

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК» (ИОФ РАН)

*На правах рукописи*

Ермакова Юлия Александровна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФФЕКТИВНЫХ АП-КОНВЕРСИОННЫХ  
ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА СТРОНЦИЯ,  
ЛЕГИРОВАННОГО ИТТЕРБИЕМ, ЭРБИЕМ И ТУЛИЕМ**

2.2.3 – Технология и оборудование для производства  
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: к.х.н. Кузнецов Сергей Викторович

Москва – 2023

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>8</b>
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>15</b>
1.1.    Физико-химические свойства фторида стронция и фторидов редкоземельных элементов .....	15
1.1.1.    Физико-химические свойства фторида стронция.....	15
1.1.2.    Физико-химические свойства фторидов редкоземельных элементов.....	16
1.2.    Фазовые диаграммы систем $SrF_2 - RF_3$ ( $R = PЗЭ$ ).....	19
1.3.    Методы синтеза порошков на основе фторида стронция, легированного ионами PЗЭ .....	22
1.4.    Механизм ап-конверсии в материалах, легированных ионами PЗЭ .....	29
1.5.    Диаграмма цветности CIE.....	33
<b>ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1 .....</b>	<b>38</b>
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ.....</b>	<b>39</b>
2.1.    Характеристика исходных реактивов.....	39
2.2.    Методика синтеза порошков фторидов.....	39
2.3.    Методы исследования .....	42
<b>ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ <math>SrF_2:R^{3+}</math> (<math>R^{3+} = Yb, Er, Tm</math>) ..</b>	<b>47</b>
3.1.    Синтез образцов твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ .....	47
3.1.1.    Влияние типа и концентрации фтор-агента на рентгеноструктурные и микроструктурные характеристики образцов .....	47
3.1.2.    Влияние концентрации PЗЭ на морфологию и размеры кристаллитов .....	55
3.1.3.    Определение режимов термообработки и влияние температуры термообработки на микроструктуру порошков .....	56
3.1.4.    Влияние концентрации PЗЭ и $NH_4^+$ -ионов на параметры решетки твердого раствора $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x+y}$ .....	60
3.1.5.    Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ .....	65
3.2.    Синтез образцов твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ .....	72
3.2.1.    Изучение концентрационной зависимости параметра решетки от содержания PЗЭ в твердом растворе .....	72
3.2.2.    Влияние методики синтеза и типа фтор-агента на микроструктуру образцов .....	78

3.2.3. Спектрально-люминесцентные характеристики .....	80
3.3. Синтез образцов твердых растворов $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$ .....	82
3.3.1. Рентгенографический анализ полученных порошков в зависимости от типа фтор-агента .....	82
3.3.2. Влияние типа фтор-агента и его избытка на микроструктурные особенности образцов .....	85
3.3.3. Термический анализ .....	87
3.3.4. Спектрально-люминесцентная характеристика.....	89
3.4. Механические смеси ап-конверсионных люминофоров $SrF_2:Yb:Er$ и $SrF_2:Yb:Tm$ .....	93
3.4.1. Алгоритм расчета координат цветности смесей ап-конверсионных люминофоров .....	93
3.4.2. Механическое смешение ап-конверсионных люминофоров $SrF_2:Yb:Er$ и $SrF_2:Yb:Tm$ и их спектрально-люминесцентная характеристика .....	95
3.5. Получение керамики .....	99
3.5.1. Синтез, физико-химическая и спектрально-люминесцентная характеристика шихты $Sr_{0.82}Yb_{0.15}Er_{0.03}F_{2.18}$ для изготовления керамики .....	99
3.5.2. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства керамического образца .....	101
<b>ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....</b>	<b>105</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>109</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>110</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....</b>	<b>122</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....</b>	<b>123</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....</b>	<b>124</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....</b>	<b>125</b>

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АК – ап-конверсия  
АКПЭ – ап-конверсионная передача энергии  
АКСС – ап-конверсионная совместная сенсбилизация  
БИК – ближний инфракрасный  
ДРС – диапазон рассеяния света  
ДТА (DTA) – дифференциально-термический анализ  
Изб. – избыток  
ИК – инфракрасный  
КПД – коэффициент полезного действия  
КР – кросс-релаксация  
Кр. изб. – кратный избыток  
К.Ч. – координационное число  
МКО (CIE) – Международная комиссия по стандартам освещенности  
МНК – метод наименьших квадратов  
ОКР (D) – область когерентного рассеяния  
ОПС – основное поглощенное состояние  
ОС.Ч. – особо чистый  
ПАВ – поверхностно-активное вещество  
ПВС – поглощение из возбужденного состояния  
Пр. группа – пространственная группа  
ПЭ – передача энергии  
РЗЭ – редкоземельные элементы  
РФА – рентгенофазовый анализ  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ТГА (TGA) – термогравиметрический анализ  
УФ – ультрафиолетовый  
ФЛ – фотонная лавина  
Х.Ч. – химически чистый  
Ч.Д.А. – чистый для анализа  
Экзо – экзотермический  
Эндо – эндотермический

$a$  – параметр решетки  
 $a_0$  – параметр решетки нелегированной матрицы  $\text{SrF}_2$   
 $\text{BMIBF}_4$  – 1-бутил-3-метилимидозолий тетрафтороборат  
 $C$  – концентрация  
 $C_{it}$  – лимонная кислота  
 $CW$  – холодный белый свет  
 $d$  – межплоскостное расстояние  
 $DBS$  – додецилбензилсульфонат  
 $e$  – микродеформация  
 $EDTA$  – этилендиаминтетрауксусная кислота  
 $EDX$  – энергодисперсионный анализ  
 $EY$  – энергетический выход ап-конверсионной люминесценции  
 $I(\lambda)$  – интенсивность  
 $I/I_0$  – относительная интенсивность  
 $m$  – масса образца  
 $n$  – показатель преломления  
 $OA$  – олеиновая кислота  
 $pH$  – водородный показатель  
 $P$  – давление  
 $P$  – плотность мощности накачки лазера  
 $PVP$  – поливинилпирролидон  
 $R$  – редкоземельный элемент  
 $R^2$  – величина достоверности аппроксимации  
 $R, G, B$  – красная, зеленая, синяя компоненты цветового зрения  
 $SSG$  – пространственная группа симметрии  
 $T$  – температура  
 $T_{кип}$  – температура кипения  
 $T_{пл}$  – температура плавления  
 $T_{\alpha \leftrightarrow \beta}$  – температура полиморфного превращения  
 $QY$  – квантовый выход ап-конверсионной люминесценции  
 $W$  – белый свет  
 $x$  – мольная доля РЗЭ  
 $x$  – координата цветности  
 $y$  – координата цветности  
 $z$  – мольная доля  $\text{NH}_4^+$

$\Delta m$  – потеря массы  
 $\Theta$  – угол дифракции  
 $\lambda$  – длина волны

### Единицы измерения

% – процент  
Å – ангстрем  
°С – градусы Цельсия  
вес.% - весовой процент  
Вт – ватт  
Вт/см<sup>2</sup> – ватт на 1 квадратный сантиметр  
г – грамм  
г/л – грамм на 1 литр  
г/мл – грамм на 1 миллилитр  
г/см<sup>3</sup> – грамм на 1 кубический сантиметр  
град. – градус  
град/мин – градусов в минуту  
град/с – градусов в секунду  
°/мин – градус в минуту  
кДа – килодальтон  
кВ – киловольт  
М – моль на литр  
мас.% – массовый процент  
мВт – милливатт  
м<sup>2</sup>/г – метр квадратный на 1 грамм  
мин. – минута  
мкм – микрометры  
мл – миллилитр  
мм – миллиметр  
мм<sup>2</sup> – квадратный миллиметр  
мол.% – мольный процент  
мол.д. – мольная доля  
моль/л – моль на 1 литр  
МПа – мегапаскаль  
нм – нанометр  
нм<sup>2</sup> – квадратный нанометр

об/мин – обороты в минуту

отн. ед. – относительная единица

ч. – час

# ВВЕДЕНИЕ

## Актуальность темы исследования

Ап-конверсионные люминофоры являются перспективными материалами фотоники и применяются для визуализации инфракрасного излучения [1], биовизуализации [2-6], маркировки и защиты от подделок [7, 8], термометрии и вакуумметрии [9], увеличения КПД солнечных панелей [10-16], создания просветляющих покрытий [17] и 2D/3D мониторов [18]. Ап-конверсионные люминофоры – это материалы, которые преобразуют энергию из ближней инфракрасной (БИК) области спектра в видимый диапазон с помощью нелинейного оптического процесса. Принципы работы таких люминофоров были описаны в 60-е годы XX века Озелем [19], Овсянкиным и Феофиловым [20]. В качестве сенсibilизатора ап-конверсии чаще всего используют ион  $\text{Yb}^{3+}$ , поскольку он имеет очень простую схему энергетических уровней [21]. Ионы  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  наиболее часто используют в качестве ап-конверсионных люминесцентных ионов [20, 22-23]. Наиболее широко исследованной матрицей является низкотемпературная модификация  $\beta\text{-NaYF}_4$  [24], которая была открыта в 70 – е годы XX века, в то время как другие матрицы являются гораздо менее исследованными. Наиболее эффективными являются ап-конверсионные люминофоры с квантовыми выходами 10.5 % для  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}$  (21.4 %): $\text{Er}$  (2.2 %) при плотности мощности накачки  $35 \text{ Вт/см}^2$  [25], 5 % для  $\text{BaY}_2\text{ZnO}_5:\text{Yb}$  (7 %): $\text{Er}$  (3 %) при плотности мощности накачки  $2.2 \text{ Вт/см}^2$  [26], 5.8 % для нанопорошка  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb}$  (9 %): $\text{Er}$  (1 %) при плотности мощности накачки  $13 \text{ Вт/см}^2$  [27], 6.5 % для монокристалла  $\text{SrF}_2:\text{Yb}$  (3 %): $\text{Er}$  (2 %) при плотности мощности накачки  $230 \text{ Вт/см}^2$  [28] и 10 % для монокристалла  $\text{BaF}_2:\text{Yb}$  (3 %)  $\text{Er}$  (2 %) при плотности мощности накачки  $490 \text{ Вт/см}^2$  [10].

Проведение сравнительного анализа представленных в литературе эффективностей люминофоров крайне затруднительно по целому ряду причин, т.к. люминофоры были синтезированы как в виде нано- и микропорошков, так и монокристаллов, и оценка величин квантового выхода люминесценции проводилась разными способами. Помимо этого, оценка квантового выхода ап-конверсионной люминесценции является сложной процедурой, т.к. он имеет нелинейную зависимость от плотности мощности возбуждения.

Синтез порошков наиболее эффективного люминофора  $\beta\text{-NaYF}_4$  [29] является достаточно сложным малотоннажным процессом. Порошки  $\beta\text{-NaYF}_4$  не позволяют синтезировать температурно-устойчивые люминофоры ввиду своей невысокой температуре плавления и фазового превращения. В связи с чем актуальной проблемой является поиск температурно-стабильных люминофоров, демонстрирующих высокие величины эффективности ап-конверсионной люминесценции.

Среди фторидов, обладающих низкой энергией фононов наиболее подходящими матрицами являются фториды кальция, стронция и бария, которые образуют широкие области гомогенности твердых растворов с редкоземельными элементами [30]. Среди них наибольшую температуру плавления имеет фторид стронция – 1464 °С.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы было исследование синтеза и люминесцентных характеристик порошков люминофоров на основе фторида стронция, легированного  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза порошков на основе фторида стронция, легированного РЗЭ с использованием различных фторирующих агентов;
2. Определение составов с высокими величинами энергетического выхода при легировании фторида стронция ионами  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ;
3. Определение составов, соответствующих белой люминесценции, при легировании фторида стронция ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ ;
4. Разработка алгоритма по вариации координат цветности.

### **Научная новизна**

1. Установлена взаимосвязь «состав – люминесцентные характеристики» синтезированных порошков на основе фторида стронция и определены составы, демонстрирующие наибольшие величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции.
2. Открыт новый самофторирующийся прекурсор  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  для получения оптической керамики, который реализуется при использовании фторида аммония в качестве фтор-агента.

