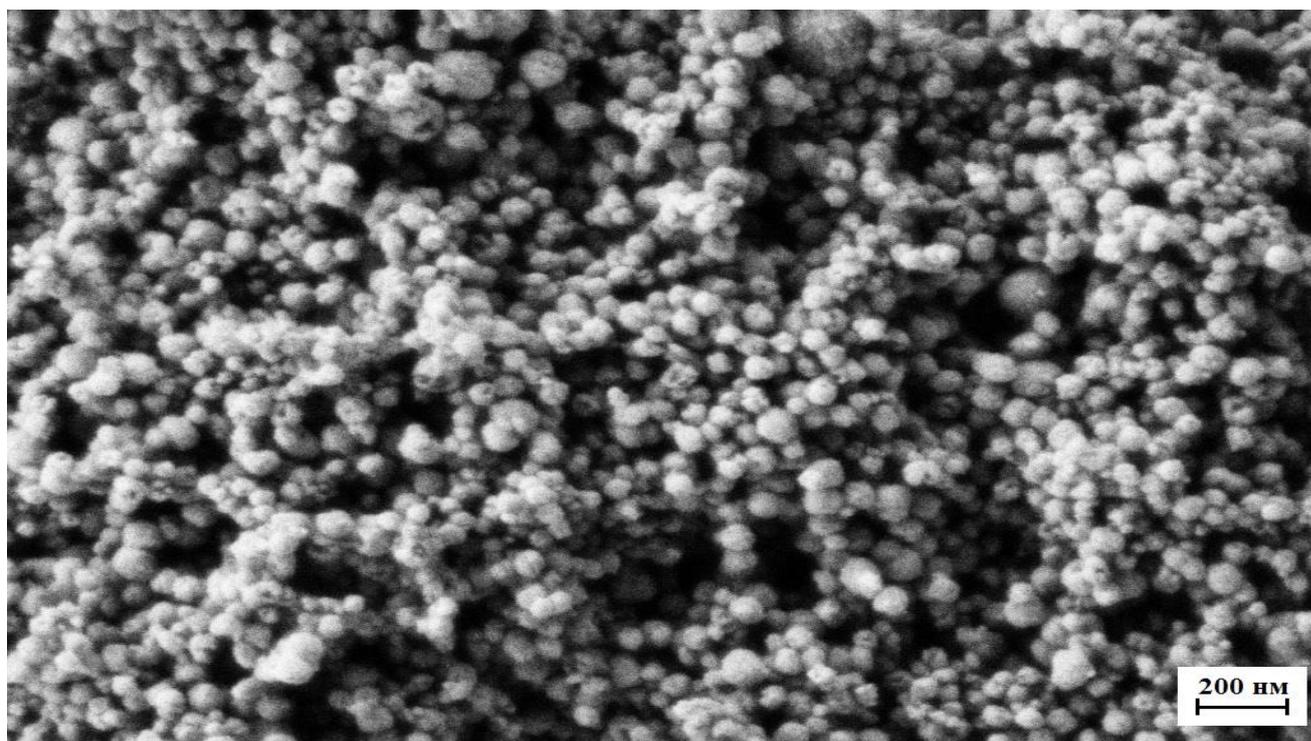


Рис. 54. Изображение СЭМ исходного порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (обратная методика синтеза).

Была проведена термообработка данного образца при различных температурных условиях для нахождения оптимальных условий отжига. При температурах 120 и 250 °С образцы оставались однофазными кубическими. При температуре 600 °С образец стал трехфазным: помимо кубической фазы появились еще 2 фазы, проиндицированная гексагональная фаза и несколько пиков малой интенсивности, которые не удалось идентифицировать. Рентгенограммы термообработанных образцов приведены на рис. 55.

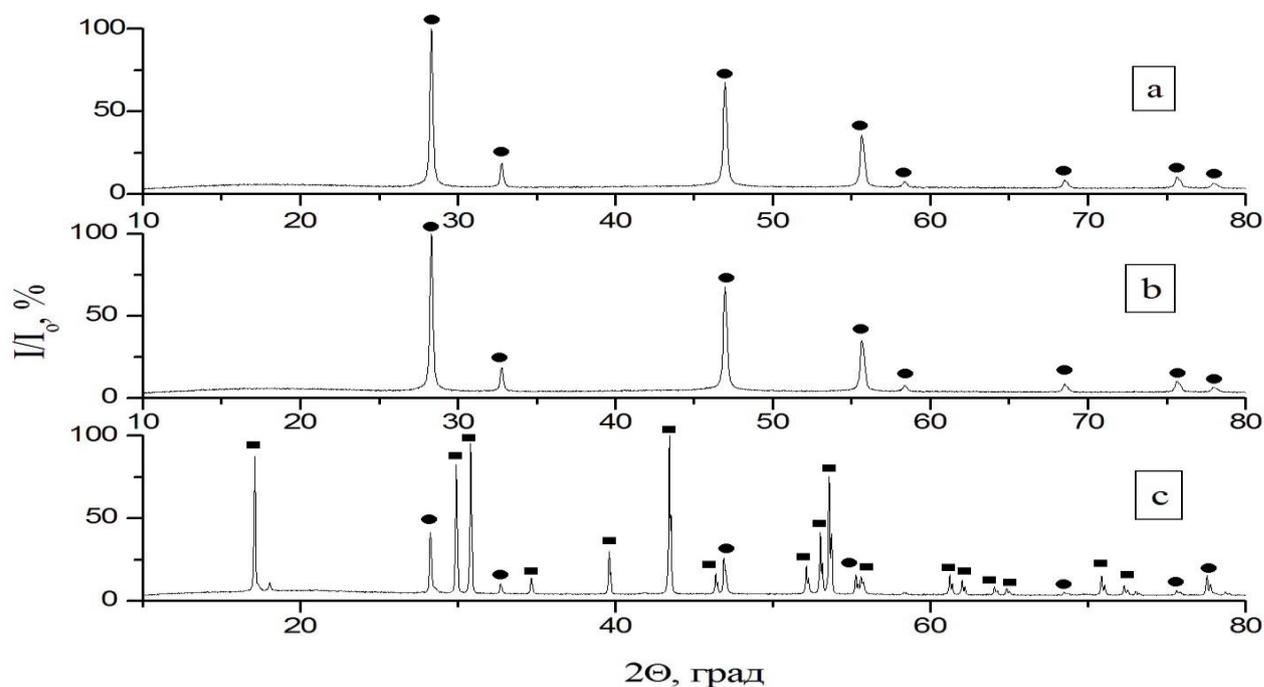


Рис. 55. Рентгенограммы термообработанных образцов номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, обратная методика синтеза: а) $T = 120^\circ\text{C}$, время термообработки 3 часа; в) $T = 250^\circ\text{C}$, время термообработки 2 часа; с) $T = 600^\circ\text{C}$, время термообработки 1 час (■ - кубическая фаза, ● - гексагональная фаза).

Параметры решеток, ОКР и величины микродеформаций для данных образцов, подвергнутых термообработке, приведены в табл. 19.

Табл. 19. Параметры решеток, ОКР и микродеформаций для образцов состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, подвергнутых термообработке.

$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	Параметры решеток, Å		ОКР, нм	Величины микродеформаций
	куб. фаза	a		
120 °C, 3 часа	куб. фаза	$a = 5,4920(1)$	59	0,03945
250 °C, 2 часа	куб. фаза	$a = 5,475(1)$	-	-
600 °C, 1 час	куб. фаза	$a = 5,4763(7)$	-	-
	гекс. фаза	$a = 5,9788(6)$ $c = 3,5054(5)$		

Образец, подвергнутый термообработке при температуре 600°C в течение 1 часа, был отправлен на исследования сканирующей электронной микроскопией. Полученные изображения СЭМ показали, что при такой температуре образец спекся (рис. 56).

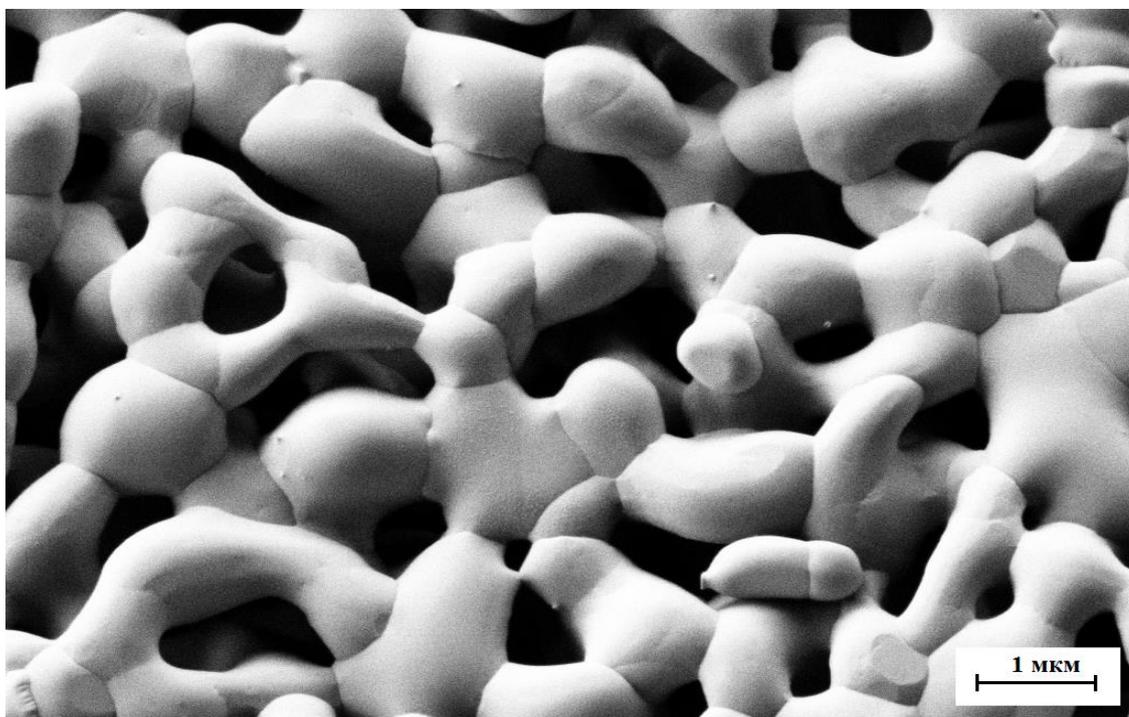


Рис. 56. Изображение СЭМ порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (обратная методика), T термообработки = 600 °С.

При одновременном прикапывании растворов фторида натрия и нитратов РЗЭ в раствор лимонной кислоты также синтезировались однофазные порошки кубической фазы. Рентгенограмма исходного образца приведена на рис. 57. Параметр решетки кубической фазы однофазного образца составил 5,484(1) Å, область когерентного рассеяния – 25 нм, величина микродеформаций - 0,18975.

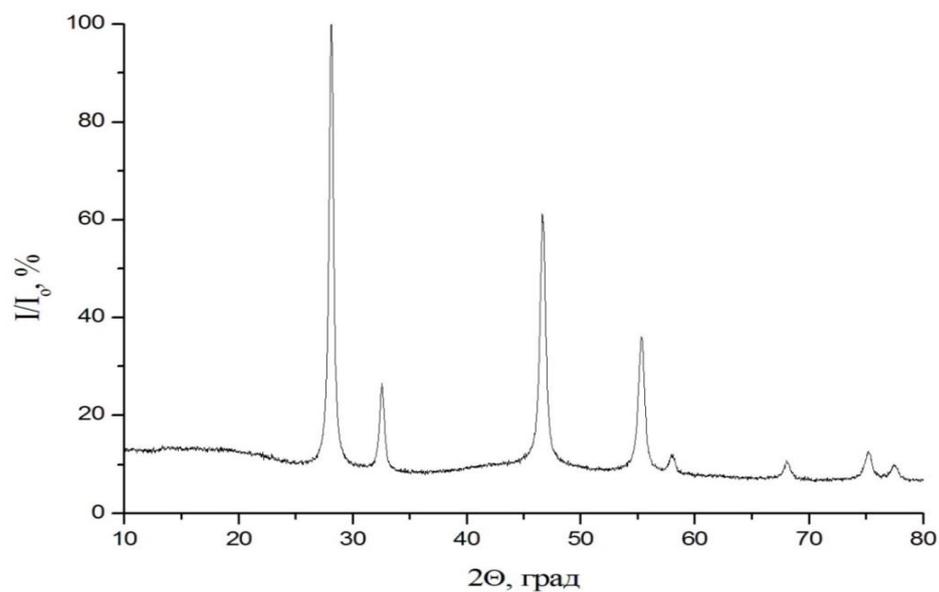


Рис. 57. Рентгенограмма образца номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (концентрация лимонной кислоты 0,46 М, одновременное прикапывание).

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 58) показали, что образец образован наночастицами размером около 30 - 40 нм.