### **Практическая значимость**

1. Разработана методика синтеза высокоэффективных порошков ап-конверсионных люминофоров  $\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$  (энергетический выход 6.73 %) и  $\text{Sr}_{0.949}\text{Yb}_{0.050}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.051}$  (энергетический выход 1.59 %) при плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup>.
2. Разработан и верифицирован алгоритм расчета составов механических смесей ап-конверсионных люминофоров для достижения заданных координат цветности.
3. Методом горячего прессования ( $T = 1000$  °С,  $P = 250$  МПа, вакуум  $10^{-2}$  Торр) была изготовлена оптическая керамика ( $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$ ) с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

## **Объекты и методы исследования:**

Объектами исследования являлись порошки фторида стронция, легированные РЗЭ ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ ), синтезированные методом соосаждения из водных растворов. Образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (Bruker D8), сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40), энергодисперсионным микроанализом (Carl Zeiss NVision 40, Oxford Instruments X-MAX), дифференциально-термическим анализом (MOM Q-1500 D) и дифференциально-сканирующей калориметрией (Netsch DSC 404 F1 Pegasus). Изучение люминесцентных характеристик ап-конверсионной люминесценции эрбия и тулия реализовано посредством регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра с помощью установки для лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии, включающей волоконно-оптический спектроанализатор ЛЭСА-01-Биоспек и лазера возбуждения с длиной волны 974 нм. Оценка величины энергетического выхода проведена с использованием интегрирующей сферы и учетом аппаратурной функции спектрофотометра Hitachi. Величина ошибки определения величины энергетического выхода составляет 0.02 %. При оценке величины квантового выхода (QY) в качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны 980 нм (Roithner), а также интегрирующую сферу (Labsphere), спектрометр (C200, Thorlabs) и оптическое волокно (FP1000URT, Thorlabs). Спектры пропускания в диапазоне 300–3300 нм и 1250–25000 нм были зарегистрированы на спектрофотометрах CARY 5000 (Varian) и ИНФРАЛЮМ ФТ-08 (ЛЮМЭКС), соответственно. Для синтезированных образцов был проведен химический анализ на содержание HF (титриметрический метод) и  $\text{NH}_4\text{F}$  (отгонка аммиака по методу Кьельдаля).

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработана методика синтеза порошков эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$ ) методом соосаждения из водных растворов при покапельном добавлении растворов нитратов в раствор фторида аммония с последующим контролем отмывки от нитрат-ионов и термообработки при 600 °C в течение 1 часа.

2. Доказано образование нового твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  с ионом  $\text{NH}_4^+$  при легировании фторида стронция ионами редкоземельных элементов, который при термообработке при 600 °C испытывает изоструктурный распад с выделением HF и  $\text{NH}_3$ .

3. Определены составы люминофоров с наибольшими выходными характеристиками ап-конверсионной люминесценции: энергетический выход 6.73 % при  $P = 1 \text{ Вт/см}^2$  ( $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:1.5\% \text{Er}^{3+}$ ), 1.59 % при  $P = 1 \text{ Вт/см}^2$  ( $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:0.10\% \text{Tm}^{3+}$ ) и квантовый выход 2.80 % при  $P = 10 \text{ Вт/см}^2$  ( $\text{SrF}_2:2\% \text{Yb}^{3+}:2\% \text{Er}^{3+}$ ).

4. Разработан алгоритм достижения заданных координат цветности ап-конверсионной люминесценции на основе механических смесей люминофоров и достигнута люминесценция белого света с энергетическим выходом 3.50 % (54 вес.% -  $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:0.10\% \text{Tm}^{3+}$  и 46 вес.% -  $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:1.5\% \text{Er}^{3+}$ ).

5. Синтезирована оптическая керамика ( $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$ ) с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

### **Достоверность результатов**

Достоверность и обоснованность результатов исследования обусловлена применением современных методов исследования и оборудования, которое верифицируется в соответствии с международными стандартами обеспечения единства измерений и единообразием средств измерений, хорошим согласием между экспериментальными и теоретическими данными, представленными в литературных источниках.

### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты работы, выполненной автором в течение 12 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в обзоре научной литературы, постановке задач исследований, проведении экспериментов по синтезу порошков, проведении химического анализа по методу Кьельдаля и определении содержания HF, обработке данных физико-химического анализа образцов: РФА, СЭМ, РСМА, ДТГА и спектрально-люминесцентной характеристики, обсуждении результатов и формулировании основных выводов.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. С.В. Кузнецову за помощь в организации и проведении исследований, полезные консультации по результатам исследований, а также конструктивную критику. Выражаю признательную благодарность проф., д.х.н. П.П. Федорову за участие в обсуждении работы и результатов; к.х.н. А.А. Лугининой за всестороннюю помощь и поддержку в проведении экспериментов, в том числе и проведение химического анализа; к.ф.-м.н. В.В. Воронову и к.ф.-м.н. Р.П. Ермакову за съемку рентгенограмм; к.ф.-м.н. А.В. Рябовой и к.ф.-м.н. Д.В. Поминовой за съемку спектров люминесценции, расчет величин энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции; чл-кор. РАН, д.х.н. В.К. Иванову, к.х.н. А.Е. Баранчикову и к.х.н. А.Д. Япрынцеву (ИОНХ РАН) за проведение сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа; м.н.с. Е.В. Черновой за помощь в оформлении рисунков, Е.И. Мадирову (Карлсруйский технологический Институт (Германия) за регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и оценку величин квантового выхода ап-конверсионной люминесценции и Е.А.

Гарибину (ЗАО «ИНКРОМ») за апробацию синтезированных порошков в качестве шихты для производства оптической керамики.

### **Апробация**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: IX и XI Всероссийских конференциях «Химия Фтора», Москва (Россия), 2012, 2016 г.г.; 13-ой, 14-ой и 15-ой Международных научных конференциях-школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Саранск (Россия), 2014, 2015 и 2016 г.г.; Конференциях молодых ученых НИЦИМТ ИОФ РАН, г. Москва (Россия), 2013, 2014 и 2015 г.г.; Международном симпозиуме по неорганическим фторидам: «Химия и технология» (ISIF-2014), г. Томск (Россия), 2014 г.; XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015), г. Нижний Новгород (Россия), 2015 г.; II и IV Байкальском Материаловедческом форуме, г. Улан-Удэ - оз. Байкал (Россия), 2015, 2022 г.г.; Advanced Microscopy Meeting, г. Москва (Россия), 2015г.; Saratov Fall Meeting. Symposium: Optics & Biophotonics, г. Саратов (Россия), 2015 г.; 1<sup>st</sup> Conference and Spring School on Properties, Design and Applications of Upconverting Nanomaterials, г. Вроцлав (Польша), 2016 г.; The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCG-18, г. Нагоя (Япония), 2016 г.; 1<sup>st</sup> International conference for young scientist: Biophysics, Biophotonics, Biotechnology, г. Москва (Россия), 2016 г.; XXII и XXIII Международных конференциях «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», г. Краснодар (Россия), 2016 и 2017 г.г.; Седьмая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2023», Москва (Россия), 2023 г.

### **Работы по теме диссертации были отмечены**

Премия Berlin Young Talents Award of the collaborative research center (CRC) 1349 "Fluorine-Specific Interactions" awarded for work on "New SrF<sub>2</sub>-based nanocrystalline up-conversion luminescence" была получена в 2020 г. Диплом представлен в Приложении 1.

Почетная грамота лучших публикаций ИОФ РАН 2022 года в составе авторского коллектива работников ИОФ РАН за работы, опубликованные в статье: Yu.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yaprntsev, V.K. Ivanov, N.Yu. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov «Synthesis of SrF<sub>2</sub>:Yb:Er ceramic precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and NH<sub>4</sub>F» Dalton Transactions, 51 (2022) 5448–5456. Грамота представлена в Приложении 2.

## Работы по теме диссертации были поддержаны

Актуальность работы подтверждается тем, что она выполнялась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 16-32-00654 мол\_а "Разработка эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе нанопорошков  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$ ) для фотоники" в качестве руководителя и в качестве исполнителя грантов РФФИ № 15-08-02481 А "Низкотемпературное фазообразование во фторидных системах", 15-32-21152 мол\_а\_вед "Исследование спектральных свойств ап-конверсионных наночастиц в биологическом окружении при импульсных режимах лазерного возбуждения", 16-29-11784 офи\_м "Композиционные люминесцентные материалы на основе нанофторидов в углеродсодержащих матрицах: синтез, структура, оптические свойства", 18-29-12050 мк "Неклассический механизм формирования функциональных кристаллических материалов").

## Публикации по теме диссертации:

По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ в рекомендованный ВАК журналах, 5 из которых входят в международные базы данных *Web of Science* и *Scopus*:

1. Rozhnova, Yu.A. White light luminophores based on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated strontium fluoride powders / **Yu.A. Rozhnova**, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pomonova, V.V. Arbenina, V.V. Osiko, P.P. Fedorov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 148, № 1–2. – P. 201–207.
2. Rozhnova, Yu.A. New  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{R}_x(\text{NH}_4)_y\text{F}_{2+x-y}$  ( $\text{R} = \text{Yb}, \text{Er}$ ) solid solution as precursor for high efficiency up-conversion luminophor and optical ceramics on the base of strontium fluoride / **Yu.A. Rozhnova**, S.V. Kuznetsov, A.A. Luginina, V.V. Voronov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, R.P. Ermakov, V.A. Usachev, N.E. Kononenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 172. – P. 150–157.
3. Ермакова, Ю.А. Синтез и характеристика порошков  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}$  / **Ю.А. Ермакова**, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, Р.П. Ермаков, П.П. Федоров // *Конденсированные среды и межфазные границы* // – 2017. – Т. 9. – С. 57–67.
4. Kuznetsov, S. Up-conversion quantum yield of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution / S. Kuznetsov, **Yu. Ermakova**, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6. – P. 598–604.
5. Ermakova, Yu.A. Algorithm for calculation of up-conversion luminophores mixtures chromaticity coordinates / **Yu.A. Ermakova**, D.V. Pominova, V.V. Voronov, S.V. Kuznetsov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2020. – Vol. 237. – P. 109607.

6. Ermakova, Yu.A. Synthesis of SrF<sub>2</sub>:Yb:Er ceramic precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and NH<sub>4</sub>F / **Yu.A. Ermakova**, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, N.Yu. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov // Dalton Transactions. – 2022. – Vol. 51. – P. 5448.

### **Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации – 125 страницы, включая 63 рисунка, 14 таблиц и список литературы, содержащий 137 наименования.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Физико-химические свойства фторида стронция и фторидов редкоземельных элементов

### 1.1.1. Физико-химические свойства фторида стронция

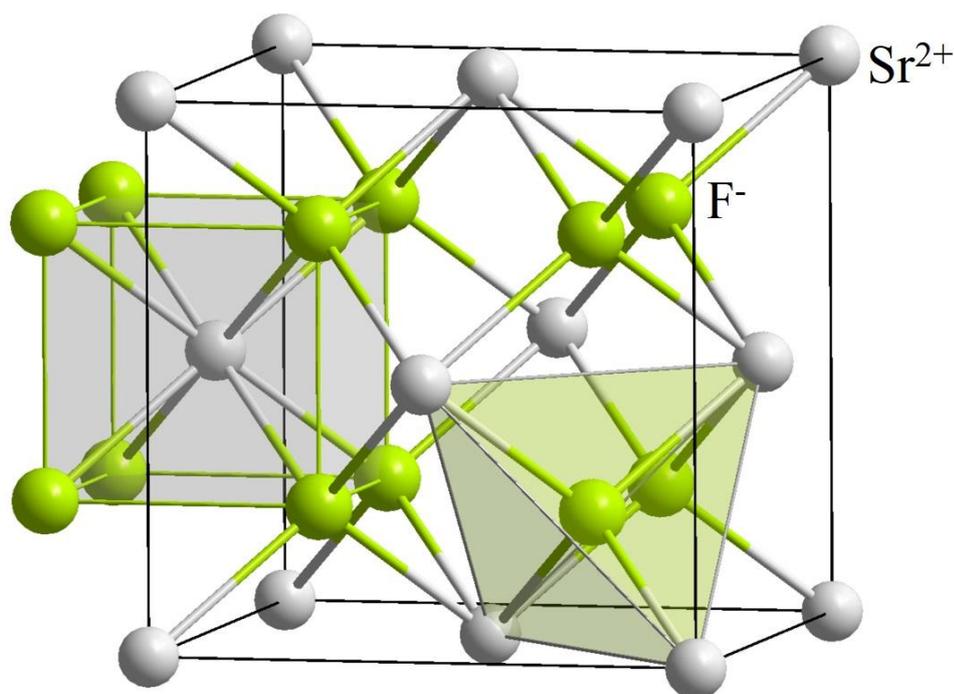
Фториды щелочноземельных элементов ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ) обладают уникальным набором физико-химических свойств и имеют ряд преимуществ перед другими классами соединений [31]:

- прозрачность в широком диапазоне длин волн (от 0.16 до 11 мкм);
- низкая энергия фононов;
- легкость введения в состав фторидов значительных концентраций ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) вплоть до  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ;
- лучшая влагостойкость и микротвердость по сравнению с хлоридами, бромиды и йодидами.

Фторид стронция ( $\text{SrF}_2$ ) – белый кристаллический порошок со структурой флюорита (кубическая сингония, пр. группа  $SSG Fm-3m$ ). В природе встречается в виде минерала стронциофлюорита, открытого в 2010 году [32]. В кристаллической структуре  $\text{SrF}_2$  ион стронция занимает позицию в узлах плотнейшей шаровой упаковки, образуя гранецентрированную кубическую ячейку (рисунок 1.1). Каждый ион фтора занимает позиции в центре тетраэдрических пустот такой упаковки (к.ч. = 4). У ионов стронция координационное число 8, координационный полиэдр – куб.

$\text{SrF}_2$  – твердое, тугоплавкое вещество, малорастворимое в воде, спирте, эфире и ацетоне. Растворяется в жидком диоксиде серы, фтороводородной кислоте и горячей соляной кислоте. Основные физико-химические свойства  $\text{SrF}_2$  приведены в Таблице 1.1 [33-36].

Фторид стронция является диэлектриком с большой шириной запрещенной зоны и, таким образом, находит широкое применение в оптоэлектрических устройствах [37, 38], а также является весьма привлекательной матрицей для лазеров [40] и создания ап- и даун-конверсионных люминофоров [41, 42].



**Рисунок 1.1.** Кристаллическая структура  $SrF_2$ .

**Таблица 1.1.** Физико-химические свойства фторида стронция

Свойство	Значение	Обозначение
Параметр решетки	5.800	$a, \text{Å}$
Температура плавления	1464	$T_{\text{пл}}, \text{°C}$
Температура кипения	2460	$T_{\text{кип}}, \text{°C}$
Молекулярный вес	125.62	$M, \text{г/моль}$
Плотность при 20 °С	4.18	$\rho, \text{г/см}^3$
Растворимость в воде при 27 °С	0.012	$k_s, \text{г/(100 г H}_2\text{O)}$

### 1.1.2. Физико-химические свойства фторидов редкоземельных элементов

Трифториды РЗЭ можно разделить по структурным свойствам на четыре подгруппы [42]:

1.  $LaF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $PrF_3$ ,  $NdF_3$ , имеющие только одну структурную модификацию – тисонитовую (гексагональная сингония, структурный тип  $LaF_3$ , SSG  $P-3c1$ );
2.  $SmF_3$ ,  $EuF_3$ ,  $GdF_3$ , для которых в нормальных условиях характерна ромбическая сингония (тип  $\beta-YF_3$ , SSG  $Pnma$ ), переходящая при нагреве в гексагональную с тисонитовой структурой;
3.  $TbF_3$ ,  $DyF_3$ ,  $HoF_3$ , не имеющие полиморфных превращений и кристаллизующиеся в ромбической сингонии (тип  $\beta-YF_3$ );

4.  $\text{ErF}_3$ ,  $\text{TmF}_3$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{YF}_3$ , высокотемпературные модификации которых кристаллизуются в структурном типе  $\alpha\text{-YF}_3$ , а низкотемпературные в ромбическом типе  $\beta\text{-YF}_3$ .

В обычных условиях трифториды РЗЭ устойчивы на воздухе и негигроскопичны, однако их способность к поглощению влаги и газов из воздуха заметно повышается с увеличением степени дисперсности веществ. Трифториды РЗЭ – наименее растворимые в воде и кислотах соединения. Их растворимость в воде составляет около  $10^{-6} - 10^{-5}$  моль/л, причем минимальные значения приходятся на середину ряда лантаноидов. В растворах HF растворимость трифторидов сначала падает с увеличением ее концентрации, затем немного увеличивается [43].

Трифториды РЗЭ являются довольно тугоплавкими соединениями (Таблице 1.2). С увеличением порядкового номера их температура плавления сначала уменьшается, а начиная с  $\text{ErF}_3$  немного возрастает [44].

*Таблица 1.2. Температуры плавления трифторидов РЗЭ, иттрия и скандия*

$\text{LnF}_3$	$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$	$\text{LnF}_3$	$T_{\text{плав.}}, ^\circ\text{C}$
$\text{LaF}_3$	1500	$\text{DyF}_3$	1160
$\text{CeF}_3$	1436	$\text{HoF}_3$	1147
$\text{PrF}_3$	1401	$\text{ErF}_3$	1147
$\text{NdF}_3$	1378	$\text{TmF}_3$	1158
$\text{SmF}_3$	1309	$\text{YbF}_3$	1172
$\text{EuF}_3$	1258	$\text{LuF}_3$	1180
$\text{GdF}_3$	1235	$\text{YF}_3$	1162
$\text{TbF}_3$	1182	$\text{ScF}_3$	1552

Химические связи РЗЭ имеют существенно ионный характер, который объясняется значительными размерами ионов  $\text{Ln}^{3+}$  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 [45].

Большинство лантаноидов в соединениях со фтором трехвалентны. Исключение составляют самарий, европий, тулий, иттербий, которые могут восстанавливаться до двухвалентного состояния [42, 46], и церий, празеодим, тербий, которые можно синтезировать в виде тетрафторидов [47]. Известно также состояние  $\text{Dy}^{2+}$  для  $\text{CaF}_2$ , на электронных переходах которого возможна реализация лазерной генерации на длине волны 2.36 мкм [48].

Трифториды с тисонитовой структурой обладают слабым оптическим двулучепреломлением. Показатели преломления в ряду  $\text{LaF}_3\text{--NdF}_3$  увеличиваются с увеличением порядкового номера элемента. Трифториды с ромбической структурой (от  $\text{SmF}_3$  до  $\text{LuF}_3$ ) имеют

более низкие показатели преломления по сравнению с трифторидами гексагональной модификации. Показатели преломления трифторидов ромбической сингонии почти не изменяются в указанном ряду [49].

Фторид лантана используют как оптический материал для лазерной техники [50], так как монокристаллы обладают высокой термической и радиационной стойкостью, и прозрачны в широкой области спектра (от 120 нм до 13 мкм) [51].

Трифториды РЗЭ можно перевести в раствор посредством разложения с концентрированной серной кислотой при нагревании, сплавлением с карбонатами и щелочами, а также нагреванием с концентрированным раствором гидроксида натрия [52]. 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 на воздухе, а при высокой температуре сопровождается реакцией пирогидролиза [53-56]. Первая стадия пирогидролиза заключается в адсорбции молекул воды на поверхности частиц фторидов [57], а затем происходит замена фторид-иона на анионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  по следующим реакциям:



Накопление ионов кислорода в решетке фторидов приводит к выпадению второй фазы (оксида) и помутнению кристалла. В процессе пирогидролиза фторидов редкоземельных элементов первоначально образуются оксофториды различного состава, в частности  $\text{R}_2\text{OF}_4$  (структура тисонита),  $\text{R}_4\text{O}_3\text{F}_6$  и  $\text{ROF}$ , которые имеют структуры искаженного флюорита. Конечным продуктом разложения  $\text{RF}_3$  являются оксиды ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ):



Работа [58] по высокотемпературному гидролизу ( $T=1000^\circ\text{C}$ ) позволяет разделить фториды РЗЭ на две группы: быстро и медленно гидролизующиеся. К первой относят фториды лутеция, иттербия, церия (III), скандия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия и тулия – они могут пирогидролизироваться за 30 мин и менее. Фториды иттрия, лантана, празеодима, неодима, самария и европия, отнесенные ко второй группе, требуют от 45 до 150 мин. Устойчивость  $\text{RF}_3$  по отношению к гидролизу, в общем, падает при переходе от легких к тяжелым лантаноидам [56]. Аномально высокую скорость пирогидролиза имеет  $\text{CeF}_3$  [59].

Для фторидов характерна сильная адсорбция паров воды на поверхности [57]. Увеличение дисперсности порошков и переход к наночастицам резко уменьшают температуру начала

реакции гидролиза и увеличивают число фторидов, гидролизующихся при комнатной температуре. При работе с обычными порошками, полученными из водного раствора, или содержащими адсорбированную на поверхности влагу, используется обезвоживание при нагревании до температуры, ниже температуры начала реакции гидролиза, например, в глубоком вакууме до 200 °С. Для технологических операций используют также атмосферу инертного газа, очищенного от водяных паров. Для предотвращения пирогиридолиза в высокотемпературных технологических процессах глубокого вакуума бывает недостаточно, и применяют активную фторирующую атмосферу. В качестве таковой используют продукты пиролиза тефлона, фтороводород, тетрафторметан, гексафторид серы или их комбинацию [60].

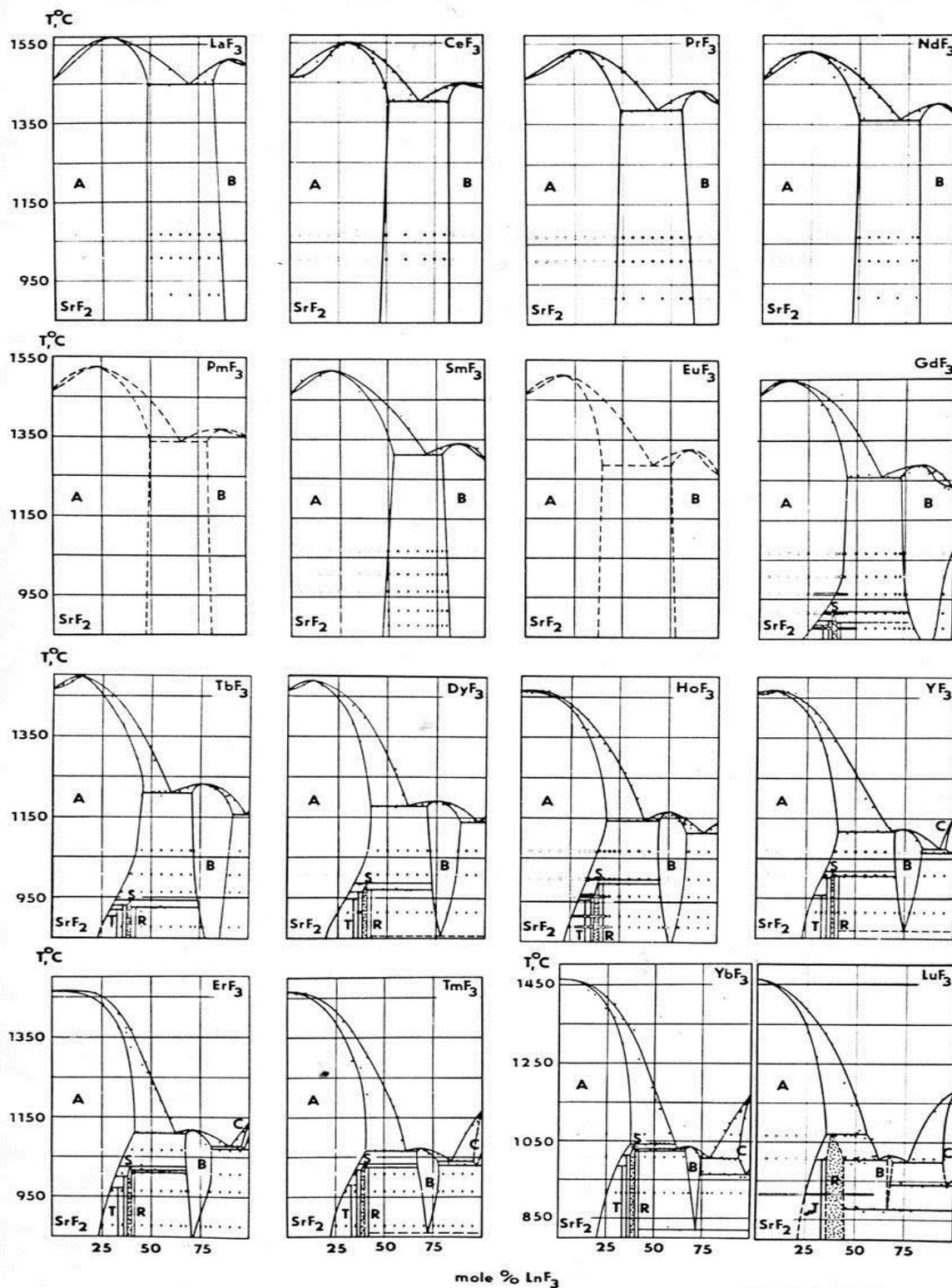
## 1.2. Фазовые диаграммы систем $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$ ( $R = \text{PЗЭ}$ )

В системах  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}$ ) образуются твердые растворы  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита (фаза **A** на рисунке 1.2). Предельная растворимость  $\text{RF}_3$  в  $\text{SrF}_2$  изменяется немонотонно от La к Lu. Для систем с  $R = \text{La} - \text{Sm}$  предельная растворимость около  $50 \pm 2$  мол.%  $\text{RF}_3$ , для систем с  $R = \text{Eu} - \text{Tm}$  около  $42 \pm 2$  мол.%  $\text{RF}_3$ , а для систем с  $\text{YbF}_3$  и  $\text{LuF}_3$  предельная растворимость составляет 38 мол.% [61]. Такое разделение  $\text{RF}_3$  по растворимости в  $\text{SrF}_2$  учитывает структуру фазовых диаграмм и наложение на них упорядоченных фаз (рисунок 1.2) [42].