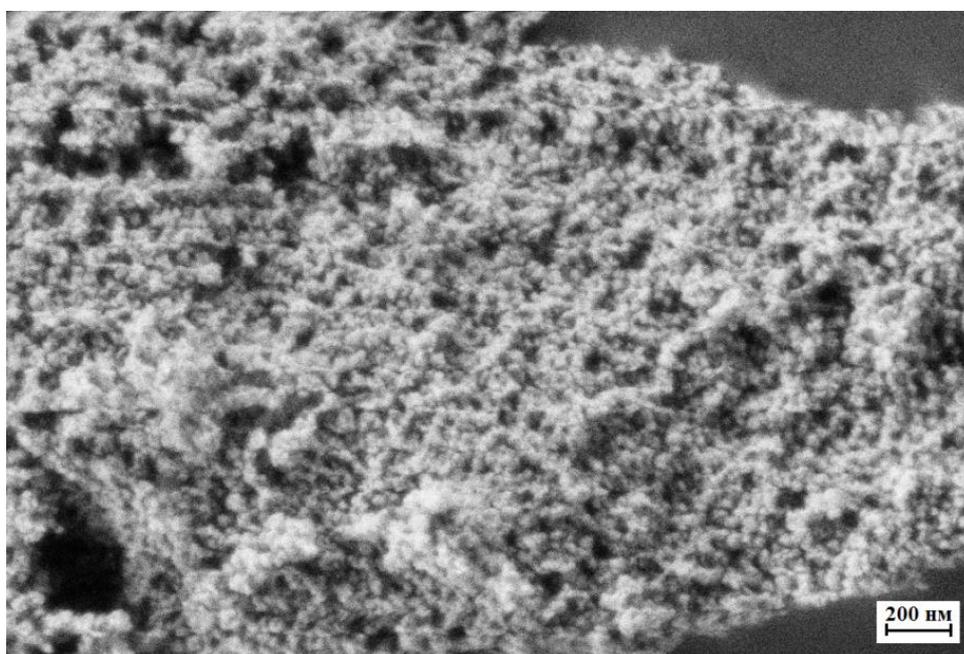


Рис. 58. Изображение СЭМ порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ («одновременное прикапывание»).

Для термообработанных образцов при температурах 120, 250 и 600 °С были сняты рентгенограммы (рис. 59). При 600 °С, также как и для образца, полученного при «обратной методике синтеза», порошок распался на две фазы: кубическую и гексагональную.

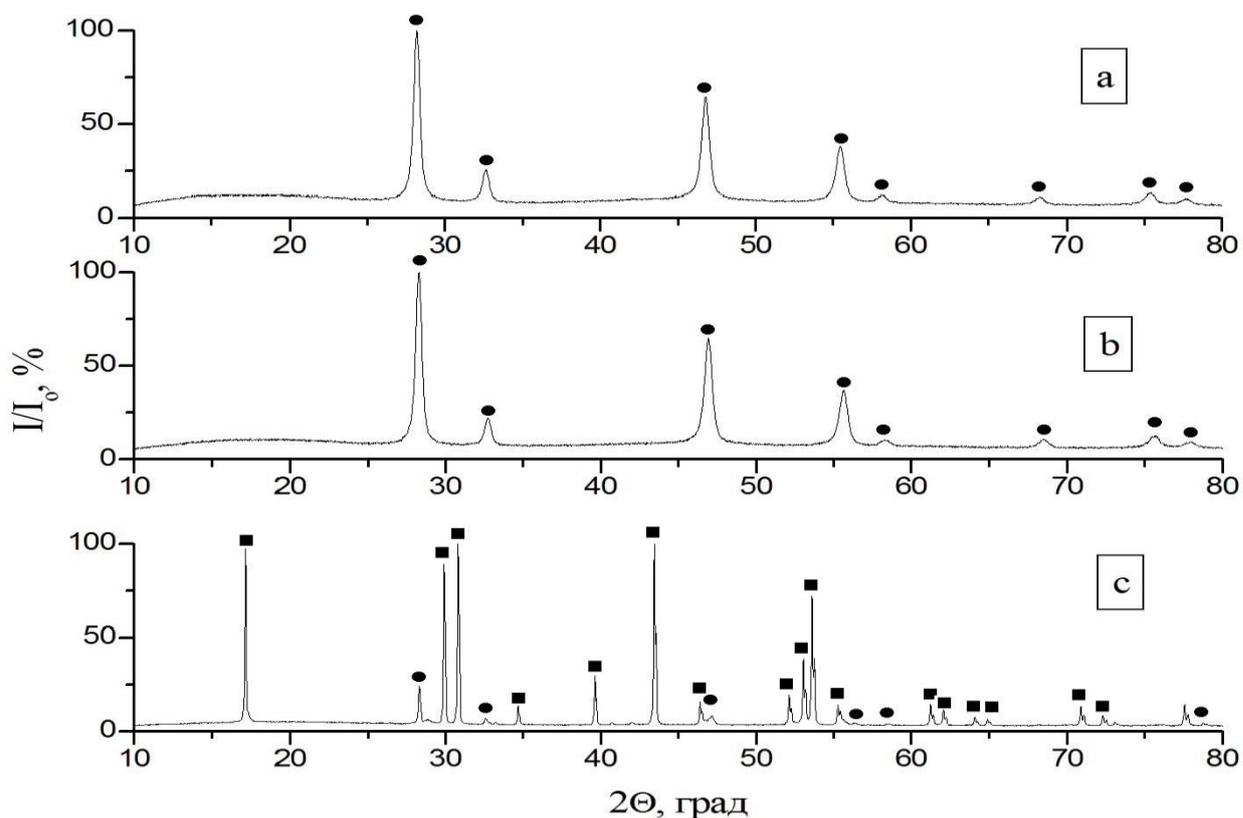


Рис. 59. Рентгенограммы термообработанных образцов номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, одновременное смешение реагентов: а) $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$, время термообработки 3 часа; в) $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, время термообработки 2 часа; с) $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$, время термообработки 1 час (■ - гексагональная фаза, ● - кубическая фаза).

Параметры решеток, ОКР и величины микродеформаций для данных образцов приведены в табл. 20.

Табл. 20. Параметры решеток, ОКР, величины микродеформаций образцов состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, прошедших термообработку.

$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	Параметры решеток, Å		ОКР, нм	Величины микродеформаций
120 °С, 3 часа	куб. фаза	$a = 5,5044(4)$	33	0,26463
250 °С, 2 часа	куб. фаза	$a = 5,4902(3)$	30	0,24196
600 °С, 1 час	куб. фаза	$a = 5,510(4)$	-	-
	гекс. фаза	$a = 5,976(1)$ $c = 3,506(1)$		

На рис. 60 представлены изображения СЭМ порошков при термообработке при 600°С. Как и в случае с образцами, синтезированными «обратной методикой», порошок расплавился в однородную массу, в которой различимы границы слипшихся агломератов.

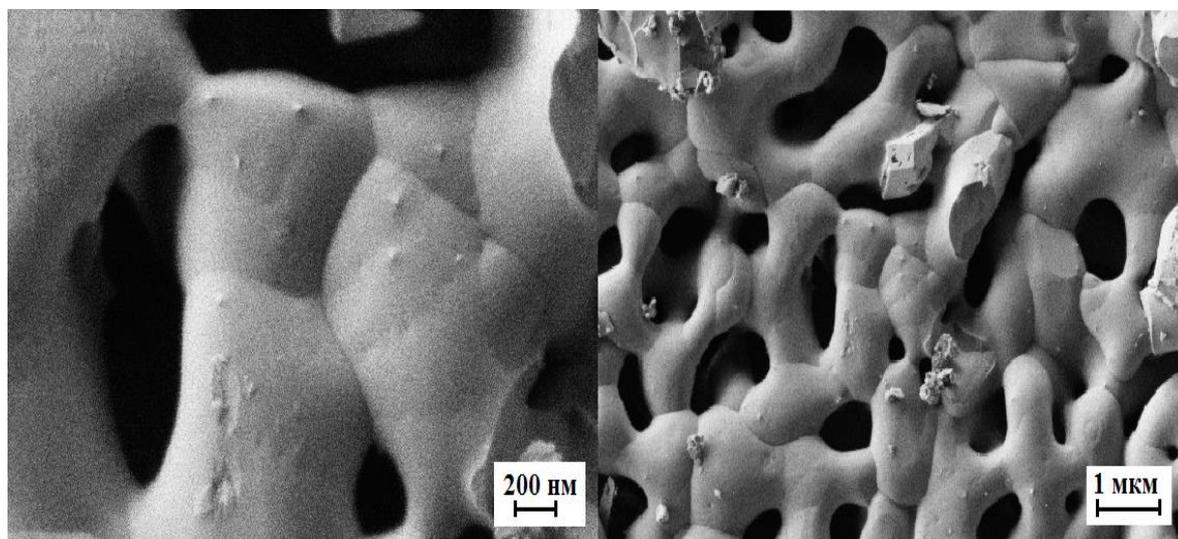


Рис. 60. Изображение СЭМ порошка состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ («одновременное прикапывание»), T термообработки 600°С.

Для образцов номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, полученных вышеперечисленными методиками синтеза, были проведены спектроскопические исследования, представлены в параграфе 3.4.

Таким образом, было установлено, что лимонная кислота влияет на фазообразование порошков и препятствует агломерации частиц. При концентрации 0,04 М образцы получались двухфазными кубической и гексагональной фаз. Использование лимонной кислоты при концентрации 0,46 М позволяет получать однофазные порошки кубической фазы. Было также установлено, что методика смешения исходных реагентов влияет на размер частиц. При прямой методике синтеза частицы имели область когерентного рассеяния 15 нм, что согласуется с диаметром частиц (10 – 20 нм), полученных из изображений СЭМ, но при этом маленькие частицы собраны в компактный частично ограниченный агломерат кубической морфологии. При обратной методике синтеза ОКР частиц составила 64 нм, диаметр частиц на основе изображений СЭМ 50 – 60 нм. При одновременном добавлении исходных растворов реагентов в раствор лимонной кислоты образующиеся частицы имели размер областей когерентного рассеяния 25 нм, диаметры частиц по СЭМ изображениям составили 30-40 нм.

3.3. Люминесцентный анализ образцов $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$ при варьировании концентраций РЗЭ.

«Прямой» методом осаждения из водных растворов были синтезированы образцы состава $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$, при этом содержание Yb варьировало от 2 до 90 мольных %. Содержание Er изменялось от 0,5 до 20 мольных %.

По данным рентгенофазового анализа все синтезированные образцы были однофазные с флюоритовой структурой. Номинальные составы и параметры решетки приведены в табл. 21. Типичная рентгенограмма одного из синтезируемых образцов состава $\text{NaY}_{0.6}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$ показана на рисунке 61.

По данным сканирующей электронной микроскопии данный образец состоит из агломератов сферической формы размером 200 - 300 нм, которые, в свою очередь, состоят первичных наночастиц размером около 30 нм (рис. 62).

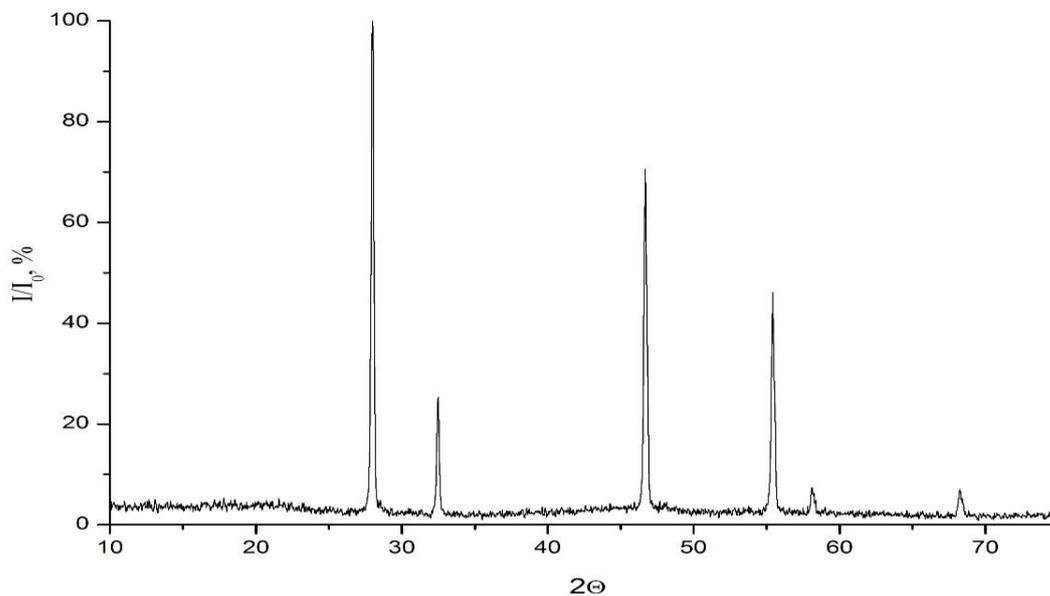


Рис. 61. Рентгенограмма однофазного образца состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$ с флюоритовой структурой.

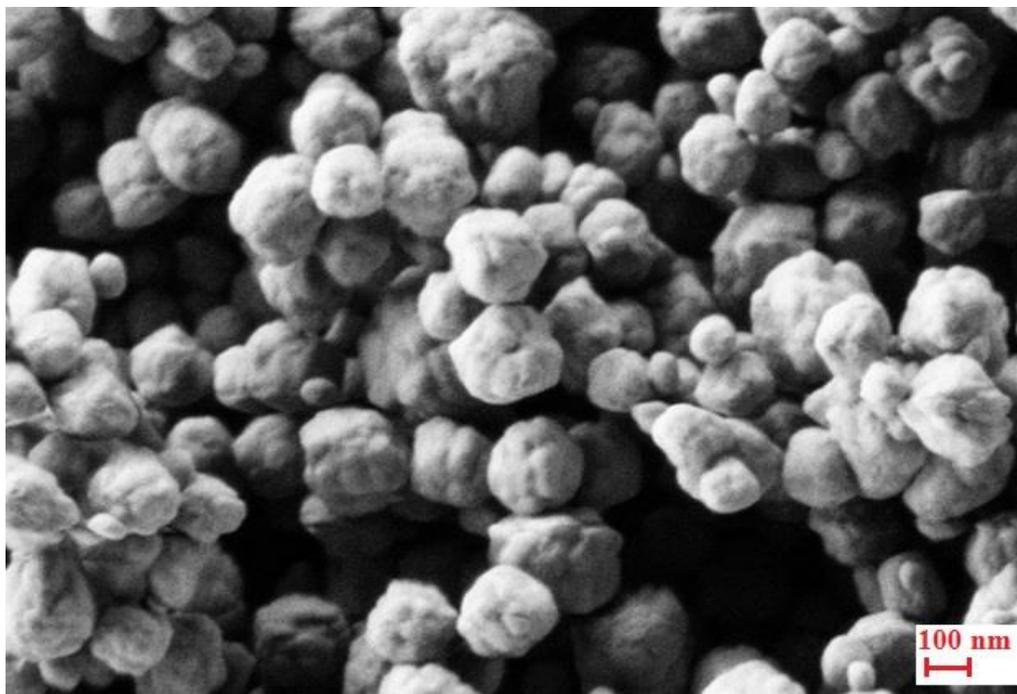


Рис. 62. Изображение СЭМ однофазного кубического образца состава $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$.

Были рассчитаны составы образцов по формуле (6) на основании зависимости параметра решетки флюоритовых твердых растворов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ от содержания редкоземельного иона [54].

Парметры решеток синтезируемых образцов, расчеты средних радиусов редкоземельных элементов, отклонение Δ от стехиометрического твердого раствора $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и рассчитанные составы полученных порошков приведены в табл. 21.

Табл. 21. Параметры решеток $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ и рассчитанные составы.

Шифр обр-ца	Номинальный состав	Параметр решетки, Å	Откло- нение Δ	Рассчитанный состав
F391	$\text{NaY}_{0.80}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,4829(8)	0,043	$\text{Na}_{0,457}\text{R}_{0,543}\text{F}_{2,086}$
F393	$\text{NaYb}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	5,448(1)	0,034	$\text{Na}_{0,466}\text{R}_{0,534}\text{F}_{2,068}$
F394	$\text{NaY}_{0.60}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	5,474(1)	0,037	$\text{Na}_{0,463}\text{R}_{0,537}\text{F}_{2,074}$
F398	$\text{NaY}_{0.20}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	5,4576(2)	0,024	$\text{Na}_{0,476}\text{R}_{0,524}\text{F}_{2,048}$
F406	$\text{NaY}_{0.70}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.2}\text{F}_4$	5,4861(6)	0,023	$\text{Na}_{0,477}\text{R}_{0,523}\text{F}_{2,046}$
F407	$\text{NaY}_{0.80}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	5,438(1)	-0,050	$\text{Na}_{0,55}\text{R}_{0,45}\text{F}_{1,9}$
F408	$\text{NaY}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,4883(4)	0,051	$\text{Na}_{0,449}\text{R}_{0,551}\text{F}_{2,102}$
F409	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,4885(9)	0,048	$\text{Na}_{0,452}\text{R}_{0,548}\text{F}_{2,096}$
F442	$\text{NaY}_{0.63}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	5,474(2)	0,041	$\text{Na}_{0,459}\text{R}_{0,541}\text{F}_{2,082}$
F443	$\text{NaY}_{0.73}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	5,4840(4)	0,049	$\text{Na}_{0,451}\text{R}_{0,549}\text{F}_{2,098}$
F444	$\text{NaY}_{0.815}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,479(2)	0,036	$\text{Na}_{0,464}\text{R}_{0,536}\text{F}_{2,072}$
F461	$\text{NaY}_{0.50}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	5,474(1)	0,041	$\text{Na}_{0,459}\text{R}_{0,541}\text{F}_{2,082}$
F462	$\text{NaY}_{0.67}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,464(3)	0,013	$\text{Na}_{0,487}\text{R}_{0,513}\text{F}_{2,026}$
F465	$\text{NaY}_{0.685}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,4617(6)	0,010	$\text{Na}_{0,49}\text{R}_{0,51}\text{F}_{2,02}$
F466	$\text{NaY}_{0.30}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$	5,463(1)	0,043	$\text{Na}_{0,457}\text{R}_{0,543}\text{F}_{2,086}$
F471	$\text{NaY}_{0.37}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,4636(5)	0,038	$\text{Na}_{0,462}\text{R}_{0,538}\text{F}_{2,076}$
F472	$\text{NaY}_{0.385}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,4632(8)	0,035	$\text{Na}_{0,465}\text{R}_{0,535}\text{F}_{2,07}$

F473	$\text{NaY}_{0.07}\text{Yb}_{0.90}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,445(1)	0,018	$\text{Na}_{0,482}\text{R}_{0,518}\text{F}_{2,036}$
F474	$\text{NaY}_{0.085}\text{Yb}_{0.90}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,446(1)	0,011	$\text{Na}_{0,489}\text{R}_{0,511}\text{F}_{2,022}$
F647	$\text{NaY}_{0.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,498(7)	-0,041	$\text{Na}_{0,541}\text{R}_{0,459}\text{F}_{1,918}$
F648	$\text{NaY}_{0.935}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,485(2)	0,143	$\text{Na}_{0,357}\text{R}_{0,643}\text{F}_{2,286}$
F651	$\text{NaY}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,4857(9)	0,043	$\text{Na}_{0,457}\text{R}_{0,543}\text{F}_{2,086}$
F652	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,484(1)	0,039	$\text{Na}_{0,461}\text{R}_{0,539}\text{F}_{2,078}$
F660	$\text{NaY}_{0.815}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,4860(4)	0,048	$\text{Na}_{0,452}\text{R}_{0,548}\text{F}_{2,096}$
F685	$\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,476(2)	0,03	$\text{Na}_{0,47}\text{R}_{0,53}\text{F}_{2,06}$
F693	$\text{NaY}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	5,4869(6)	0,046	$\text{Na}_{0,454}\text{R}_{0,546}\text{F}_{2,092}$
F702	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,481(2)	0,034	$\text{Na}_{0,466}\text{R}_{0,534}\text{F}_{2,068}$
F704	$\text{NaY}_{0.815}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,499(2)	0,069	$\text{Na}_{0,431}\text{R}_{0,569}\text{F}_{2,138}$
F740	$\text{NaY}_{0.895}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	5,4887(8)	0,048	$\text{Na}_{0,452}\text{R}_{0,548}\text{F}_{2,096}$
F741	$\text{NaY}_{0.825}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	5,4860(7)	0,048	$\text{Na}_{0,452}\text{R}_{0,548}\text{F}_{2,096}$
F743	$\text{NaY}_{0.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	5,480(2)	0,046	$\text{Na}_{0,454}\text{R}_{0,546}\text{F}_{2,092}$
F744	$\text{NaY}_{0.395}\text{Yb}_{0.6}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	5,464(5)	0,037	$\text{Na}_{0,463}\text{R}_{0,537}\text{F}_{2,074}$
F745	$\text{NaY}_{0.095}\text{Yb}_{0.9}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	5,451(1)	0,062	$\text{Na}_{0,438}\text{R}_{0,562}\text{F}_{2,124}$
F722	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,485(1)	0,041	$\text{Na}_{0,459}\text{R}_{0,541}\text{F}_{2,082}$
F777	$\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	5,4856(2)	0,05	$\text{Na}_{0,45}\text{R}_{0,55}\text{F}_{2,1}$
F800	$\text{NaY}_{0.785}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,492(1)	0,063	$\text{Na}_{0,437}\text{R}_{0,563}\text{F}_{2,126}$
F801	$\text{NaY}_{0.775}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	5,491(9)	0,016	$\text{Na}_{0,484}\text{R}_{0,516}\text{F}_{2,032}$
F802	$\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	5,499(2)	0,065	$\text{Na}_{0,435}\text{R}_{0,565}\text{F}_{2,13}$
F803	$\text{NaY}_{0.745}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	5,493(1)	0,086	$\text{Na}_{0,414}\text{R}_{0,586}\text{F}_{2,172}$
F804	$\text{NaY}_{0.81}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	5,500(2)	0,077	$\text{Na}_{0,423}\text{R}_{0,577}\text{F}_{2,154}$
F805	$\text{NaY}_{0.805}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	5,4902(1)	0,057	$\text{Na}_{0,443}\text{R}_{0,557}\text{F}_{2,114}$
F806	$\text{NaY}_{0.775}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	5,4908(2)	0,061	$\text{Na}_{0,439}\text{R}_{0,561}\text{F}_{2,122}$

Для нахождения оптимальных условий термообработки один из образцов номинального состава $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ был отожжен при различных

температурах и временах отжига. Термообработку проводили при температуре 320 °С в течение 120 минут, 400 °С в течение 90 минут, 600 °С в течение 60 минут. Термообработку проводили в платиновом тигле, который помещали в стеклоуглеродную посуду для получения защитной атмосферы оксида углерода.

Для отожжённых образцов были сняты спектры ап-конверсионной люминесценции и рассчитаны энергетические выходы (КПД) ап-конверсионной люминесценции. Полученные значения КПД ап-конверсионной люминесценции приведены в табл. 22. Температура 600 °С является подходящей для отжига порошков, так как КПД был наибольший и составил 3,91 %. Выше этой температуры возможен процесс пирогидролита фторидов, ниже – недостаточно высокие значения КПД.

Табл. 22. Значения КПД ап-конверсионной люминесценции для $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (разные условия термообработки) при мощности накачки 1 Вт/см².

Условия термообработки	КПД, %	$f_{\text{red/green}}$	КПД_{red}, %	КПД_{green}, %
T = 320 °С в течение 120 минут	1,36	1,06	1,10	0,26
T = 400 °С в течение 90 минут	3,38	0,83	2,59	0,79
T = 600 °С в течение 60 минут	3,91	0,38	2,34	1,57

Таким образом, для определения КПД ап-конверсионной люминесценции образцы предварительно подвергались прокалке при температуре 600 °С в течение 60 минут в защитной атмосфере оксида углерода. При этом часть

образцов распадались на две фазы: гексагональную и кубическую, часть образцов оставалась однофазными кубическими.

Для синтезированных порошков состава $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$ флюоритовой структуры были получены спектры ап-конверсионной люминесценции при накачке лазером на 974 нм, и экспериментально определены энергетические выходы ап-конверсионной люминесценции при мощности накачки 1 Вт и 0,5 Вт (терапевтическое воздействие). В таблице 23 приведены значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (QY), соотношение ($f_{r/g}$) люминесценции красной полосы люминесценции (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ~665 нм) к зеленой полосе люминесценции (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ~525 нм; ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ~545 нм), величины КПД красной полосы люминесценции (КПД_{red}) и зеленой (КПД_{green}) полосы люминесценции при мощности накачки 1 Вт.

Табл. 23. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ при мощности накачки 1 Вт.