Первая группа систем  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  с  $R = \text{La} - \text{Nd}$  ( $\text{Pm}$ ) представляет собой простую эвтектическую систему с ограниченными твердыми растворами  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  и  $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой флюорита (фаза **A**) и тисонита (фаза **B**), соответственно. Максимумы температур плавления флюоритовых фаз значительно превышают температуру плавления  $\text{SrF}_2$ .

Тисонитовые фазы (фаза **B**)  $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  во второй группе систем  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  с  $R = \text{Sm} - \text{Gd}$  представляют собой твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций  $\text{RF}_3$ . На рисунке 1.2 это видно только для системы  $\text{SrF}_2 - \text{GdF}_3$ . Полиморфные переходы для  $\text{SmF}_3$  и  $\text{EuF}_3$  ниже 850 °С, поэтому форма этих фазовых диаграмм не отличается от диаграмм предыдущей группы, хотя и не принадлежит к ней. Максимумы на кривых плавления тисонитовых фаз превышают температуру плавления  $\text{RF}_3$ .

В системах третьей группы  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$ , где  $R = \text{Tb} - \text{Ho}$  отсутствует полиморфизм компонента  $\text{RF}_3$  структуры  $\beta\text{-YF}_3$ . Тисонитовые фазы (фаза **B**) отделены от  $\text{RF}_3$  двухфазными областями и конгруэнтно плавятся. Вторая эвтектика происходит между фазами  $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  и  $\text{RF}_3$ , и имеет температуру плавления меньше, чем эвтектика между фазами **A** и **B**.



**Рисунок 1.2.** Фазовые диаграммы систем  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  [42]. **A** – нестехиометрические фазы  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита, **B** – нестехиометрические фазы  $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой тисонита, **C** – фазы  $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$  со структурой  $\alpha\text{-YF}_3$  ( $\alpha\text{-UO}_3$ ), **T**, **R**, **R'** и **S** – упорядоченные фазы с соответственно тетрагональными, тригональными (два типа) искажениями и фазы с многократным увеличением параметра решетки при сохранении кубической симметрии.

В четвертой группе систем  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  с  $\text{R} = \text{Er} - \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$  присутствует (фаза **C**) четвертого структурного типа  $\alpha\text{-YF}_3$  ( $\alpha\text{-UO}_3$ ) – это твердые растворы на основе высокотемпературных модификаций  $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{Er} - \text{Lu}$ ,  $\text{Y}$ ). Область гомогенности тисонитовых фаз (фаза **B**) уменьшается от  $\text{La}$  к  $\text{Lu}$  и приближается к стехиометрическому соединению  $\text{SrLu}_2\text{F}_8$ , структура которого представляет собой деформацию структуры тисонита удалением  $1/9$  ионов фтора с образованием вакансий.

В результате длительных отжигов при низких температурах в системах  $\text{SrF}_2 - \text{RF}_3$  были выявлены упорядоченные фазы с кристаллической структурой, производственной от флюорита [42]. В данных системах выявлены 3 типа искажений исходной флюоритовой ячейки: тетрагональное, тригональное и кубическое. Типичным представителем тетрагонального искажения является  $\text{Sr}_2\text{RF}_7$ . В свою очередь тригональных искажений выявлено 3 типа:  $\text{rha}$  ( $\text{Sr}_9\text{R}_5\text{F}_{33}$ ),  $\text{rh}\beta$  ( $\text{Sr}_{8-\delta}\text{R}_{5+\delta}\text{F}_{31+\delta} = \text{Sr}_{7+\delta}\text{R}_{6-\delta}\text{F}_{32-\delta}$ ) и  $\text{rha}'$  ( $\text{Sr}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ ). Семейство структур с кубическим искажением насчитывает 5 членов  $\text{c}\beta$  ( $\text{Sr}_{17}\text{R}_{10}\text{F}_{33}$ ), характеризующихся многократным изменением параметров решетки.

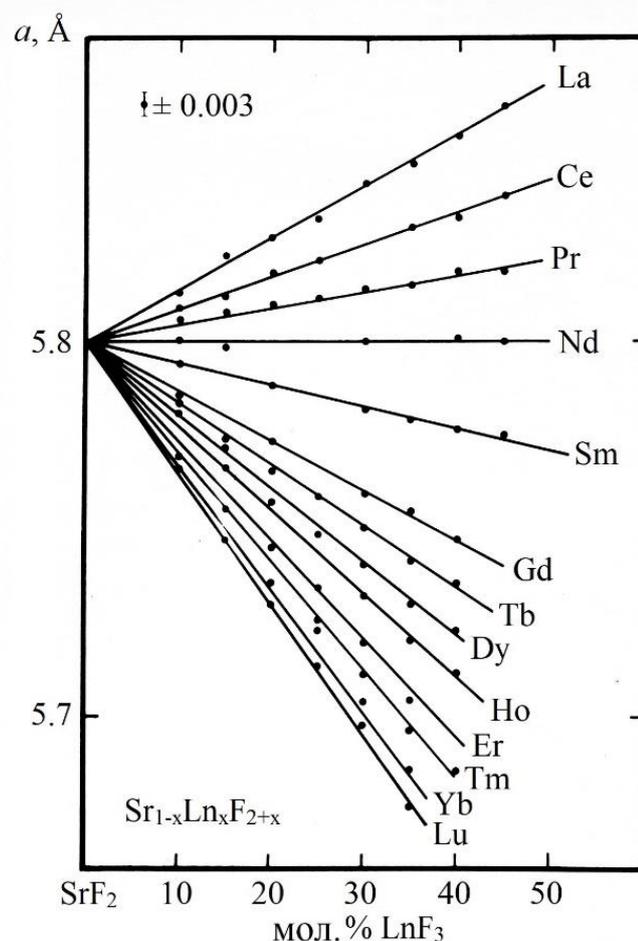
В работе [62] изучено фазообразование в интервале температур от 300 до 450 °С в системе  $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$ . Было выявлено, что растворимость  $\text{LaF}_3$  в  $\text{SrF}_2$  уменьшается с понижением температуры. Равновесная ширина области твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  при 400 °С –  $44.6 \pm 0.4$  мол.%  $\text{LaF}_3$  ( $x = 0.446$ ), при 350 °С –  $38.3 \pm 0.7$  мол.%  $\text{LaF}_3$  ( $x = 0.383$ ), и снижается практически до нуля при 300 °С.

Для флюоритовых твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  известна зависимость параметра решетки от концентрации  $\text{RF}_3$ , которая согласуется с законом Вегарда:

$$a = a_0 - kx \quad (1.6),$$

где  $a_0$  – параметр решетки нелегированной матрицы  $\text{SrF}_2$  (5.800 Å),  $x$  – мольная доля  $\text{RF}_3$  (рисунок 1.3) [61]. Зависимости величин параметра решетки от состава по ряду  $\text{RF}_3$  имеют немонотонный характер: для  $\text{R} = \text{La}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$  – параметры ячейки увеличиваются, а для  $\text{R} = \text{Sm} - \text{Lu}$  – уменьшаются. При образовании твердых растворов с  $\text{Nd}$  изменение параметров решетки не происходит. Данная зависимость объясняется действием двух противоположных факторов, влияющих на параметр решетки: сжатие решетки из-за разницы ионных радиусов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  и увеличение объема за счет дополнительного фтор-иона, внедряющегося в решетку [63]:





*Рисунок. 1.3. Зависимость параметра решетки твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита от концентрации  $\text{RF}_3$  [61].*

### 1.3. Методы синтеза порошков на основе фторида стронция, легированного ионами РЗЭ

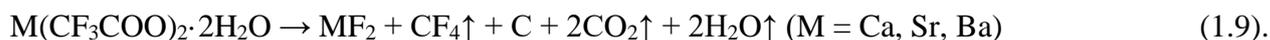
Порошки на основе фторида стронция, как чистого, так и легированного ионами РЗЭ могут быть синтезированы различными методами. Выбор той или иной методики синтеза порошка напрямую определяется последующим их применением и заданными характеристиками, такими как морфология и размер частиц, гранулометрический и фазовый состав. Легирование порошков фторида стронция применяют для изменения физико-химических свойств порошков.

*Термическое разложение трифторацетатов* является распространенным методом получения нанопорошков. Достоинствами метода являются: узкое распределение частиц по размерам, высокий контроль над размерами и формой наночастиц, и относительно короткое время реакции синтеза. Метод термического разложения состоит из нескольких стадий. На

первой стадии получают трифторацетаты при взаимодействии трифторуксусной кислоты с гидроксидом по реакции 1.8:



На второй стадии проводят разложение соответствующих трифторацетатов с образованием фторида и сопутствующих продуктов по реакции 1.9:



Для удаления примеси углерода из продуктов реакции 1.9 используют высокотемпературный отжиг при температуре выше 500 °С в сухом воздухе.

В работе [64] методом термического разложения трифторацетата стронция был синтезирован порошок с удельной поверхностью 37 м<sup>2</sup>/г. Такая большая величина площади поверхности после высокотемпературного отжига может быть из-за оставшегося неконтролируемого количества углерода, который сам по себе имеет колоссальные величины удельной площади поверхности. Методика получения нанопорошков фторида стронция была усовершенствована авторами работы [65], в рамках которой разложение трифторацетата проводится в присутствии высококипящего органического растворителя – олеиламина. Полученные таким образом нанокристаллы фторида стронция обладали почти монодисперсным распределением по размерам и высокой степенью кристалличности. Кроме того, присутствие олеиламина способствовало образованию высокой дисперсности нанокристаллов в неполярном растворителе.

В работе [66] синтез фторида стронция, солегированного иттербием и эрбием (SrF<sub>2</sub>:20% Yb<sup>3+</sup>, 2% Er<sup>3+</sup>), осуществляли методом термического разложения соответствующих трифторацетатов, взятых в соотношении 78 мол.% Sr(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, 20 мол.% Yb(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, 2 мол.% Er(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>. Полученный осадок разлагали в присутствии смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена при температуре 280–300 °С. Морфология и размер частиц зависели от температуры синтеза, типа используемых органических растворителей и их соотношения в случае использования смеси растворителей. Характерный размер частиц составлял 13×19 нм<sup>2</sup>. Были также получены однородные частицы с архитектурой ядро/оболочка SrF<sub>2</sub>:Yb:Er@SrF<sub>2</sub> с размерами около 16×20 нм<sup>2</sup>. Частицы, покрытые оболочкой, демонстрировали повышенную интенсивность ап-конверсионной люминесценции по сравнению с их аналогами ядрами.

Метод термического разложения имеет ряд недостатков: требует нагревания (250–330 °С), использование органических растворителей и защитной атмосферы, а продукты реакции загрязнены углеродом.

Широкое распространение получил *гидротермальный* метод синтеза, который проводят в герметичном сосуде при высоком давлении и температуре (часто выше критической точки растворителя). Гидротермальный синтез осуществляют в водном растворе при температуре реакции ~ 120–250 °С и высоком давлении, что приводит к усложнению оборудования. Это эффективный и удобный процесс с возможностью контроля морфологии и архитектуры наночастиц. Недостатком данного метода является использование высокого давления и температуры, которые приводят к усложнению оборудования.