Шифр образца	Номинальный состав	КПД, %	$f_{r/g}$	КПД _{red} , %	КПД _{green} , %
F391	$\text{NaY}_{0.80}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.32	9.67	0.29	0.03
F393	$\text{NaYb}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	0.02	20.0	0.02	<0.01
F394	$\text{NaY}_{0.60}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	0.08	3.0	0.06	0.02
F398	$\text{NaY}_{0.20}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	0.01	12.0	0.01	<0.01
F406	$\text{NaY}_{0.70}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.2}\text{F}_4$	0.05	9.0	0.04	0.01
F407	$\text{NaY}_{0.80}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	0.08	7.0	0.07	0.01
<u>F408</u>	$\text{NaY}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.59	2.47	0.42	0.17
<u>F409</u>	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	3.51	2.08	2.37	1.14
F442	$\text{NaY}_{0.63}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	0.22	6.33	0.19	0.03
F443	$\text{NaY}_{0.73}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.10}\text{F}_4$	0.04	3.00	0.03	0.01
<u>F444</u>	$\text{NaY}_{0.815}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	0.42	2.5	0.30	0.12

F461	$\text{NaY}_{0.50}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.20}\text{F}_4$	0.06	5.0	0.05	0.01
F462	$\text{NaY}_{0.67}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.22	10.0	0.20	0.02
F465	$\text{NaY}_{0.685}\text{Yb}_{0.30}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	0.40	2.64	0.29	0.11
F466	$\text{NaY}_{0.30}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.1}\text{F}_4$	0.02	10.0	0.02	<0.01
F471	$\text{NaY}_{0.37}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.12	11.0	0.11	0.01
F472	$\text{NaY}_{0.385}\text{Yb}_{0.60}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	0.04	11.67	0.04	<0.01
F473	$\text{NaY}_{0.07}\text{Yb}_{0.90}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.07	19.83	0.07	<0.01
F474	$\text{NaY}_{0.085}\text{Yb}_{0.90}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	0.07	24.23	0.07	<0.01
<u>F647</u>	$\text{NaY}_{0.95}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	0.30	1.14	0.16	0.14
<u>F648</u>	$\text{NaY}_{0.935}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	1.41	0.96	0.69	0.72
F685	$\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	1.53	2,64	1.11	0.42
F693	$\text{NaY}_{0.87}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$	3.35	4.4	2.73	0.62
<u>F702</u>	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	3.62	2.18	2.48	1.14
F704	$\text{NaY}_{0.815}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	2.03	3.95	1.62	0.41
F740	$\text{NaY}_{0.895}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	1.00	1.63	0.62	0.38
F741	$\text{NaY}_{0.825}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	1.18	1.88	0.77	0.41
F743	$\text{NaY}_{0.695}\text{Yb}_{0.3}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	1.79	2.65	1.30	0.49
F744	$\text{NaY}_{0.395}\text{Yb}_{0.6}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	0.56	10.2	0.51	0.05
F745	$\text{NaY}_{0.095}\text{Yb}_{0.9}\text{Er}_{0.005}\text{F}_4$	0.25	24.0	0.24	0.01
F722	$\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	3.91	1.49	2.34	1.57
<u>F777</u>	$\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	4.79	10.4	4.37	0.42
F800	$\text{NaY}_{0.785}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	3.03	3.15	2.30	0.73
F801	$\text{NaY}_{0.775}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	4.02	2.56	2.89	1.13
F802	$\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	4.29	2.04	2.88	1.41
F803	$\text{NaY}_{0.745}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	5.49	2.41	3.88	1.61
F804	$\text{NaY}_{0.81}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	4.47	2.89	3.32	1.15
F805	$\text{NaY}_{0.805}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	3.91	2.65	2.84	1.07
F806	$\text{NaY}_{0.775}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	2.90	2.19	1.99	0.91

Анализ данных таблицы 23 показал, что наибольшие значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции при мощности накачки 1 Вт имеют составы: $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 4.79%, КПД_{red} = 4.37%, КПД_{green} = 0.42 %), $\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 4.29%, КПД_{red} = 2.88%, КПД_{green} = 1.41 %), $\text{NaY}_{0.81}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 4.47%, КПД_{red} = 3.32%, КПД_{green} = 1.15%), $\text{NaY}_{0.745}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$ (КПД = 5.49 %, КПД_{red} = 3.88 %, КПД_{green} = 1.61 %).

На основе данных таблицы 23 была построена диаграмма энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от соотношения иттербия к эрбию (цветовое соотношение показывает значение КПД ап-конверсионной люминесценции), на которой видна концентрационная область твердых растворов с максимальными величинами КПД (рис. 63). Область с наивысшими значениями КПД ап-конверсионной люминесценции выделена красным.

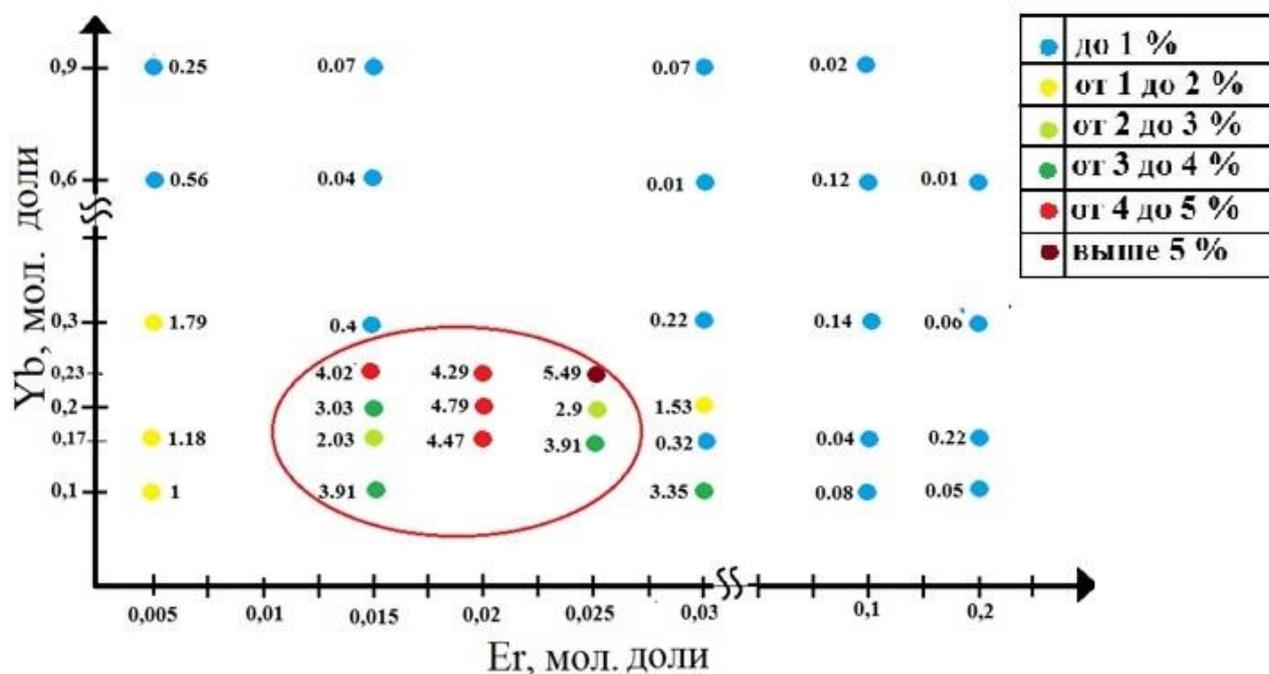


Рис. 63. Диаграмма энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от соотношения иттербия к эрбию при мощности накачки 1 Вт/см².

Были также рассчитаны значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции при терапевтическом воздействии, а именно при 500 мВт. Полученные результаты представлены в таблице 24.

Табл. 24. Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции образцов NaYF₄:Yb:Er при накачке 0,5 Вт/см².

Шифр образца	Номинальный состав	КПД, %	f _{r/g}	КПД _{red} , %	КПД _{green} , %
F391	NaY _{0.80} Yb _{0.17} Er _{0.03} F ₄	0.32	7.91	0.28	0.04
F398	NaY _{0.20} Yb _{0.60} Er _{0.20} F ₄	0.01	15.3	0.01	<0.01
F406	NaY _{0.70} Yb _{0.10} Er _{0.2} F ₄	0.05	10.7	0.05	<0.01
F407	NaY _{0.80} Yb _{0.10} Er _{0.10} F ₄	0.06	15.6	0.06	<0.01
F442	NaY _{0.63} Yb _{0.17} Er _{0.20} F ₄	0.03	12.4	0.03	<0.01
F443	NaY _{0.73} Yb _{0.17} Er _{0.10} F ₄	0.06	16.6	0.06	<0.01
F461	NaY _{0.50} Yb _{0.30} Er _{0.20} F ₄	0.06	17.1	0.06	<0.01
F462	NaY _{0.67} Yb _{0.30} Er _{0.03} F ₄	0.43	4.85	0.36	0.07
F465	NaY _{0.685} Yb _{0.30} Er _{0.015} F ₄	0.01	5.95	0.01	<0.01
F466	NaY _{0.30} Yb _{0.60} Er _{0.1} F ₄	0.01	20.3	0.01	<0.01
F471	NaY _{0.37} Yb _{0.60} Er _{0.03} F ₄	0.11	32.5	0.11	<0.01
F472	NaY _{0.385} Yb _{0.60} Er _{0.015} F ₄	1.08	8.45	0.97	0.11
F685	NaY _{0.77} Yb _{0.2} Er _{0.03} F ₄	0.42	3.48	0,33	0.09
F693	NaY _{0.87} Yb _{0.10} Er _{0.03} F ₄	0.99	6.08	0,85	0.14
F704	NaY _{0.815} Yb _{0.17} Er _{0.015} F ₄	1.12	4.34	0,91	0.21
F740	NaY _{0.895} Yb _{0.1} Er _{0.005} F ₄	0.09	2.31	0.06	0.03
F741	NaY _{0.825} Yb _{0.17} Er _{0.005} F ₄	0.16	2.12	0.11	0.05
F743	NaY _{0.695} Yb _{0.3} Er _{0.005} F ₄	0.18	2.52	0,13	0.05
F744	NaY _{0.395} Yb _{0.6} Er _{0.005} F ₄	0.16	9.37	0,14	0.02
F745	NaY _{0.095} Yb _{0.9} Er _{0.005} F ₄	0.25	4.24	0.24	0.01
F722	NaY _{0.885} Yb _{0.1} Er _{0.015} F ₄	1.23	1.31	0,70	0,53

F777	$\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	0.58	12.3	0,54	0.04
F800	$\text{NaY}_{0.785}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	2.38	4.06	1,91	0.47
F801	$\text{NaY}_{0.755}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$	3.40	1.99	2.27	1.13
F802	$\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	1.40	2.49	1,00	0,40
F803	$\text{NaY}_{0.745}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	3.69	3.12	2,80	0,89
F804	$\text{NaY}_{0.81}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$	3.62	2.71	2.65	0,98
F805	$\text{NaY}_{0.805}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	1.04	4.36	0.85	0,19
F806	$\text{NaY}_{0.775}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$	0.54	4.14	0,44	0.10

Анализ данных таблицы 24 показал, что наибольшие значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции при мощности накачки 500 мВт/см^2 имеют составы: $\text{NaY}_{0.785}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (КПД = 2.38 %, КПД_{red} = 1.91 %, КПД_{green} = 0.47 %), $\text{NaY}_{0.755}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$ (КПД = 3.4 %, КПД_{red} = 2.27 %, КПД_{green} = 1.13 %), $\text{NaY}_{0.745}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.025}\text{F}_4$ (КПД = 3.69 %, КПД_{red} = 2.80 %, КПД_{green} = 0.89 %), $\text{NaY}_{0.81}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 3.62%, КПД_{red} = 2.65%, КПД_{green} = 0.98 %).

На основе полученных значений КПД была построена диаграмма КПД ап-конверсионной люминесценции от соотношения иттербия к эрбию (рис. 64).

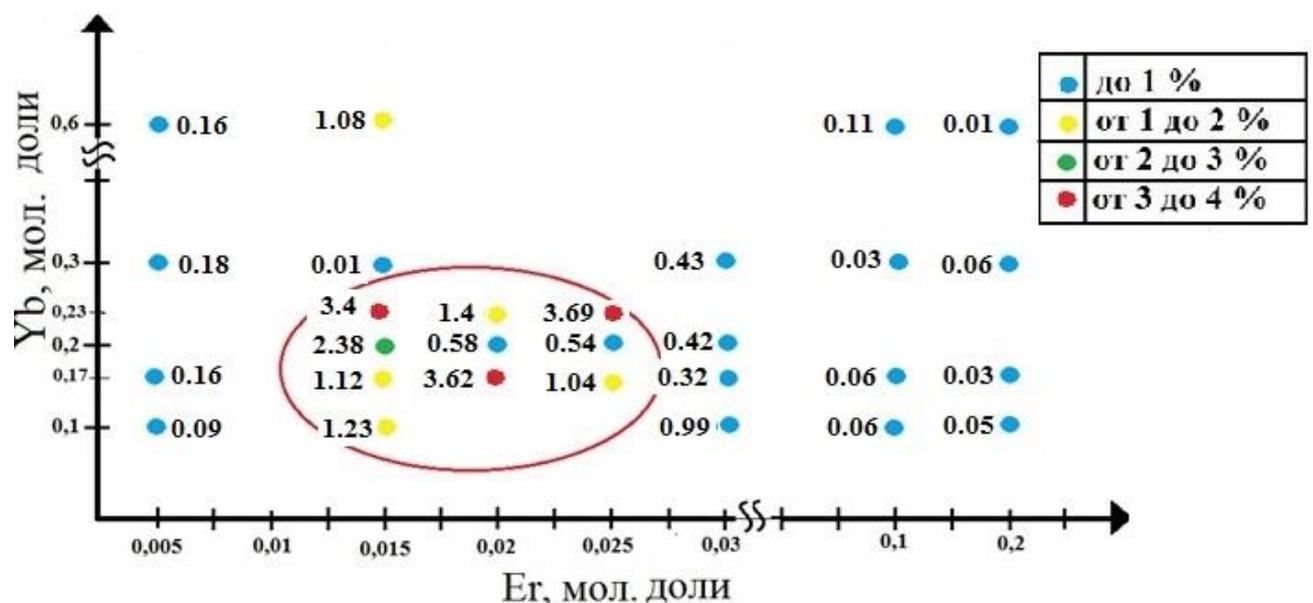


Рис. 64. Диаграмма зависимости энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от соотношения иттербия к эрбию при мощности накачки $0,5 \text{ Вт/см}^2$.

Область с наивысшими значениями КПД ап-конверсионной люминесценции, полученная при воздействии мощности накачки 500 мВт на образцы, совпадает с областью при накачке на 1000 мВт, что свидетельствует о нахождении перспективных составов в данном концентрационном диапазоне.

Для сравнения полученных нами данных по люминесцентным характеристикам с литературными был произведен расчет величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции по формуле (9.2). Результаты сведены в таблицу 25.

Табл. 25. Сравнение величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции образца

NaYF₄:Yb (20 мол.%):Er (2 мол.%) с литературными данными [132].

Матрица, ссылка	Yb, мол.%	Er, мол.%	Плотность мощности накачки	QY, %
NaYF ₄ наши данные	20	2	974 нм, 1 Вт/см ² 974 нм, 0.5 Вт/см ²	3,06±0.02 0,37±0.02
NaYF ₄ [132]	20	2	977 нм, 22 Вт/см ² 977 нм, 3.8 Вт/см ² 977 нм, 0.5 Вт/см ²	7,87±1.2 1,67±0.3 0,21±0.03
NaYF ₄ [132]	20	2	980 нм, 150 Вт/см ²	От 0,005 до 0.3 (в зависимости от размера частиц) 3% для кристалла (bulk sample)

Из представленных литературных данных в таблице 25 видно, что синтезированные в данной работе нанопорошки NaYF₄:Yb(20 мол.%):Er(2 мол.%) имеют большие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции как при малой, так и при большой плотности мощности накачки.

3.4. Люминесцентный анализ образцов состава $NaY_{1-x-y}Yb_xEr_yF_4$, полученных при использовании лимонной кислоты.

Для образцов номинального состава $NaY_{0.885}Yb_{0.1}Er_{0.015}F_4$, полученных с использованием лимонной кислоты при разных методиках смешения, был измерен энергетический выход ап-конверсионной люминесценции при мощности накачки лазера 1 Вт (при температуре сушки 600°C) и 2,5 Вт (при температуре сушки $T = 250^\circ\text{C}$) (табл.26).

Табл. 26. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции образцов при разных температурах сушки и мощностях накачки.

Методика получения	$T_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C} /$ мощность накачки, Вт	КПД, %	КПД _{red} , %	КПД _{green} , %	$f_{\text{red/green}}$
Совместное прикапывание	250 / 2,5	0,09	0,07	0,02	1,37
	600 / 1	3,63	2,16	1,47	0,37
Обратный синтез	250 / 2,5	0,08	0,07	0,01	1,42
	600 / 1	1,85	1,22	0,63	0,50
Прямой синтез	250 / 2,5	0,03	0,02	0,01	0,93

Анализ данных показывает, что образец, полученный при совместном прикапывании и прошедший термообработку при температуре 600 °C в течение 1 часа, имеет наибольшую величину энергетического выхода эффективности ап-конверсионной люминесценции (3,63%) по сравнению с образцами, полученными другими методиками смешения. Низкие величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции образцов, высушенных при 250 °C и подвергнутых большей плотности мощности накачки (2,5 Вт/см²) обусловлены наличием неких тушащих микропримесей, природа которых не была установлена в рамках данного исследования.

3.5. Регистрация синглетного кислорода и его фотодинамической активности на образце $\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4$ с конъюгированным фталоцианином алюминия и полиэтиленимином

Для ап-конверсионных наночастиц с конъюгированным фталоцианином алюминия и полиэтиленимином был определен квантовый выход образования синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) по уменьшению оптического поглощения ловушки и его фотодинамическая активность – по скорости необратимого химического тушения $^1\text{O}_2$ при реакциях с биологическими молекулами (по изменению оксигенации гемоглобина).

Измерения поглощения раствора ADMA как подходящего химического тушителя $^1\text{O}_2$ проводили до процедуры облучения и спустя разные промежутки времени после облучения раствора ADMA с наночастицами и фотосенсибилизатором лазером (679 нм, плотность мощности излучения 200 мВт/см²). Спектры поглощения ADMA до и после облучения представлены на рис. 65.

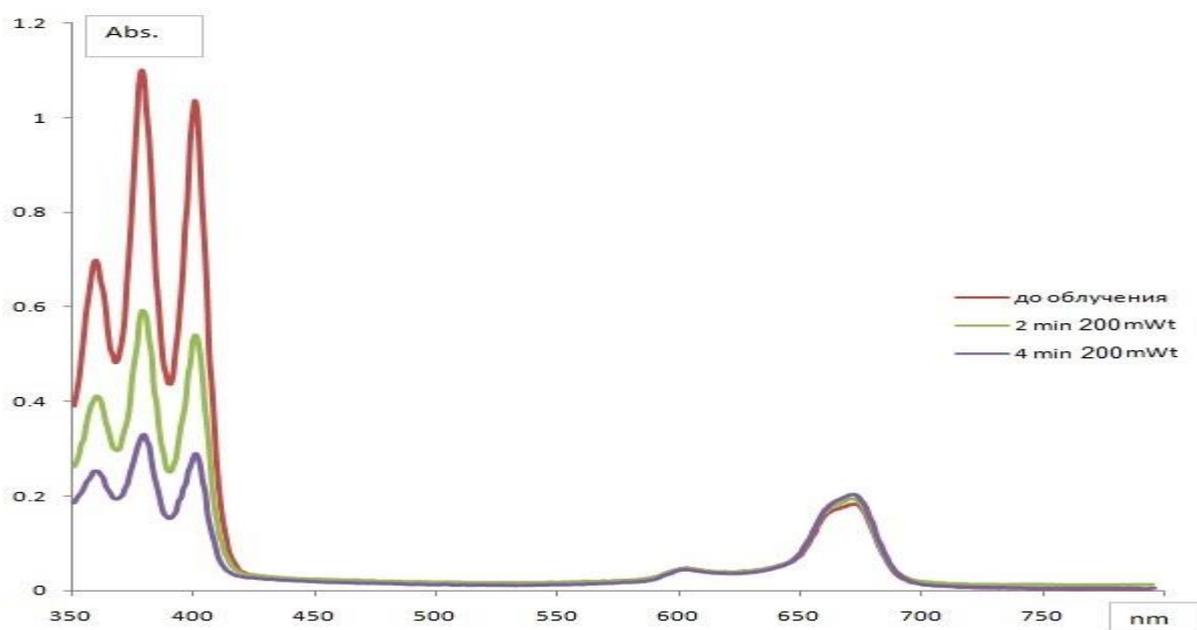


Рисунок 65. Спектры поглощения ADMA (0.025 мг/мл, 350-400 нм) с Фотосенсом (600-700 нм) до облучения, спустя две и четыре минуты облучения раствора лазером 679 нм с плотностью мощности 200 мВт/см².

Уменьшение пика поглощения ADMA свидетельствует об эффективной генерации синглетного кислорода системой.

Фотодинамическую активность МРс (Ψ) определяли по разработанному методу спектроскопического измерения содержания кислорода в объекте по степени оксигенации гемоглобина [130, 133]. В результате фотодинамической работы ФС образовавшийся синглетный кислород вступает в необратимую реакцию с биологическими молекулами, что приводит к уменьшению количества растворенного кислорода.

Установлено, что исследуемые наночастицы в отдельности от $\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$ не обладают фотодинамическим эффектом.

Определение квантового выхода (ϕ_Δ) генерации синглетного кислорода косвенным методом по изменению оптического поглощения ловушки ADMA, являющейся оптимальным химическим тушителем $^1\text{O}_2$ в водном растворе для $\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$ на поверхности фторидных наночастиц, выявило наличие $^1\text{O}_2$ и составило $\phi_\Delta = 0.0045$ (табл. 27), что примерно в 47 раз меньше, чем при непосредственном возбуждении $\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$. Фотодинамическая активность $\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$, связанного с наночастицами, при возбуждении через ап-конверсионную люминесценцию составила 0.034, что в 84 раза меньше, чем при прямом возбуждении $\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$.

Таблица 27. Квантовый выход образования $^1\text{O}_2$ (ϕ_Δ), фотодинамическая активность (Ψ).

Образец	λ_{ex} , nm	ϕ_Δ	Ψ
$\text{AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$	679	0,21	2,9
$\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4\text{-PEI- AlPc}(\text{C}_2\text{O}_3)_4$	974	0,0045	0.034

Квантовый выход образования $^1\text{O}_2$ измеряется в долях от единицы (фактически, сколько актов генерации произошло на 1 акт поглощения фотона

индуцирующего излучения). Фотодинамическая активность измеряется в вероятностных единицах (из расчета на 100 актов поглощенных фотонов).

Следует отметить, что энергетический выход ап-конверсионной люминесценции для перехода $\text{Er}^{3+} \ ^4\text{F}_{9/2} \rightarrow \ ^4\text{I}_{15/2}$ на длине волны 665 нм синтезированного нами образца составляет 2.5 %. Таким образом, при накачке на длине волны 974 нм при мощности накачки 1 Вт посредством ап-конверсии удастся передать 25 мВт в красную полосу ап-конверсионной люминесценции. В результате, возможно оценить теоретический квантовый выход генерации синглетного кислорода фталоцианином алюминия при накачке 25 мВт, который составит 0,00525. При сравнении полученной величины с экспериментально определенной на фталоцианине алюминия, конъюгированном на наночастицах, получается, что около 85 % энергии ап-конверсионной люминесценции красной полосы идет на совершение генерации синглетного кислорода.

4. Обсуждение результатов

В результате проведенной работы показано, что фазообразование NaYF_4 зависит от концентраций исходных реагентов, порядка смешения реагентов, концентрации полиэтиленimina или лимонной кислоты, pH растворов и времени проведения процесса.

В случае проведения процесса без присутствия полиэтиленimina или лимонной кислоты показано, что использование 25 % и более избытка NaF от стехиометрии приводит к образованию NaYF_4 кубической фазы практически одного состава $\text{Na}_{0,416}\text{Y}_{0,584}\text{F}_{2,168}$ со средним размером агломератов частиц около 200-300 нм.

При варьировании концентрации исходных веществ (0,05 - 0,9М) как при прямой, так и при обратной методиках синтеза наблюдается характерное изменение параметров решетки. В области концентраций 0,05 - 0,3М практически линейное уменьшение, а при более высоких концентрациях синтезируются образцы с близкими значениями параметров ячейки. В результате нами для синтеза была выбрана концентрация исходных веществ - 0,35 М, при которой изменение параметров ячейки происходит незначительно. Сравнение изображений СЭМ синтезированных образцов между собой показало, что изменение концентрации исходных растворов слабо влияет на форму и размер агломератов и первичных наночастиц.

При сравнении спектров ап-конверсионной люминесценции пар $\text{Yb} - \text{Er}$, $\text{Yb} - \text{Tm}$, $\text{Yb} - \text{Ho}$ с полосами возбуждения наиболее часто используемых фотосенсибилизаторов была выбрана пара $\text{Yb} - \text{Er}$, т.к. ее полоса люминесценции около 660 нм (красный свет) хорошо перекрывается с полосами возбуждения фотосенсибилизаторов. В связи с чем, в большинстве синтезов проводили легирование парой $\text{Yb} - \text{Er}$.

При использовании полиэтиленimina было показано, что он выступает также в качестве модификатора фазового состояния продукта. Варьирование концентрации ПЭИ способствует получению как кубической, так и

гексагональной фаз $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ из водных растворов при комнатной температуре.

Для получения NaYF_4 кубической фазы синтез необходимо проводить по т.н. «прямой» методике смешивания, при времени синтеза не более 70 минут и $\text{pH} = 7 - 10$. Размер синтезируемых слабоагломерированных частиц составил около 90 нм. Рентгенографически было определено уменьшение содержания натрия в синтезируемых образцах при увеличении времени вызревания осадка в водных растворах.

Для получения NaYF_4 гексагональной фазы необходимо проводить синтез по т.н. «обратной» методике смешения, времени синтеза более 1,5 часов, $\text{pH} = 12$ и десятикратном избытке фторида натрия от стехиометрии. Полученные таким образом порошки представляют собой агломераты размером 0,3 - 1 мкм, состоящие из первичных частиц размером около 100 - 150 нм вытянутой формы.

В результате экспериментов по синтезу $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ с использованием лимонной кислоты отмечено, что использование малых концентраций лимонной кислоты (0,04 М) приводит к образованию двухфазных порошков. Для синтеза однофазных образцов необходимо использовать концентрацию лимонной кислоты 0,46 М. При сравнении различных методик смешения реагентов показано, что для синтеза слабоагломерированных частиц (размер около 50 нм) необходимо использование обратной или совместной методики смешения реагентов. Наибольшую величину энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (КПД = 3,63%) продемонстрировал образец $\text{NaY}_{0.885}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.015}\text{F}_4$, полученный по методике совместного прикапывания реагентов.