Гидротермальный синтез с использованием микроэмульсий позволил авторам [67] синтезировать наносферы  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$  с узким распределением частиц по размерам ( $50 \pm 0.3$  нм). В работах [40, 68] гидротермальным методом были синтезированы монодисперсные иерархические микросферы  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrF}_2:\text{La}^{3+}$  ( $\text{La} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ). Микросферы имеют размер около 1 мкм и состоят из множества нанокристаллов размером около 100 нм. Микросферы  $\text{SrF}_2$ , солегированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , продемонстрировали интенсивную зеленую фотoluminesценцию ионов  $\text{Tb}^{3+}$  при УФ-возбуждении с квантовой эффективностью 45 % и катодoluminesценцию при напряжении электронного пучка 2–4 кВ. Микросферы  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  при лазерной накачке на длине волны 980 нм проявляют ярко-желтую ап-конверсионную люминесценцию. В работе [69] продемонстрирован гидротермальный синтез нанокристаллов  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  в системе олеатных комплексов в смеси воды, этанола и олеиновой кислоты, что позволило получить хорошо ограненные частицы с размерами 5–25 нм. При использовании органических модификаторов – лимонная кислота (Cit), этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA), поливинилпирролидон (PVP) и олеиновая кислота (ОА) [70] возможно изменение размера и морфологии частиц от десятков нанометров до сферолитов размером единицы микрон. Авторами работ [71], [72] гидротермальным методом были синтезированы наночастицы  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$  размером около 8 нм, демонстрирующие интенсивную люминесценцию в водных коллоидах. В работе [73] гидротермальным методом были получены сферические частицы  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$  диаметром около 1.5–2 мкм. По результатам фотoluminesценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было обнаружено, что Eu находится как в двухвалентном, так и трехвалентном состоянии, поэтому присутствие обеих степеней окисления Eu значительно усиливает абсорбционную реакцию на УФ-возбуждение  $\text{Eu}^{3+}$ . При концентрации Eu более 5 мол.% Eu наблюдалось увеличение интенсивности флуоресценции  $\text{Eu}^{3+}$  и эффективность преобразования при широкополосном возбуждении. Вододисперсные наночастицы ядро/оболочка  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}@:\text{CaF}_2:\text{Gd}$  размером 10–20 нм были получены гидротермальным методом [74]. При возбуждении лазерным диодом на длине волны 975 нм при плотности мощности накачки  $8.8 \text{ Вт/см}^2$  водные дисперсии этих частиц с концентрацией 2.6 мас.% демонстрировали ап-конверсионную люминесценцию в БИК-диапазоне. В работе [75]

гидротермальным методом при различных значениях pH и различных комплексообразователях были синтезированы ап-конверсионные люминофоры  $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  со средним размером частиц 20–25 нм. Для ап-конверсионного люминофора  $\text{Sr}_2\text{LaF}_7:15\%\text{Yb}^{3+}:1\%\text{Er}^{3+}$  были подобраны оптимальные условия синтеза: комплексообразователь EDTA-2Na и pH = 8. Люминофор демонстрирует желто-зеленую люминесценцию с координатами цветности  $x = 0.4293$  и  $y = 0.5589$ . В работе [76] гидротермальным методом синтезировали ап-конверсионные наночастицы  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$  со средним размером 39 нм, демонстрирующие интенсивную люминесценцию при возбуждении на длине волны 980 нм. В работе [2] гидротермальным методом были синтезированы наночастицы  $\text{SrF}_2:\text{La}^{3+}$  (La = Yb, Er, Ho, Tm) при использовании различного избытка  $\text{NH}_4\text{F}$  и разных Cit-комплексов. Низкая концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$  приводила к образованию наночастиц размером 11-15 нм, в то время как более высокая концентрация  $\text{NH}_4\text{F}$  приводила к образованию слабоагломерированных наночастиц размером 28–39 нм. В работе [12] гидротермальным методом были синтезированы наночастицы ядро/оболочка  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}@\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}:\text{Nd}^{3+}$  размером от 30 до 60 нм и устойчивые водные коллоиды на их основе. При возбуждении на длинах волн 808, 975 и 1532 нм наблюдалась интенсивная люминесценция в видимом (от зеленого до желто-красного) и ближнем ИК-диапазоне.

Разновидностью гидротермального метода является *сольвотермальный* метод, включающий в себя нагревание реакционной смеси без использования воды в подходящем растворителе в автоклаве.

С помощью сольвотермального метода в присутствии олеиновой кислоты Zhang и др. [77] синтезировали наночастицы фторида стронция. В процессе синтеза олеиновая кислота в качестве поверхностно-активного вещества играла решающую роль в ограничении роста частиц и их диспергируемости. В результате были получены моодисперсные наночастицы  $\text{SrF}_2$  в форме куба с узким распределением частиц по размерам 5–7 нм. В работе [78] описан синтез фторида стронция при сольвотермальном разложении трифторацетата стронция в растворе бензаломина в автоклаве при температуре 240 °C. Данный метод синтеза приводил к появлению иерархических структур со средним диаметром 250 нм и толщиной 150 нм, которые представляли собой агломераты пластинчатых наночастиц, причем первичные частицы имели сферическую форму. Авторами работы [79] сольвотермальным методом были синтезированы сферические наночастицы  $\text{SrF}_2:\text{La}^{3+}$  (20 мол.%) диаметром 5 нм, в то время как при синтезе чистого  $\text{SrF}_2$  частицы имели бимодальное распределение по размеру. Также в работе [79] были получены наночастицы  $\text{SrF}_2$ , легированные  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (20 мол.%). Легирование  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  также приводило к образованию частиц сферической формы, как и при легировании  $\text{La}^{3+}$ . В работе [80] сольвотермальным методом с использованием олеиновой кислоты были синтезированы наночастицы  $\text{Sr}_2\text{YbF}_7:\text{Tm}^{3+}$  и наночастицы ядро/оболочка  $\text{Sr}_2\text{YbF}_7:\text{Tm}^{3+}@\text{Sr}_2\text{YF}_7$ .

Было отмечено, что наночастицы  $\text{Sr}_2\text{YbF}_7:\text{Tm}^{3+}$  обладали более широким распределением частиц по размеру, чем наночастицы  $\text{Sr}_2\text{YbF}_7:\text{Tm}^{3+}@\text{Sr}_2\text{YF}_7$ . Средний размер частиц составил 9–10 нм для ядер и 11–13 нм для наночастиц, покрытых оболочкой.

Учитывая низкую растворимость в воде фторида стронция и твердых растворов на его основе для синтеза можно использовать *метод соосаждения из водных растворов*. К преимуществам метода можно отнести простоту аппаратного оформления и отсутствие органических растворителей. К недостаткам метода можно отнести недостаточную монодисперсность по сравнению с двумя предыдущими методами. Фториды, полученные методом осаждения из водных растворов, обычно содержат большое количество адсорбированной воды, что существенно влияет на люминесцентные свойства синтезированных наночастиц и может приводить к пирогиролизу [81]. Для предотвращения пирогидриза порошков, полученных таким способом синтеза, фториды необходимо нагреть в инертной или фторирующей атмосфере для удаления химически и физически адсорбированных молекул воды. Авторами работы [82] была отработана методика синтеза и получения нанопорошка твердого раствора фторида  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  методом соосаждения из водных растворов. В результате исследования было установлено, что получение однофазного твердого раствора требует более 20-кратного избытка фтороводородной кислоты от стехиометрии. После длительной сушки при температуре 100 – 150 °С без предварительной промывки дистиллированной водой были получены частицы кубической формы размером от 100 нм до нескольких микрон. Следует отметить наличие рыхлых включений, по-видимому, являющихся аморфным нитратом стронция. Если требование избытка фтороводородной кислоты не соблюдается, то в результате получается двухфазный образец из твердого раствора на основе фторида стронция и нитрата стронция, но после дополнительной двукратной промывки полученного осадка, образец становится однофазным. Размер полученных частиц составляет 80–100 нм, а рыхлые включения в образце отсутствуют. В статье [83] методом соосаждения из водных растворов были синтезированы порошки составов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$  с высокой фазовой однородностью. Частицы в виде ограниченных нано- и микрокубов в зависимости от условий осаждения имели размеры 30–100 нм и 0.3–2.5 мкм. В работе [84] авторами был проведен синтез порошков методом соосаждения из водных растворов в системе  $\text{SrF}_2\text{--YF}_3$ . В исследованной системе однофазные образцы флюоритовой структуры на основе фторида стронция образовывались до 60 мол.% относительного содержания Y. Параметр решетки варьировался от 5.799(8) Å до 5.676(1) Å. Размер полученных наночастиц составлял около 20 нм. При концентрации Y 70–90 мол.% образцы были двухфазными. Авторами работы [85] методом соосаждения из водных растворов были синтезированы однофазные порошки  $\text{SrF}_2:\text{Tb}:\text{Eu}$ . Морфология частиц после высокотемпературной обработки при 800 °С представляла собой агрегированные частицы неправильной формы, средний размер агломератов

составил 250 нм. В работе [86] методом соосаждения из водных растворов были получены однофазные наночастицы SrF<sub>2</sub>:Eu (5 мол.%) и показано, что температура термообработки сильно влияет на размер и морфологию наночастиц. До отжига морфология представляла собой агрегированные частицы рыхлой формы, термообработка при 500 °С привела к образованию неоднородных агрегированных частиц размером 40–250 нм. После термообработки при 800 °С частицы увеличились в размерах до 50–300 нм и приобрели кубическую морфологию. В работе [87] методом соосаждения из водных растворов с последующей термообработкой при 600 °С были получены ап-конверсионные люминофоры SrF<sub>2</sub>:Er:Tm со средним диаметром частиц сферической формы 100 нм. В работе исследована ап-конверсионная люминесценция порошков SrF<sub>2</sub>:Er:Tm при возбуждении энергетического уровня <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup>. Варьирование концентрации ионов Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> позволяет существенно изменить соотношение интенсивностей зеленой и красной ап-конверсионной люминесценции с 0.04 до 0.18. Максимальные энергетические выходы 1.0% и 4.4% были достигнуты для порошка SrF<sub>2</sub>:Er(2.5%):Tm(0.7%) в областях спектра 380–780 нм и 380–1100 нм, соответственно. В работе [88] методом соосаждения из водных растворов с последующим высокотемпературным отжигом были получены однофазные твердые растворы Sr<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> со средним размером частиц около 90 нм. Эффективная люминесценция Yb<sup>3+</sup> наблюдалась при возбуждении на длине волны 266 нм при которой был достигнут наибольший квантовый выход люминесценции (2.5%) для состава SrF<sub>2</sub>:Yb (1.0 мол.%) : Eu (0.05 мол.%).

**Механохимическим синтезом** в шаровой мельнице были получены нанокристаллические порошки SrF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> (1 и 10 мол.%) без использования растворителей [89]. Данный метод синтеза является альтернативным методам мокрого синтеза, поскольку обеспечивает преимущества отсутствия растворителя, но при этом не исключает наличие натира от материала шаров и помольного стакана и широкое распределение частиц по размерам. Размер ОКР, вычисленный по уравнению Шеррера, составлял от 10 до 20 нм.

В основу **метода микроволнового нагрева** положена способность материалов поглощать микроволновое электромагнитное излучение с дальнейшим его преобразованием в тепло с быстрым и однородным нагревом реакционной смеси. Образующиеся наночастицы обладают высокой монодисперсностью. В работе [90] описан простой и быстрый способ получения фторида стронция с помощью микроволнового нагрева нитрата стронция в ионной жидкости BMIBF<sub>4</sub> (1-бутил-3-метилимидозолий тетрафтороборат). Мощность нагрева составила 900 Вт, время процесса – 5 минут. По данным РФА был получен однофазный образец SrF<sub>2</sub>, размер частиц не указан.

Получение частиц фторида стронция, легированного эрбием, было осуществлено **методом горения прекурсоров с горючим** [91]. В качестве горючего использовали глицин или

мочевину. Получены частицы микронного размера и отмечено, что размер и морфологию полученных частиц трудно контролировать. Добавление нитрата алюминия в исходную смесь солей в количестве до 30 вес.% приводит к наибольшему увеличению интенсивности ап-конверсионной люминесценции ионов Er [92]. Преимуществом данного метода является скорость проведения процесса, т.е. продукты реакции могут быть получены за несколько минут. Недостатками метода горения являются: загрязнение углеродом, частицы имеют микронные размеры и затруднительно контролировать их размер и морфологию.

**Методом спекания** карбонатов с фторидом аммония в алундовых тиглях при температуре 950 °С были синтезированы микрокристаллические порошки твердого раствора  $Sr_{0.925-3x/2}Er_xYb_{0.05}F_2$  ( $x = 0.001-0.075$ ) [93]. При диспергировании люминофора  $Sr_{0.91}Er_{0.01}Yb_{0.05}F_2$  в растворе наночастиц золота интенсивность ап-конверсионной люминесценции значительно увеличивалась за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса. Недостатком данного метода является то, что затруднительно контролировать размер и морфологию получающихся частиц, не исключена возможность загрязнения углеродом и пиролизом.