При одинаковых условиях синтеза, а именно при прямом смешении, $C_{\text{раствора}} = 0,35\text{М}$, были получены образцы кубической фазы, легированные Yb и Er в широких концентрационных пределах, для которых были определены перспективные составы с максимальными величинами энергетического выхода при плотности мощности накачки 1 Вт/см^2 : $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 4.79%, КПД_{red} = 4.37%, КПД_{green} = 0.42 %), $\text{NaY}_{0.75}\text{Yb}_{0.23}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ (КПД = 4.29%, КПД_{red} =

2.88%, КПД_{green} = 1.41 %), NaY_{0.81}Yb_{0.17}Er_{0.02}F₄ (КПД = 4.47%, КПД_{red} = 3.32%, КПД_{green} = 1.15%), NaY_{0.745}Yb_{0.23}Er_{0.025}F₄ (КПД = 5.49 %, КПД_{red} = 3.88 %, КПД_{green} = 1.61 %).

Положение области с наивысшими значениями энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции на концентрационной диаграмме (диапазон Yb от 17 до 23 мол. %, Er от 1.5 до 2.5 мол. %) совпадает как для терапевтической плотности мощности воздействия (500 мВт/см²), так и для накачки на 1 Вт/см².

При сравнении полученных экспериментальных данных по энергетическому выходу ап-конверсионной люминесценции с литературными данными показано, что синтезированные в данной работе нанопорошки NaYF₄:Yb(20 мол.%):Er(2 мол.%) имеют большие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции как при малой, так и при большой плотности мощности накачки.

На конъюгированном полиэтилениминном и фталоцианином алюминия образце NaY_{0.885}Yb_{0.1}Er_{0.015}F₄ продемонстрирована генерация синглетного кислорода и его фотодинамическая активность. При сравнении квантовых выходов генерации синглетного кислорода на фталоцианине алюминия и на фталоцианине алюминия, конъюгированном совместно с полиэтилениминном на наночастицах, было определено, что около 85 % энергии красной полосы люминесценции расходуется на генерацию синглетного кислорода.

В ходе работы были разработаны методики синтеза порошков фторидов на основе NaYF₄, отвечающие требованиям к ап-конверсионным люминофорам для биомедицинских исследований: использование полиэтиленимина или лимонной кислоты позволяет получать коллоидные растворы, при этом размер частиц может варьироваться в диапазоне 30 - 100 нм в зависимости от методики синтеза и присутствия полиэтиленимина или лимонной кислоты; продемонстрирована возможность функционализации синтезированных наночастиц посредством генерации синглетного кислорода и его фотодинамическим воздействием на биологические объекты. Минимальная токсичность и фотостабильность

обеспечиваются за счет использования NaYF_4 в качестве исходной матрицы. Варьирование концентраций редкоземельных элементов (Yb и Er) в твердом растворе кубической фазы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ позволило добиться высоких значений энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (более 4%).

Выводы

1. Разработана методика синтеза однофазных образцов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ кубической фазы в присутствии полиэтиленimina методом осаждения из водных растворов при комнатной температуре в условиях оптимального соотношения $\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3 = 10:1$, концентрации полиэтиленimina более 8,74 г/л, покапельного добавления раствора нитратов редкоземельных элементов к раствору фторида натрия с полиэтилениминимом и pH исходного раствора 10.

2. Разработана методика синтеза, по которой впервые методом осаждения из водных растворов при комнатной температуре в присутствии полиэтиленimina были получены однофазные порошки $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ гексагональной фазы. Определены необходимые условия синтеза: соотношение исходных реагентов $\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3=10:1$, концентрация полиэтиленimina более 8,74 г/л, покапельное добавление раствора фторида натрия к раствору нитратов редкоземельных элементов с полиэтилениминимом и pH исходного раствора 12.

3. Разработана методика синтеза однофазных слабоагломерированных частиц (≈ 35 нм) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ кубической фазы в присутствии лимонной кислоты: концентрация лимонной кислоты более 0,46 моль/л, совместное добавление растворов нитратов редкоземельных элементов и NaF в раствор лимонной кислоты, температура 75 – 90 °C, pH = 6.

4. Методом осаждения из водных растворов при комнатной температуре получены аморфные наночастицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ в условиях соотношения исходных реагентов $\text{NaF}:\text{Y}(\text{NO}_3)_3=10:1$, концентрации полиэтиленimina более 8,5 г/л, pH исходных растворов 1-3, покапельного добавления раствора фторида натрия к раствору нитратов редкоземельных элементов с полиэтилениминимом, времени синтеза не более 3 дней.

5. Определены перспективные для биомедицинских исследований составы люминофоров ($\text{NaY}_{0,745}\text{Yb}_{0,23}\text{Er}_{0,025}\text{F}_4$, $\text{NaY}_{0,78}\text{Yb}_{0,2}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$, $\text{NaY}_{0,81}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$, $\text{NaY}_{0,75}\text{Yb}_{0,23}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$) с энергетическим выходом ап-конверсионной люминесценции более 4%.

6. На конъюгированном полиэтилениминном и фталоцианином алюминия образце $\text{NaY}_{0,885}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,015}\text{F}_4$ продемонстрирована генерация синглетного кислорода и его фотодинамическая активность при накачке на длине волны 974 нм.

Благодарности.

Академику Осико В.В. и проф., д.х.н. Федорову П.П. за участие в обсуждении работы и результатов; к.ф.м.н. Воронову В.В. и Ермакову Р.П. за съемку рентгенограмм, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) и величин микродеформаций (e); м.н.с. Уварову О.В. за проведение просвечивающей электронной микроскопии; к.ф.-м.н. Рябовой А.В. и Поминовой Д.В. за съемку спектров люминесценции, расчет величин квантового выхода и измерения эффективности генерации синглетного кислорода и его фотодинамической активности; д.х.н. Иванову В.К. и к.х.н. Баранчикову А.Е. (ИОНХ РАН) за проведение сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральный микроанализ; Климову А.И. за работы по конъюгации полиэтиленimina и фталоцианина алюминия к поверхности наночастиц.

Список литературы

1. Кузнецов, С.В. Неорганические нанофториды и нанокomпозиты на их основе. / С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров // Успехи химии. - 2006. Т. 75, №12. - С.1193-1211.
2. Громов, Б.В. Введение в химическую технологию урана / Б.В. Громов. – М. Атомиздат, 1978. – 336 с.
3. Basiev, T.T. Efficient laser based on CaF₂-SrF₂-YbF₃ nanoceramics. / T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, V.A. Konyushkin, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko, and M.Sh. Akchurin // Optics Letters. – 2008. – V. 33, № 5. – P. 521-523.
4. Fedorov, P.P. In: Handbook on solid-state lasers: materials, systems and applications. / P.P. Fedorov // Woodhead Publishing. Cambridge UK. -2013. - P. 82-109.
5. Dimitrov, A. Aluminium Alkoxide Fluorides Involved in the Sol-Gel Synthesis of Nanoscopic AlF₃ / A. Dimitrov, J. Koch, S.I. Troyanov, and E. Kemnitz // Eur. J. Inorg. Chem. – 2009. – P. 5299–5301.
6. Astruc, A. High specific surface area metal fluorides as catalysts for the fluorination of 2-chloropyridine by HF. / A. Astruc, C. Cochon, S. Dessources, S. Célérier, S. Brunet. // Applied Catalysis A: General. - 2013. - V.453. -P. 20–27.
7. Demidenko, A.A. Scintillation Parameters of BaF₂ and BaF₂:Ce³⁺ Ceramics / A.A. Demidenko, E.A. Garibin, S.D. Gain, Yu.I. Gusev, P.P. Fedorov, I.A. Mironov, S.B. Michrin, V.V. Osiko, P.A. Rodnyi, D.M. Seliverstov, and A.N. Smirnov // Optical Mater. – 2010. – V. 32. – P. 1291-1293.
8. Yang, L.W. White emission by frequency up-conversion in Yb³⁺-Ho³⁺-Tm³⁺ triply doped hexagonal NaYF₄nanorods / L.W. Yang, H.L. Han, Y.Y. Zhang, and J.X. Zhong. // J. Phys. Chem. – 2009. – V. 133, № 44. –P. 18995-18999.
9. Méndez-Ramos, J. Highly efficient up-conversion and bright light in RE codoped KYF₄ nanocrystals in sol-gel silica matrix. /J. Méndez-Ramos, A.C. Yanes, A. Santana-Alonso, J. del-Castillo. // Chem. Phys. Letters. - 2013. - V.555. - P. 196–201.

10. Rakov, N. Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped SrF_2 powders prepared by combustion synthesis / N. Rakov, R.B. Guimarães, D.F. Franceschini, and G.S. Maciel // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – V. 135. - P. 317–321.
11. Li, Ch. A high-capacity cathode for lithium batteries consisting of porous microspheres of highly amorphized iron fluoride densified from its open parent phase. / Ch. Li, X. Mu, P.A. van Aken, J. Maier. // *Advanced Energy Mater.* - 2013. - 3. - P. 113-119.
12. Fedorov, P.P. Nanofluorides. / P.P. Fedorov, A.A Luginina, S.V. Kuznetsov, and V.V. Osiko // *J. Fluorine Chem.* – 2011. – V. 132, № 12. – P. 1012-1039.
13. Wang, F. Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles / F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, and X. Liu. // *Nature Mater.* – 2011. V. 10, № 12. – P. 968-973.
14. Soukka, T. Photon upconversion in homogeneous fluorescence-based bioanalytical assays. / T. Soukka, T. Rantanen, K. Kuningas // *Ann. N.Y. Acad. Sci.* – 2008. –V. 1130. –P. 188-200.
15. Corstjens, P. L. A. M. Infrared up-converting phosphors for bioassays. / P. L. A. M. Corstjens, S. Li, M. Zuiderwijk, andetal. // *IEE Proceedings Nanobiotechnology.* – 2005. –V. 152, № 2. – P. 64-72.
16. Min, Y. Recent of biological molecular imaging based on lanthanide-doped upconversion-luminescent nanomaterials. / Y. Min, J. Liu, P. Padmanabhan, E. Yeow, and B.Xing // *Nanomaterials.* – 2014. – V.4. – P. 129-154.
17. Peng, J. Upconversion nanoparticles dramatically promote plant growth without toxicity / J. Peng, Y. Sun, Q. Liu, J. Zhoi et al. // *Nano Research.* – 2012. - V. 5, № 11. – P. 770-782.
18. Tian, G. Mn^{2+} Dopant-controlled synthesis of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ upconversion nanoparticles for in vivo imaging and drug delivery. / G. Tian, Z.J. Gu, L.J. Zhou, W.Y.

Yin, X.X. Liu, L. Yan, S. Jin, W.L. Ren, G.M. Xing, S.J. Li, et al. // *Adv. Mater.* – 2012. V. 24. – P. 1226–1231.

19. Xiong, L. Long-term in vivo biodistribution imaging and toxicity of polyacrylic acid-coated upconversion nanophosphors. / L. Xiong, T. Yang, Y. Yang, C. Xu, F. Li. // *Biomaterials.* – 2010. V. 31. P. 7078–7085.

20. Овсянкин, В.В. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах. // В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. // *Письма в ЖЭТФ.* – 1966. Т.3. – С. 322-323.

21. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. / F.Auzel // *C.R. Acad. Sci.* – 1966. –V. 262. P. 1016–1019.

22. Haase, M. Upconverting Nanoparticles. / M. Haase, H. Schafer // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. V. 50, №26. – P. 5808-5829.

23. Zhao, J. Single-nanocrystal sensitivity achieved by enhanced upconversion luminescence. / J. Zhao, D. Jin, Er. Scharfner et al. // *NNANO.* – 2013. – V. 8. – P. 729-734.

24. Справочник химика // Л.-М.: Химия. 1964. С.112-113.

25. Sobolev, V.P. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of LnF_3 with MF_2 ($M=\text{Ca, Sr, Ba}$). Change in structural type in the LnF_3 series and thermal characteristics. / V.P. Sobolev, P.P. Fedorov, K.B. Seiranyan, and N.L. Tkachenko // *Solid State Chem.* - 1976. - V.17, №2. P.201-212.

26. Бацанова, Л.Р. Редкоземельные фториды / Л.Р. Бацанова // *Успехи химии.* – 1971. - Т.40, № 6. - С. 945-979.

27. Икрами, Д. Д. Растворимость некоторых металлических фторидов в HF / Д. Д. Икрами, К. С. Джураев, Н. С. Николаев // *Журн. неорган. химии.* – 1972. - Т.17, №4. - С. 1136-1140.

28. Weaver, J.L. The apparent solubility product of cerous fluoride. / J.L. Weaver, W.C. Purdy. // *Analyt. chim. acta.* - 1959. - V.20. - P.376-379.