**Золь-гель метод** синтеза включает в себя этапы: приготовление раствора-прекурсора, его преобразование в золь, затем в гель, старение геля, спекание и термическая обработка продукта. Авторы работы [94] золь-гель методом синтеза в этиленгликоле при комнатной температуре синтезировали наночастицы фторида стронция, легированные РЗЭ, покрытые оболочкой из фторида стронция или фторида кальция. Такой подход позволяет в больших количествах (от нескольких сотен граммов до килограммов) синтезировать частицы ядер и частицы с архитектурой ядро/оболочка. Оболочки из  $SrF_2$  и  $CaF_2$  надежно защищают ядро от окружающего растворителя, что приводит к более высоким квантовым выходам люминесценции, более длительному времени жизни возбужденных состояний, и, наконец, более интенсивной люминесценции. В работе [95] при использовании золь-гель метода синтеза при комнатной температуре получали прозрачные золи, содержащие сферические наночастицы  $SrF_2$  размером 3-20 нм, которые при легировании ионами Tb и Eu до 40 мол.% проявляли красную или зеленую люминесценцию. В работе [96] описан способ получения прозрачных дисперсий гидрофобных наночастиц  $SrF_2:Eu^{3+}$  (диаметр частиц 6-8 нм) в циклогексане с содержанием европия до 20 мол.% золь-гель методом синтеза. Сферические частицы, покрытые оболочкой из DBS (додецилбензилсульфонат), адсорбированной на поверхности, проявляли красную люминесценцию при УФ возбуждении. В работе [97] золь-гель методом синтеза при комнатной температуре были получены хорошо диспергированные в этиленгликоле наночастицы  $Sr_{1-x}Eu_xF_{2+x}$  размером около 2-3 нм. Термическая обработка при 160 °С приводит к увеличению кристалличности и диаметра частиц на 50 %. Частицы состоят из небольшого кристаллического ядра, окруженного аморфной оболочкой. Термообработанные золи остаются прозрачными.

Отмечено увеличение интенсивности люминесценции с увеличением содержания Eu до 40 мол. %.

## 1.4. Механизм ап-конверсии в материалах, легированных ионами РЗЭ

Процесс ап-конверсии (АК) был описан независимо друг от друга Озелем [19], Овсянкиным и Феофиловым [20] в 1960-х годах. АК – это один из физических механизмов изменения длины волны фотонов, при котором фотоны с более низкой энергией, обычно БИК или инфракрасной (ИК), преобразуются в фотоны с большей энергией видимого диапазона, посредством сложных процессов многофотонного поглощения и передачи энергии. Существует пять основных механизмов АК: поглощение из возбужденного состояния (ПВС), ап-конверсионная передача энергии (АКПЭ), ап-конверсионная совместная сенсibilизации (АКСС), кросс-релаксация (КР) и фотонная лавина (ФЛ) [23, 98-100].

### Поглощение из возбужденного состояния (ПВС)

ПВС, также известное как последовательное двухфотонное поглощение, является одной из наиболее общепринятых моделей ап-конверсии, предложенной Бломбергенем в 1959 году [22]. Механизм ПВС предполагает поглощение фотонов с помощью одного иона и это – единственный процесс АК, который происходит в материалах с малой концентрацией легирующей примеси. Принципиальная энергетическая схема механизма ПВС показана на рисунке 1.3а и включает в себя последовательное поглощение двух фотонов. Первый фотон выбивает ион из основного состояния (G) и переводит его в долгоживущее промежуточное возбужденное состояние (E1), известное как основное поглощенное состояние (ОПС). Второй фотон затем переводит этот ион из состояния (E1) в более высокое возбужденное состояние (E2) в оптическом переходе и приводит к АК излучению ( $E2 \rightarrow G$ ).

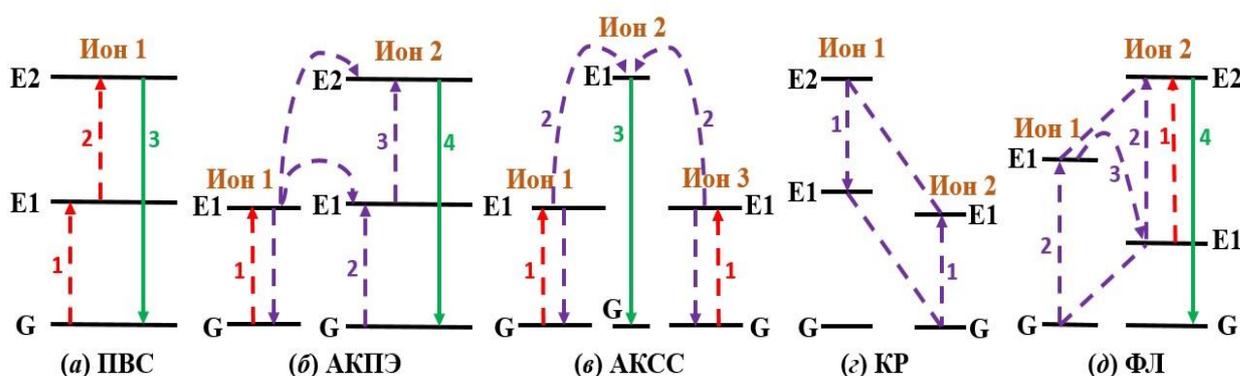


Рисунок 1.3. Механизмы АК.

### Ап-конверсионная передача энергии (АКПЭ)

Процесс механизма АК с помощью ПЭ между возбужденными ионами был широко изучен с середины 1960-х годов. Озель наблюдал эффект ДФПЭ (добавление фотонов для передачи энергии), который позже назвали АКПЭ (ап-конверсионная передача энергии) [101]. Механизм АКПЭ отличается от процесса ПВС и включает в себя последовательное поглощение двух фотонов, которые передают энергию от возбужденного иона (сенсibilизатор или донор) к другому соседнему иону (активатор или акцептор) и этот процесс наблюдается в материалах с высокой концентрацией легирующей примеси.

В процессе АКПЭ (рисунок 1.3б) ион 1 (сенсibilизатор), сначала возбуждается из основного состояния (G) на метастабильный уровень E1 за счет поглощения фотона накачки; затем он последовательно передает собранную энергию в основное состояние G и возбужденное состояние E1 иона 2 (активатор), возбуждая ион 2 в его верхнее излучающее состояние E2. Второй испущенный фотон от иона 1 заселяет уровень E2 иона 2, в результате чего происходит релаксация с уровня E2 в основное состояние G.

### Ап-конверсионная совместная сенсibilизации (АКСС)

АКСС на рисунке 1.3в представляет собой процесс, включающий взаимодействие трех ионных центров, причем ион 1 и ион 3 обычно относятся к одному типу. После поглощения возбуждающих фотонов и ион 1, и ион 3 могут быть возбуждены до возбужденного состояния, соответственно. Ион 1 и ион 3 могут одновременно взаимодействовать с ионом 2, совместно передавать содержащуюся в них энергию и переводить ион 2 в более высокое состояние. Возбужденный ион 2 может релаксировать обратно в свое основное состояние, испуская преобразованный фотон.

### Кросс-релаксация (КР)

КР на рисунке 1.3г представляет собой процесс передачи энергии, возникающий в результате ион-ионного взаимодействия, при котором ион 1 передает часть своей возбужденной энергии иону 2 посредством процесса  $E2(\text{ион } 1) + G(\text{ион } 2) \rightarrow E1(\text{ион } 1) + E1(\text{ион } 2)$ . Ион 1 и ион 2 могут быть как одинаковыми, так и разными, а ион 2 в некоторых случаях также может находиться в возбужденном состоянии. Процесс КР является фундаментальным результатом ион-ионного взаимодействия; его эффективность находится в тесной зависимости от концентрации легирующей примеси. КР является основной причиной известной как «концентрационное тушение».

### Фотонная лавина (ФЛ)

Процесс ФЛ является одним из самых эффективных видов АК, который впервые был обнаружен Чивианом в 1979 году [102]. Процесс ФЛ – наименее наблюдаемый среди всех механизмов АК, представляющий собой циклический процесс, который включает процессы ПВС для возбуждающего света и процесс эффективной КР, создающей обратную связь (рисунок 1.3д).

Уровень E1 иона 2 изначально заселен нерезонансным слабым поглощением в основном состоянии. Циклический процесс начинается с процесса ПВС, в котором происходит возбуждение иона 2 на уровне E1 до уровня E2. Затем происходит эффективный КР процесс E2 (ион 2) + G (ион 1) → E1 (ион 2) + E1 (ион 1) между ионом 1 и ионом 2. В результате ион 1 передает свою энергию иону 2, чтобы заполнить его уровень (E1), образуя полную петлю. Эффект процесса закикливания заключается в том, что один ион 2 в метастабильном состоянии E1 производит два иона 2 в этом состоянии. Когда возникает циклический процесс, два иона 2 в состоянии E1 дадут четыре; четыре дадут восемь, вызывая лавинный эффект для заполнения иона 2 в его состоянии E1 и, таким образом, происходит АК ФЛ от излучающего уровня E2.

Для получения ап-конверсионной люминесценции оптически инертную матрицу легируют ионами РЗЭ, поскольку они имеют структуру электронных уровней энергии для реализации многофотонных переходов и передачи энергии. Комбинации Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> чаще всего используют для легирования матриц, поскольку между ними наблюдается эффективная ап-конверсионная передача энергии [20, 22-23, 99, 103-105]. Механизм АК между ионами Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> описан диаграммой энергетических уровней ионов Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и Tm<sup>3+</sup> (рисунок 1.4).

При легировании парой Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> наблюдаются зеленые и красные полосы излучения посредством двухфотонного процесса поглощения энергии [106]. Заселение уровня <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> иона Er<sup>3+</sup> происходит за счет передачи энергии с уровня <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> иона Yb<sup>3+</sup>. Безызлучательная релаксация <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> приводит к заселению уровня <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. Второй испущенный фотон с длиной волны 980 нм с возбужденного иона Yb<sup>3+</sup> приводит к одному из следующих переходов: <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> с заселением высокоэнергетического уровня <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> или <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> с заселением высокоэнергетического уровня <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. В случае реализации первого из описанных переходов, т.е. с заселением уровня <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub>, возможны два безызлучательных перехода с уровня <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> на уровни <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> и <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> с последующими излучательными переходами (<sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>) в зеленой области спектра. В случае реализации второго перехода, т.е. заселение уровня <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>, происходит люминесценция в красной области спектра (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>).

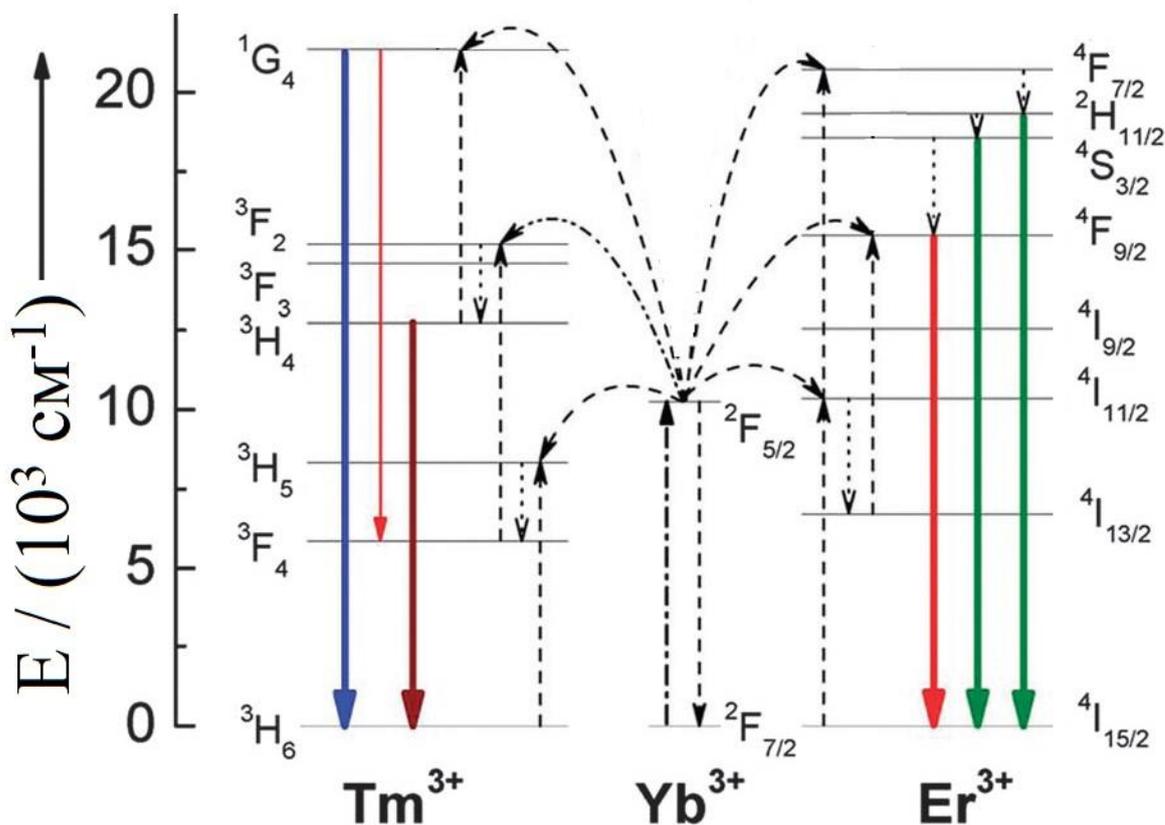
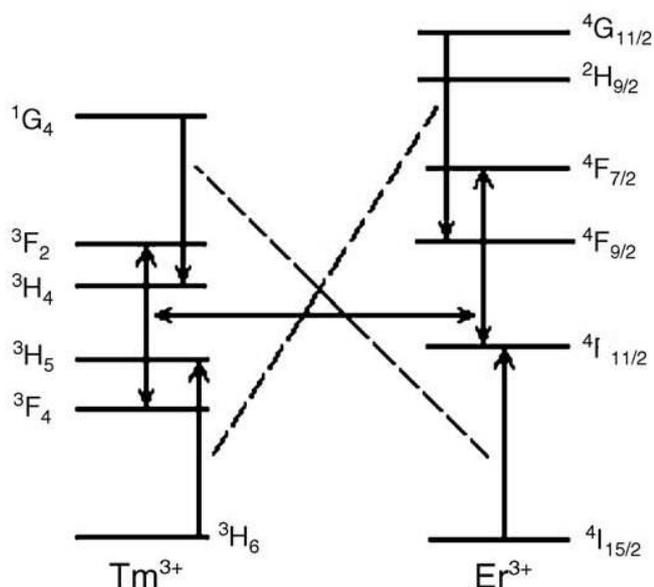


Рисунок 1.4. Диаграмма энергетических уровней ионов  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ .

При легировании парой  $Yb^{3+}/Tm^{3+}$  возникают синие и красные полосы излучения посредством трехфотонного процесса поглощения энергии [107]. При возбуждении на длине волны 980 нм происходит нерезонансная передача энергии от заселенного уровня  $^2F_{5/2}$  иона  $Yb^{3+}$  на уровень  $^3H_5$  иона  $Tm^{3+}$ . Последующий безызлучательный многофононный распад  $^3H_5 \rightarrow ^3F_4$  также заполняет уровень  $^3F_4$ . Вторая передача энергии от возбужденных ионов  $Yb^{3+}$  может заселить более высокие энергетические состояния  $^3F_2$  и  $^3F_3$  от уровня  $^3F_4$  иона  $Tm^{3+}$ , а впоследствии безызлучательная релаксация приводит к заселению уровня  $^3H_4$  и интенсивному красному излучению ( $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ ). Третья передача энергии, наконец, заполняет уровень  $^1G_4$ , после которой наблюдается люминесценция в синем ( $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ ) и красном ( $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ ) диапазонах спектра.

При легировании комбинацией  $Yb^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$  кроме описанных выше механизмов передачи энергии, возможно протекание параллельных процессов КР ( $Er^{3+}, ^4G_{11/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ )  $\leftrightarrow$  ( $Tm^{3+}, ^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ ) и ( $Tm^{3+}, ^1G_4 \rightarrow ^3H_4$ )  $\leftrightarrow$  ( $Er^{3+}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ) между ионами  $Er^{3+}$  и  $Tm^{3+}$  (рис. 1.5) [108]. Первый процесс приводит к увеличению заселенности уровня  $^3H_5$  иона  $Tm^{3+}$  и является причиной сильного красного излучения иона  $Er^{3+}$  (переход  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). В результате второго процесса КР увеличивается заселенность уровня  $^4I_{11/2}$  иона  $Er^{3+}$  и возможность перехода  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  иона  $Tm^{3+}$ . Однако, существует еще один процесс КР, когда энергия с энергетического уровня  $^3H_4$  иона  $Tm^{3+}$  передается на энергетический уровень  $^4I_{13/2}$  иона  $Er^{3+}$ , тем самым увеличивается

интенсивность зеленой люминесценции  $\text{Er}^{3+}$ . Однако, поскольку энергетический уровень  $^3\text{H}_4$  заселяется путем перекрестной релаксации с энергетического уровня  $^1\text{G}_4$  иона  $\text{Tm}^{3+}$ , это по существу приводит к перераспределению энергии, уменьшению интенсивности синей люминесценции иона  $\text{Tm}^{3+}$  и росту интенсивности зеленой полосы люминесценции иона  $\text{Er}^{3+}$  [109].



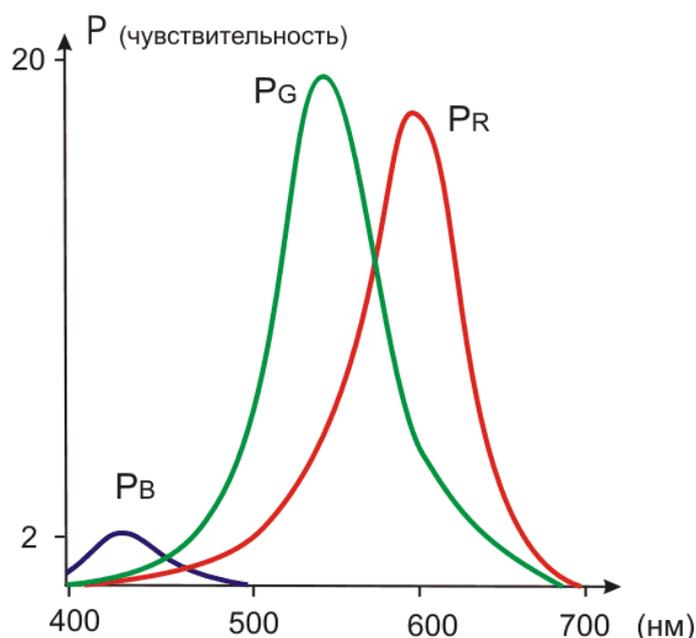
*Рисунок 1.5. Диаграмма энергетических уровней, описывающая процессы кросс-релаксации (пунктирные линии) и энергетического обмена (сплошная стрелка) между ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ .*

## 1.5. Диаграмма цветности CIE

Изучение люминесцентных характеристик материалов осуществляется с помощью измерения спектральной кривой люминесценции в виде зависимости интенсивности излучения от длины волны  $I(\lambda)$ . Важной характеристикой данной кривой является соответствующая ей точка на диаграмме цветности. Поскольку основной задачей является отработка методики получения такого состава, на основе которого получается осуществить люминесценцию с заданными координатами цветности, например, белого, то удобным способом анализа является определение зависимости координат цветности на диаграмме цветности от состава образца.

Люминесцентная спектральная кривая представляет собой непрерывный поток электромагнитных волн с различными длинами волн и амплитудами, характеризуемый зависимостью  $I(\lambda)$ . Общая мощность излучения равна площади, образуемой данной зависимостью.

Особенности восприятия цвета человеческим глазом заключаются в том, что сетчатка глаза содержит два типа фоторецепторов – палочки, обладающие широкой спектральной кривой чувствительности (не различающие цвета) и колбочки, характеризующиеся узкими спектральными кривыми (различающие цвета). Колбочки бывают трех видов – их различают по диапазону длин волн, в рамках которых они фотовосприимчивы (рисунок 1.6) [110].



**Рисунок 1.6.** Чувствительность трех типов колбочек к разным участкам спектра.

Каждой спектральной функции  $I(\lambda)$  можно сопоставить тройку чисел  $(R, G, B)$ , вычисляемую по формулам (1.10):

$$\begin{cases} R = \int I(\lambda)P_R(\lambda)d\lambda, \\ G = \int I(\lambda)P_G(\lambda)d\lambda, \\ B = \int I(\lambda)P_B(\lambda)d\lambda \end{cases} \quad (1.10),$$

где  $P_R(\lambda), P_G(\lambda), P_B(\lambda)$  – весовые функции чувствительности колбочек различных типов, графики которых изображены на рисунок 1.6.

В результате, человеческий глаз каждой спектральной кривой приводит в соответствие три числа, при этом данное соответствие не является взаимно однозначным. Из чисел  $(R, G, B)$  невозможно извлечь вид спектральной кривой. Вполне вероятна ситуация, когда различные спектральные кривые приводят к одному цветовому ощущению.

Суммарная кривая чувствительности глаза к свету изображена на рисунке 1.7.



*Рисунок 1.7. Кривая чувствительности глаза к свету.*

Восприятие человеческим глазом произвольной спектральной кривой описывается формулой (1.11):

$$Y(\lambda) = \int I(\lambda)P(\lambda)d\lambda \quad (1.11),$$

где  $P(\lambda) = P_R(\lambda) + P_G(\lambda) + P_B(\lambda)$  (1.12).

В конце 1920-х годов В.Д. Райтом [111] и Дж. Гилдом [112] были проведены эксперименты, по результатам которых обнаружилось недостатки RGB-модели. Значения коэффициентов ( $R, G, B$ ) определялись экспериментально для различных длин волн из видимой части спектра (рисунок 1.8). При этом обнаружилось, что при определенных длинах волн коэффициенты становятся отрицательными, что влечет за собой невозможность отображения всех длин волн в рамках данной модели.

В результате возникла необходимость введения другой цветовой модели, которая бы описывала все видимые цвета с помощью неотрицательных коэффициентов.

В 1931 г. CIE (Commission Internationale de L'Eclairage – Международная комиссия по стандартам освещенности, МКО) приняла стандартные кривые для гипотетического идеального наблюдателя (рисунок 1.9).

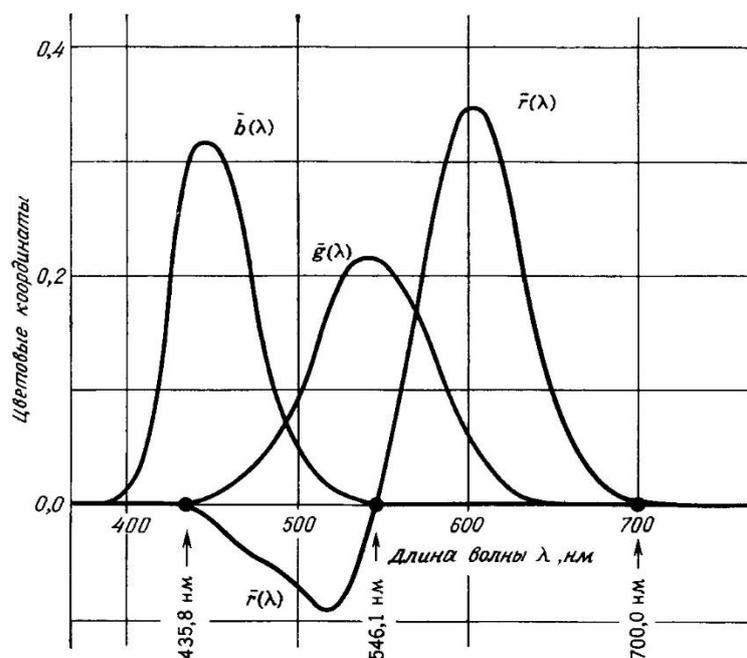


Рисунок 1.8. Кривые коэффициентов сложения (удельные координаты) [113].

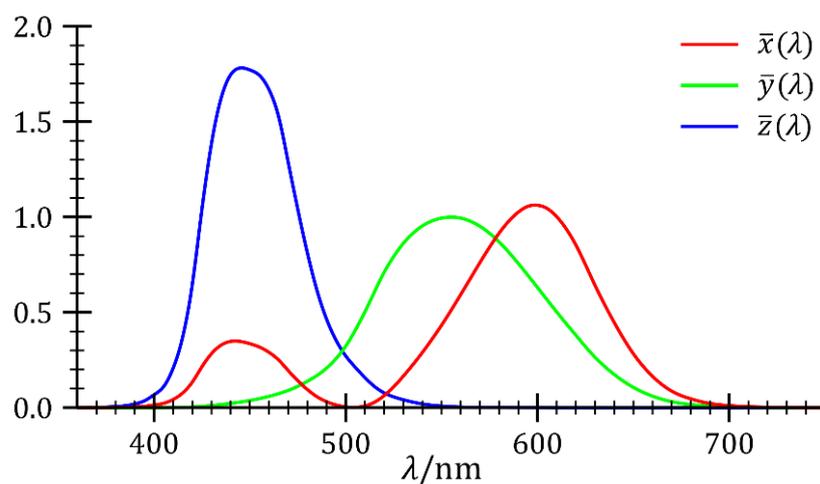


Рисунок 1.9. Кривые сложения гипотетического идеального наблюдателя.

С их помощью строится цветовая модель CIE XYZ, где величины  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  задаются соотношениями (1.13):

$$\begin{aligned}
 X &= \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda, \\
 Y &= \int I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda, \\
 Z &= \int I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

Этими тремя числами  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  любой цвет, воспринимаемый глазом, можно охарактеризовать однозначно.