29. Синицын, Б. В. Растворимость фторида лантана в водных растворах HF / Б. В. Синицын, Т. Е. Уварова // Журн. неорган. химии. - 1970. - Т.15, № 4. - С. 1140-1142.
30. Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Книга I. / С.С. Коровин, Г.В. Зимица, А.М. Резник, В.И. Букин, В.Ф. Корнюшка; под ред. С.С. Коровина. // М.: МИСИС. - 1996. – 367 с.
31. Савчук, Р.Н. Восстановление фторидов редкоземельных элементов цирконием. / Р.Н Савчук и др. // Журн. неорган. химии. – 2003. - Т.48. №10. - С.1596-1600.
32. Sobolev, V.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides / V.P Sobolev. // Barcelona: Institut d'Estudis Catalans. - 2000. – P. 530. ISBN 84-7283-518-9.
33. Thoma, R. E. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems / R. E. Thoma, H. Insley, G. M. Hebert // Inorgan. Chem. – 1966. – Vol.5, №.7. – P. 1222-1229.
34. Mooney, J.B. Some properties of single crystal lanthanum trifluoride. / J.B. Mooney. // Infrared Phys. - 1966. - V.6. - P.153-157.
35. Wendlandt, W.W. Thermal decomposition of rare earth fluoride hydrates / Wendlandt W.W., Love B. // Science. – 1959. -Vol.129, №3352. - P. 842.
36. Лукьяничев, Ю. А. Изучение структуры и составов кристаллогидратов трифторидов La и Ce / Ю. А. Лукьяничев, Е. А. Батурина, О. Т. Малучков // Известия АН СССР. Неорган. матер. – 1965. - Т.1, №12. - С. 2182-2188.
37. Popov, A. I. Observation on the fluorination of Pr and Nd compounds / A. I. Popov, G. Glocker // J. Amer. Soc. - 1952. - Vol.74, №5. – P. 1357-1358.
38. Кузнецов, С.В. Получение нанопорошков твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (M = Ca, Sr, Ba; R = Ce, Nd, Er, Yb). / С.В. Кузнецов, И.В. Яроцкая, П.П. Федоров, В.В. Воронов, С.В. Лаврищев, Т.Т. Басиев, В.В. Осико // Ж. неорг. химии. - 2007. -Т. 52, № 3. - С. 364-369.

39. Икрами, Д. Д. Изучение процесса взаимодействия ScF_3 , YF_3 , NdF_3 и SmF_3 с раствором HF / Д. Д. Икрами, Х. Ш. Джураев, Н. С. Николаев // Изв. АН ТССР. Отдел физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1970. - №3 (37). - С. 60-65.
40. Барышников, Н. Л. Термическое изучение системы $\text{LaF}_3\text{-H}_2\text{O}$, / Н. Л. Барышников, Т. В. Гольдштейн, Ю. А. Карпов // Труды «ГИРЕДМЕТ». Изучение фракционирования и очистки редких элементов. – М., 1972. - Т. XLV. - С. 61-68.
41. Sobolev, V.P. Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiations detectors. / V.P. Sobolev // Barcelona: Institutd' Estudis Catalans. - 1994. - P.261.
42. Dubinskii, M.A. Spectral-kinetic and lasing characteristics of new Nd^{3+} -activated laser hosts of KF-YF_3 system / M.A. Dubinskii, N.M. Khaidukov, I.G. Garipov et al. // J. Modern. Optics. - 1990. - V.37, № 8. - P.1355.
43. Махов, В.Н. Особенности кросс-люминесценции в кристаллах KYF_4 и KLuF_4 / В.Н. Махов, Н.М. Хайдуков // Физ. Твёрдого тела. - 1990. -Т. 32, №11. -С. 3417.
44. Roy, D.M. Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure. / D.M. Roy, R Roy. // Electrochem. Soc. - 1964. - V.111, № 4. - P.421-429.
45. Arbus, A. Structure cristalline du compose $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$. / A. Arbus, M.-T. Fournier, B. Picaud, G. Boulon, A. Vedrine. //J. Solid State Chem. - 1980. - V.31. - P.11-21.
46. Сорокин, Н.И. Анионная проводимость монокристаллов $\text{Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($\text{R} = \text{Dy-Lu, Y}$; $x=0,1$) со структурой типа флюорита. / Н.И. Сорокин, А.К. Иванов-Шиц, Л.Л. Вистинь, Б.П. Соболев // Кристаллография. 1992. -Т.37, №2. - С.421-426.
47. Тошматов, А.Д. Подвижность ионов фтора в кристалле KY_3F_{10} по данным ЯМР и электропроводности / А.Д. Тошматов, Ф.Л. Аухадеев, Д.Н. Терпиловский и др. // Физика тв. тела. - 1988. - Т.30, №1. - С.111.

48. Федоров, П.П. Система LiF - ScF₃ / П.П. Федоров, Г.И. Кочерба, Б.П. Соболев и др. // Журн. неорган. химии. - 1989. - Т.34, №7. - С.1912-1913.
49. Кривандина, Е.А. Рост и некоторые свойства монокристаллов Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} (R = Y, Dy - Lu; x = 0.1 и 0.15) с флюоритовой структурой. / Е.А. Кривандина, А.А. Быстрова, Б.П. Соболев и др. // Кристаллография. - 1992. - Т.37, № 6. - С.1523-1534.
50. Федоров, П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов. / П.П. Федоров // Журн. неорган. химии. -1999. – Т. 44, № 11. - С. 1792-1818.
51. Hund, F. Anomale mischkristalle zwischen β-NaYF₄ und YF₃. / F. Hund // Z. anorg. Allg. Chem. - 1950. - V.263. - P.102-111.
52. Соболев, Б.П. О низкотемпературной гексагональной модификации NaYF₄ со структурой гагаринита / Б.П. Соболев, Д.А. Минеев, В.П. Пашутин // Докл. АН СССР. - 1963. - Т.150, №4. - С.791.
53. Burns, J.H. Crystal structure of hexagonal sodium neodymium fluoride and related compounds. /J. H. Burns // Inorg. Chem. - 1965. - V.4, №6. - P.881-886.
54. Федоров, П.П. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек нестехиометрических флюоритовых фаз Na_{0,5-x}R_{0,5+x}F_{2+2x} (R - редкоземельные элементы). / П.П. Федоров, В.Б. Александров, О.С. Бондарева и др. // Кристаллография. - 2001. - Т.46, № 2. – С. 239-245.
55. Thangadurai, P. Raman studies in nanocrystalline lead (II) fluoride. / P. Thangadurai, S. Ramasamy, R. Kesavamoorthy. // J. Phys.: Condens. Matter. - 2005. - V.17, №6. - P. 863-866.
56. Федоров, П.П. Процессы образования и агломерация наночастиц при механическом измельчении кристаллов LiF. / П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, С.В. Петров, С.В. Лаврищев // Тезисы докладов XII Национальной конференции по росту кристаллов НКРК – 2006. ИК РАН. Москва. - 2006. - С.417.
57. Королева, Т.С. ИонOLUMИнесценция кластеров Eu²⁺- Eu³⁺ в монокристаллах NaF:Eu / Т. С. Королева, М.М. Кидибаев, Б.К. Джолдошов, С.

Pedrini, B. Hautefeuille, K. Lebbou, O. Tillement, M.-J. Fourmigue, Б.В. Шульгин // Физика тв. тела. – 2005. - Т.47, - № 8. – С. 1415-1416.

58. Avvakumov, E. Soft Mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies / E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. – 200 p. ISBN 0-7923-7431-2.

59. Lee, J. Synthesis of nano-sized lanthanum oxyfluoride powders by mechanochemical processing / J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // J. Alloys & Comp. – 2003. – Vol.348, Is.1-2. – P. 214-219.

60. Lee, J. Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Oxyfluoride from Lanthanum Oxide and Lanthanum Fluoride // J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // J. Amer. Ceram. Soc.. – 2001. – Vol.84, Is.4. – P. 863-865.

61. Mai, H. Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse NaYF₄:Yb,Er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy. / H. Mai, Y. Zhang, L. Sun, C. Yan. // J. Phys. Chem. - 2007. - V. 111. - P. 13730-13739.

62. Mai, H. High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical properties. / H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You, C.H. Yan. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 6426-6436.

63. Глазунова, Т.Ю. Синтез фторидов кальция, стронция и бария путем термического разложения трифторацетатов / Т.Ю. Глазунова, А.И Болталинин., П.П. Федоров. // Ж. неорг. химии. - 2006. - Т.51, №7. - С.1061-1065.

64. Zhuravleva, N.G. The synthesis of EuF₃/TOPO nanoparticles. / N.G. Zhuravleva, A.A. Eliseev, N.A. Sapoletova, A.V. Lukashin, U. Kunast, Yu. D. Tretyakov. // Mater. Sci. Eng. C. - 2005. - V.25. - P.549-552.

65. Boyer, J-C. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals. / J-C. Boyer, L.A. Cuccia, J.A. Capobianco. // Nano Lett. - 2007. - V.7. -P. 847–852.

66. Cao, T. High-quality water-soluble and surface-functionalized upconversion nanocrystals as luminescent probes for bioimaging./ T. Cao, Y. Yang, Y. Gao, J. Zhou, Z. Li, Li, F. // *Biomaterials*. - 2011. - V.32. -P. 2959-2968.
67. Yi, G. Synthesis and characterization of high-efficiency nanocrystal up-conversion phosphors: ytterbium and erbium codoped lanthanum molybdate /G. Yi, B Sun, F. Yang, D. Chen, Y. Zhou, J. Cheng. // *Chem. Mater.* - 2002. - V.14. - P. 2910-2914.
68. Fan, X. Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of lanthanide-doped GdF_3 nanoparticles. /X. Fan, D. Pi, F. Wang, J. Qiu, M. Wang. // *Trans. Nanotechnol.* - 2006. V.5. - P. 123-128.
69. Zhang, F. Uniform nanostructured arrays of sodium rare-earth fluorides for highly efficient multicolor upconversion luminescence. /F. Zhang, Y. Wan, T. Yu, F. Zhang, Y. Shi, S. Xie, S. Li, Y. Li, L. Xu, B. Tu, D. Zhao. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2007. - V.46. - P. 7976-7979.
70. Li, C. Different microstructures of NaYF_4 fabricated by hydrothermal process: effects of pH values and fluoride sources. /C. Li, J. Yang, Z. Quan, P. Yang, D. Kong, J. Lin. // *Chem. Mater.* - 2007. - V.19. - P. 4933-4942.
71. Li, C. Highly uniform and monodisperse $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Ln}^{3+}$ synthesis and luminescent properties / C. Li, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, J. Lin. // *Inorg. Chem.* - 2007. - V.46. - P. 6329-6337.
72. Taylor, J.R. Probing specific sequences on single DNA molecules with bioconjugated fluorescent nanoparticles / J.R. Taylor, M.M. Fang, S. Nie. // *Anal. Chem.* - 2000. - V.72. - P. 1979-1986.
73. Wang, L. $\text{NaY}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}_6$ single crystal nanorods as multicolor luminescent material. /L. Wang, Y. Li. // *Nano Lett.* - 2006. - V.6. P. 1645-1649.
74. Lezhnina, M.M. Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides. / M.M. Lezhnina, H. Kaetker, U.H. Kynast. // *Opt. Mater.* - 2007. - V.30. -P. 264–272.

75. Zhuang, J. Controlled hydrothermal growth and up-conversion emission of NaLnF_4 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy-Yb}$). / J. Zhuang, L. Liang, H.H.Y. Sung, X. Yang, M. Wu, I.D. Williams, S. Feng, Q. Su. // *Inorg. Chem.* - 2007. - V.46. - P. 5404–5410.
76. Liang, L. Enhanced blue and green upconversion in hydrothermally synthesized hexagonal $\text{NaY}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ or Tm^{3+}). / L. Liang, H. Wu, H. Hu, M. Wu, Q. Su. // *J. Alloys Compd.* - 2004. - V.368. - P. 94–100.
77. Huang, Y. Hydrothermal synthesis, cubic structure, and luminescence properties of $\text{BaYF}_5:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Tb}$) nanocrystals. / Y. Huang, H. You, G. Jia, Y. Song, Y. Zheng, M. Yang, K. Liu, N. Guo. // *J. Phys. Chem. C.* - 2010. - V.114. - P. 18051–18058.
78. Fedorov, P.P. Soft chemical synthesis of NaYF_4 nanopowders. / P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, I.V. Yarotskaya, V.V. Arbenina. // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2008. - V.53. - P. 1681–1685.
79. Kuznetsov, S.V. Synthesis of $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R stands for Rare-Earth Elements) Powders and Transparent Compacts on Their Base. / S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov, V.V. Voronov, K.S. Samarina, R.P. Ermakov, V.V. Osiko. // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 2010. - V.55. - P. 454–493.
80. Pandurangappa, C. / Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals. / C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushana. // *J. Alloys Compd.* - 2010. - V.489. - P. 592–595.
81. Aubry, P. / Synthesis and optical characterization of Yb-doped CaF_2 ceramics. / P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier. // *Opt. Mater.* - 2009. - V.31 - P. 750–753.
82. Bednarkiewicz, A. / Size dependence on infrared spectra of NaGdF_4 / A. Bednarkiewicz, M. Maczka, W. Streck, J. Hanuza, M. Karbowski. // *Chem. Phys. Lett.* - 2006. - V.418. - P. 75–78.
83. Karbowski, M. / Comparison of different $\text{NaGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ synthesis routes and their influence on its structural and luminescent properties. / M. Karbowski, A.

Mech, A. Bednarkiewicz, W. Streck, L. Kepinski. // J. Phys. Chem. Solids. - 2005. - V.66. - P. 1008–1019.

84. Yi, G. / Synthesis, characterization, and biological application of size-controlled nanocrystalline NaYF₄:Yb,Er infrared-to-visible up-conversion phosphors. / G. Yi, H. Lu, S. Zhao, Y. Ge, W. Yang, D. Chen, L.-H. Guo. // Nano Lett. - 2004. - V.4. - P. 2191 - 2196.

85. Cross, A.M. / Dipicolinate sensitization of europium luminescence in dispersible 5%Eu:LaF₃ nanoparticles. / A.M. Cross, P.S. May, F.C.J.M. Van Veggel, M.T. Berry. // J. Phys. Chem. C. - 2010. -V.114. - P. 14740–14747.

86. Chen, J. / Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing. / J. Chen, J.X. Zhao. // Sensors. - 2012. - V.12. - P. 2414-2435.

87. Ungun, B. / Nanofabricated upconversion nanoparticles for photodynamic therapy / B. Ungun, R.K. Prud'homme, St.J. Budijono, J. Shan, Sh.F. Lim, Y. Ju, and R. Austin // Optics Express. – 2009. – V.17, № 1. - P. 80-86.

88. Лугинина, А.А. Синтез ультрадисперсных порошков флюоритовых фаз Ca_{1-x}R_xF_{2+x} (R = Nd, Er, Yb) методом химического осаждения из водных растворов. / А.А. Лугинина, П.П. Федоров. // Химическая технология. - 2011. - Т.12, - №5. - С. 264-270.

89. Федоров, П.П. Исследование соосаждения фторидов бария и висмута из водных растворов: нанохимические эффекты. / Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Осико В.В., Ермаков Р.П., Гонтарь И.В., Тимофеев А.А., Исхакова Л.Д.// Российские нанотехнологии. - 2011. - Т.6, - №3-4. - С.56-60.

90. Wang, Z.-L. / Down- and up-conversion photoluminescence, cathodoluminescence and paramagnetic properties of NaGdF₄:Yb³⁺:Er³⁺ submicron disks assembled from primary nanocrystals. / Z.-L. Wang, J.H. Hao, H.L.W. Chan. // J. Mater. Chem. - 2010. - V.20. -P. 3178–3185.

91. Dong, C. / Kinetically determined crystal structure of undoped and La³⁺-doped LnF₃. / C. Dong, M. Raudsepp, F.C.J.M. van Veggel. // J. Phys. Chem. C. -2009. - V.113. -P. 472–478.

92. Liang, X. / Branched NaYF₄ nanocrystals with luminescent properties. / X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li // *Inorg. Chem.* - 2007. - V.46. - P. 6050-6055.
93. Lepoutre, S. / Quantum cutting abilities of sol-gel derived LiGdF₄:Eu³⁺ powders. / S. Lepoutre, D. Boyer, R. Mahiou. // *J. Lumin.* - 2008. - V.128. - P. 635–641.
94. Auzel, F. / Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. / F. Auzel. // *Chem. Rev.* - 2004. - V.104. - P. 139-174.
95. Egger, P. / Ba₂ErCl₇ - A new near IR to UV upconversion material. / P. Egger, P. Rogin, T. Riedener, H.U. Gudel, M. Wickleder, J. Hulliger. // *Adv. Mater.* 1996. - V.8. - P. 668-672.
96. Lin, C. / Highly luminescent NIR-to-visible upconversion thin films and monoliths requiring no high-temperature treatment. / C. Lin, M.T. Berry, R. Anderson, S. Smith, P.S. May. // *Chem. Mater.* - 2009. - V.21. - P. 3406 - 3413.
97. Hang, C. / Luminescence modulation of ordered upconversion nanopatterns by a photochromic diarylethene: Rewritable optical storage with nondestructive readout. / C. Hang, H. Zhou, L. Liao, W. Feng, W. Sun, Z. Li, C. Xu, C. Fang, L. Sun, Y. Zhang, C. Yan. // *Adv. Mater.* - 2010. - V.22. - P. 633-637.
98. Hu, H. / Facile epoxidation strategy for producing amphiphilic up-converting rare-earth nanophosphors as biological labels. / H. Hu, M. Yu, F. Li, Z. Chen, X. Gao, L. Xiong, C. Huang. // *Chem. Mater.* - 2008. - V.20. - P. 7003-7009.
99. Jiang, S. / NIR-to-visible upconversion nanoparticles for fluorescent labeling and targeted delivery of siRNA. / S. Jiang, Y. Zhang, K.M. Lim, E.K.W. Sim, L. Ye. // *Nanotechnology.* - 2009. - V.20. - P. 155101-155110.
100. Kuningas, K. / Simultaneous use of time-resolved fluorescence and anti-stokes photoluminescence in a bioaffinity assay. / K. Kuningas, T. Rantanen, U. Karhunen, T. Lövgren, T. Soukka. // *Anal. Chem.* - 2005. - V.77. - P. 2826-2834.
101. Jiang, S. / Upconversion nanoparticle-based FRET system for study of siRNA in live cells. / S. Jiang, Y. Zhang. // *Langmuir.* - 2010. - V.26. - P. 6689-6694.

102. Rantanen, T. / Fluorescence-quenching-based enzyme-activity assay by using photon upconversion. / T. Rantanen, M.-L. Järvenpää, J. Vuojola, K. Kuningas, T. Soukka. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - V.47. - P. 3811-3813.
103. Van de Rijke, F. / Up-converting phosphor reporters for nucleic acid microarrays. / F. Van de Rijke, H. Zijlmans, S. Li, T. Vail, A.K. Raap, R.S. Niedbala, H. Tanke. // *Nature.* - 2001. - V.1. - P.273-276.
104. Yu, X.-F. Neurotoxin-conjugated upconversion nanoprobe for direct visualization of tumors under near-infrared irradiation. / X.-F. Yu, Z. Sun, M. Li, Y. Xiang, Q.-Q. Wang, F. Tang, Y. Wu, Z. Cao, W. Li. // *Biomaterials.* – 2010. V. 31. - P. 8724–8731.
105. Wang, C. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy. / C. Wang, L. Cheng, Z. Liu. // *Biomaterials.* – 2011. V. 32. - P. 1110–1120.
106. Jiang, S. Optical imaging-guided cancer therapy with fluorescent nanoparticles. / S. Jiang, M.K. Gnanasamandhan, Y. Zhang. // *J. Royal Soc. Interface.* - 2010. – V. 7. - P. 3–18.
107. Chen, W. / Using nanoparticles to enable simultaneous radiation and photodynamic therapies for cancer treatment. / W. Chen, J. Zhang. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* - 2006. - V.6. - P. 1159-1166.
108. Chatterjee, D.K. / Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm. / D.K. Chatterjee, L.S. Fong, Y. Zhang. // *Advanced Drug Delivery Reviews.* - 2008. - V.60. - P.1627-1637.
109. Brown, S.B. / The present and future role of photodynamic therapy in cancer treatment. / S.B. Brown, E.A. Brown, I. Walker. // *Lancet Oncol.* - 2004. - V.5. - P. 497-508.
110. Dougherty, T.J. / An update on photodynamic therapy applications. / T.J. Dougherty // *J. Clin. Laser. Med. Surg.* - 2002. - V.20. - P. 3-7.

111. Oleinick, N.L. / The role of apoptosis in response to photodynamic therapy: What, where, why, and how. / N.L. Oleinick, R.L. Morris, T. Belichenko. // Photochem. Photobiol. Sci. - 2002. - V.1. - P. 1-21.
112. Dougherty, T.J. / Photodynamic therapy. /T.J. Dougherty, C.J. Gomer, B.W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbelik, J. Moan, Q. Peng. // J. Natl. Cancer Inst. - 1998. -V.90. - P. 889-905.
113. Chatterjee, D.K. Nanoparticles in photodynamic therapy: An emerging paradigm. / D.K. Chatterjee, L. Sh. Fong, Y. Zhang. // Advan. Drug Delivery Reviews. – 2008. - V. 60. – P. 1627-1637.
114. Wang, F. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping. / F. Wang, Y. Han, C.S. Lim, Y.H. Lu, J. Wang, J. Xu, H.Y. Chen, C. Zhang, M.H. Hong, X.G. Liu. // Nature. – 2010. –V. 463. – P. 1061–1065.
115. Zeng, J.H Synthesis and upconversion luminescence of hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er³⁺, phosphors of controlled size and morphology. / J.H. Zeng, J. Su, Z.H. Li, R.X. Yan, Y.D. Li, // Adv. Mater. – 2005. V. 17. – P. 2119–2123.
116. Guo, H. / Singlet oxygen induced apoptosis of cancer cells using upconversion fluorescent nanoparticles as a carrier of photosensitizer. / H. Guo, H. Qian, N.M. Idris, Y. Zhang. //Nanomedicine. - 2010. - V.6. - P. 484-495.
117. Qian, H.S. / Mesoporous-silica-coated up-conversion fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy. / H.S. Qian, H.C. Guo, P.C.L. Ho, R. Mahendran, Y. Zhang. // Small. - 2009. - V.5. - P. 2285-2290.
118. Chatterjee, D.K. / Upconversion nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells /D.K. Chatterjee, Y. Zhong. // Nanomedicine. - 2008. - V.3. - P. 73-82.
119. Wang, F. / Resent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. / F. Wang, X. Liu. // Chem. Soc. Rev. - 2009. - V.38. - P. 976-989.

120. Gu, Z. / Recent advances in design and fabrication of upconversion nanoparticles and their safe theranostics application. / Z. Gu, L. Yan, G. Tain, S. Li, Z. Chai, Y. Zhao. // *Adv. Mater.* - 2013. - V.25. - P. 3758-3779.
121. Zhou, J.-C. / Bioimaging and toxicity assessments of near-infrared upconversion luminescent NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. / J.-C. Zhou, Z.-L. Yang, W. Dong, R.-J. Tang, L.-D. Sun, C.-H. Yan. // *Biomaterials.* - 2011. - V.32. - P. 9059-9067.
122. Cheng, L. / Multicolor in vivo imaging of upconversion nanoparticles with emissions tuned by luminescence resonance energy transfer. / L. Cheng, K. Yang, M. Shao, S.T. Lee, Z. Liu. // *J. Phys. Chem. C.* - 2011. - V.115. - P. 2686-2692.
123. Yu, M. / Laser scanning up-conversion luminescence microscopy for imaging cells labeled with rare-earth nanophosphors. / M. Yu, F. Li, Z. Chen, H. Hu, C. Zhan, H. Yang, C. Huang. // *Anal. Chem.* - 2009. - V.81. - P. 930-935.
124. Chatterjee, D.K. / Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals. / D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah, Y. Zhang. // *Biomaterials.* - 2008. - V.29. - P. 937-943.
125. Zhou, J. / Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties. / J. Zhou, Y. Sun, X. Du, L. Xiong, H. Hu, F. Li. // *Biomaterials.* - 2010. - V.31. - P. 3287-3295.
126. Corstjens, P.L.A.M. / Lateral-flow and up-converting phosphor reporters to detect single-stranded nucleic acids in a sandwich-hybridization assay. / P.L.A.M. Corstjens, M. Zuiderwijk, M. Nilsson, H. Feindt, R.S. Niedbala, H.J. Tanke. // *Anal. Biochem.* - 2003. - V.312. - P. 191-200.
127. Zhang, P. / Design of a highly sensitive and specific nucleotide sensor based on photon upconverting particles. / P. Zhang, S. Rogelj, K. Nguyen, D. Wheeler. *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V.128. - P. 12410-12411.
128. А. Вайнштейн Современная кристаллография // М.: Наука. 1979, Ковба Л.М. Рентгенография в неорг. химии. // М.: Изд. Московского университета. 1991. С.476.

129. Kuznetsova, N.A. / New reagents for determination of the quantum efficiency of singlet oxygen generation in aqueous media. / N.A. Kuznetsova, N.S. Gretsova, O.A. Yuzhakova, V.M. Negrimovskii, O.L. Kaliya, E.A. Luk`yanets. // Russ. J. Gen. Chem. - 2001. - V.71. - P. 36-41.

130. Рябова, А.В. / Лазерно-спектроскопический метод оценки эффективности фотосенсибилизаторов в биологических средах. / А.В. Рябова, А.А. Стратонников, В.Б. Лощенов. // Квантовая электроника. - 2006. - Т.36, №6. - С. 583-590.

131. Fedorov, P.P. / Co-precipitation of yttrium and barium fluorides from aqueous solutions. / P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, Ks.S. Samarina, A.I. Popov, V.V. Osiko. // Mater. Res. Bull. - 2012. - V.47. -P. 1794–1799.

132. Boyer, J.-C. Absolute quantum yield measurements of colloidal NaYF₄:Er³⁺, Yb³⁺ upconverting nanoparticles. / J.-C. Boyer, F.C.J. van Veggel / Nanoscale. – 2010. – V.2. – P. 1417-1419.

133. Strattonnikov, A.A. / Oxygen consumption and photobleaching in whole blood incubated with photosensitizer induced by laser irradiation. / A.A. Strattonnikov, A.Yu. Douplik, V.B. Loschenov. // Laser Physic. - 2003. - V.13, №1. - P. 1-21.