Кривая, отвечающая за вторую координату  $Y$ , совпадает с кривой чувствительности глаза к свету.

Величина  $Y$ , выражающая интенсивность с учетом спектральной чувствительности глаза, называется люминантностью (CIE luminance).

В ряде случаев возникает необходимость отделить информацию о люминантности от информации о самом цвете. С этой целью вводятся так называемые хроматические координаты  $x$  и  $y$  (1.14-1.15):

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1.14),$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (1.15).$$

Любой цвет, воспринимаемый глазом, можно охарактеризовать тройкой чисел  $(x, y, Y)$ ; по ней тройку  $X, Y$  и  $Z$  можно восстановить однозначно.

При изменении длины волны  $\lambda$  вдоль видимого диапазона точка  $(x, y)$  описывает кривую на плоскости переменных  $x$  и  $y$ . Если концы этой кривой соединить отрезком (рисунок 1.10), то внутри получившейся области будут находиться все видимые цвета. При этом сам построенный отрезок будет соответствовать сиреневым цветам, которые спектральными не являются (им не соответствует никакая длина волны: сиреневые цвета являются взвешенной смесью красного и синего цветов).

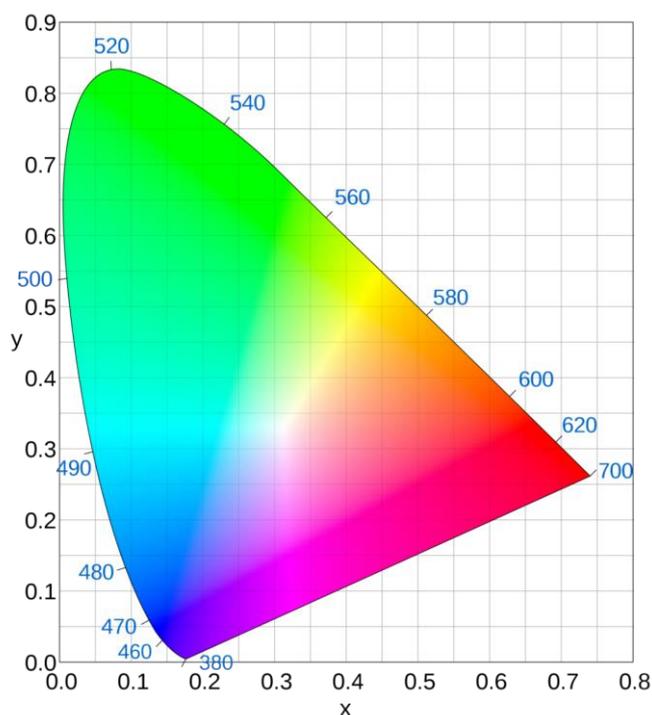


Рис. 1.10. Диаграмма цветности CIE.

Еще одним неспектральным цветом является белый цвет, который представляет собой смесь всех цветов. CIE определяет белый цвет, при помощи спектральной кривой  $D_{65}$ , которая вводит его как приближение обычного дневного света. Координаты белого цвета в системе CIE XYZ обозначают через  $(X_n, Y_n, Z_n)$  и соответствуют величинам  $1/3, 1/3, 1/3$ , а в координатах  $(x, y)$   $0.333$  и  $0.333$ , соответственно [114].

## ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ 1

1. Неорганические фториды обладают уникальным набором физико-химических свойств. Они прозрачны в широком диапазоне длин волн; обладают низкой энергией фононов, что позволяет минимизировать безызлучательные процессы; обладают лучшими механическими свойствами, по сравнению с хлоридами, бромидами и йодидами; термически устойчивы и малорастворимы в воде. Все это делает неорганические фториды весьма привлекательными материалами для фотоники.

2. Существуют различные методы синтеза нанопорошков на основе фторида стронция, легированного РЗЭ: термическое разложение трифторацетатов, гидротермальный метод, сольватермальный метод, соосаждение из водных растворов, золь-гель метод, микроволновой нагрев в ионной жидкости, механохимический синтез, синтез при использовании горения и метод спекания. Проведенный анализ преимуществ и недостатков каждого из методов позволил выбрать метод соосаждения из водных растворов, т.к. он имеет ряд преимуществ: дешевизна процесса, высокая производительность и простота аппаратного оформления. При использовании данного метода синтеза необходимо учитывать, что получение наноразмерных порошков может сопровождаться адсорбцией воды на поверхности частиц, возможностью загрязнения осадков примесями из маточного раствора и склонностью частиц к агломерации. Описанные выше недостатки возможно избегать при использовании процессов сушки, промывки и поверхностно-активных веществ (ПАВ), соответственно.

3. Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие энергию из ближней инфракрасной (БИК) области спектра в видимый диапазон с помощью нелинейного оптического процесса являются перспективными материалами фотоники. Они широко используются для визуализации лазерного излучения ближнего ИК диапазона, термометрии, увеличения КПД солнечных панелей, маркировки ценных бумаг и различных видов пластика. Благодаря высокой биосовместимости ап-конверсионные люминофоры нашли свое применение в биовизуализации и нанотермометрии, поскольку имеют хорошую глубину проникновения излучения.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ОБРАЗЦОВ

### 2.1. Характеристика исходных реактивов

Все используемые в работе реактивы приведены в Таблице 2.1. Реактивы не проходили дополнительные стадии очистки.

*Таблица 2.1. Используемые реактивы.*

Название реактива	Химическая формула	Марка/ квалификация	Производитель
Нитрат стронция	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99.99 мас.%	ЛАНХИТ
Шестиводный нитрат иттербия	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.99 мас.%	ЛАНХИТ
Пятиводный нитрат эрбия	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.99 мас.%	ЛАНХИТ
Пятиводный нитрат тулия	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.99 мас.%	ЛАНХИТ
Фторид аммония	$\text{NH}_4\text{F}$	Ч.Д.А.	Химзавод Фторсолей
Фтороводородная кислота, 48% водный раствор	48% HF	ОС.Ч. 27-5	Сигма-Тек
Фторид натрия	$\text{NaF}$	Ч.	Химзавод Фторсолей
Двухводный фторид калия	$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Х.Ч.	Химзавод Фторсолей
Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	99%	Sigma Aldrich
Серная кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Х.Ч.	ХИММЕД
Гидроксид калия	$\text{KOH}$	Х.Ч.	ХИММЕД
Фенолфталеин	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Ч.Д.А.	ХИММЕД
Борная кислота	$\text{H}_3\text{BO}_3$	–	Тульская фармацевтическая фабрика
Метиловый красный	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	Ч.Д.А.	ХИММЕД
Соляная кислота	$\text{HCl}$	ОС.Ч. 20-4	Сигма-Тек
Реактив Несслера	$\text{K}_2\text{HgI}_4 \cdot \text{NaOH}$	Ч.Д.А.	Уральский завод химических реактивов
Бидистиллированная вода	$\text{H}_2\text{O}$	–	–

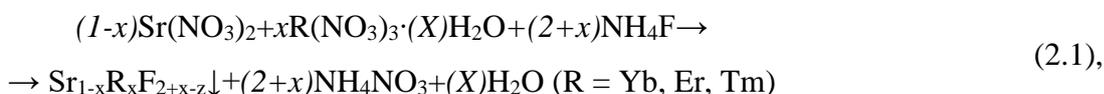
### 2.2. Методика синтеза порошков фторидов

Синтез порошков фторидов осуществляли методом соосаждения из водных растворов. Достоинствами метода являются: высокая скорость и производительность процесса, возможность регулирования гранулометрического и фазового состава осадка, высокий выход конечного продукта (не менее 90 %), простота аппаратного оформления и экономичность процесса. Синтез порошков методом соосаждения из водных растворов имеет ряд недостатков: адсорбция воды на поверхности частиц и возможность загрязнения осадков примесями из

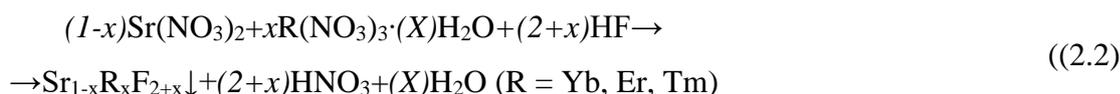
маточного раствора. Следует также учитывать, что сушка осадков на воздухе может приводить к гидролизу поверхности частицы, адсорбированной на ней водой.

Процесс синтеза описывается следующими химическими реакциями (2.1-2.4):

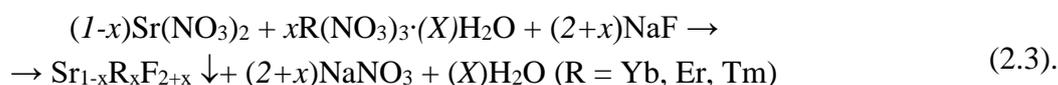
- С использованием в качестве фтор-агента фторида аммония (2.1):



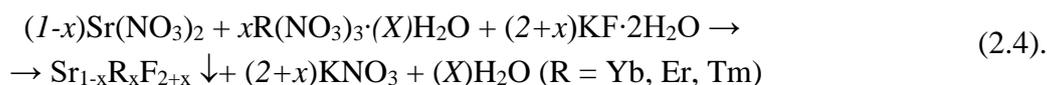
- С использованием в качестве фтор-агента фтороводородной кислоты (2.2):



- С использованием в качестве фтор-агента фторида натрия (2.3):



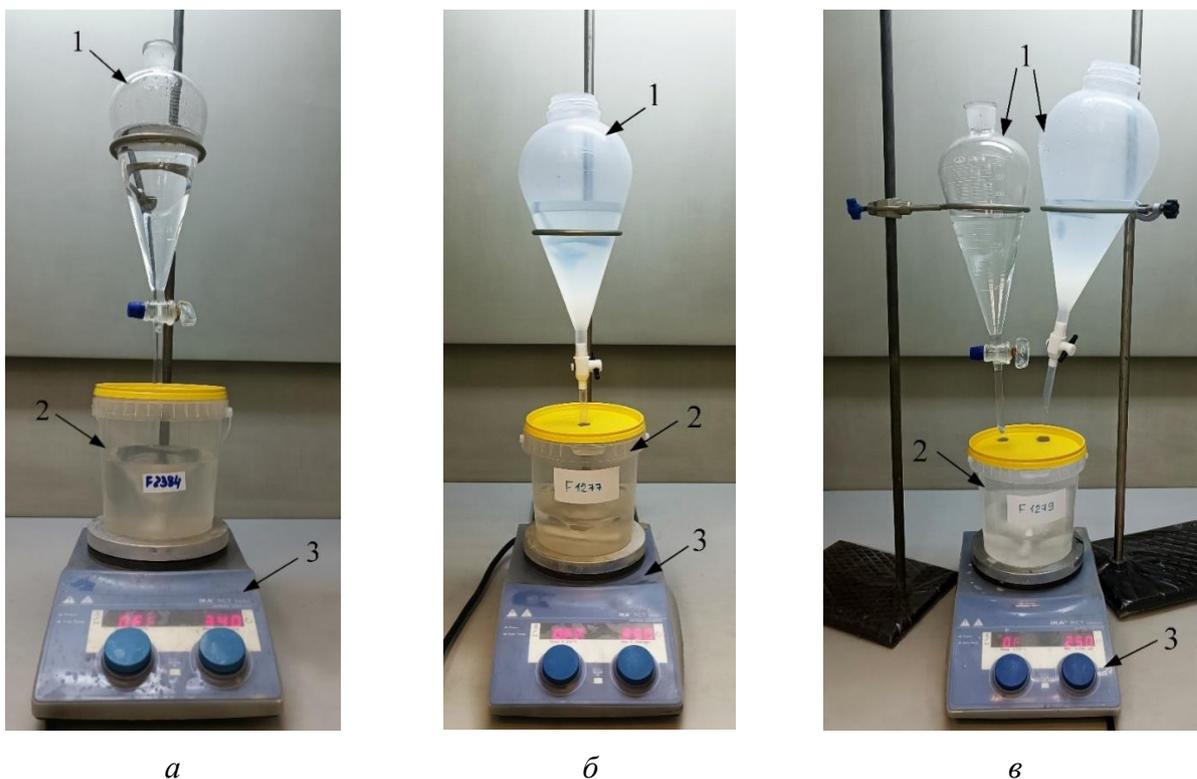
- С использованием в качестве фтор-агента фторида калия (2.4):



Методика синтеза порошков фторидов заключалась в следующем: сначала готовились растворы нитрата стронция (0.08 М) и нитратов РЗЭ (0.08 М), которые затем перемешивались в течение 10–15 минут с помощью магнитной мешалки. Синтез проводили путем покапельного добавления растворов в полипропиленовый реактор различными методами (рисунки 2.1 и 2.2).

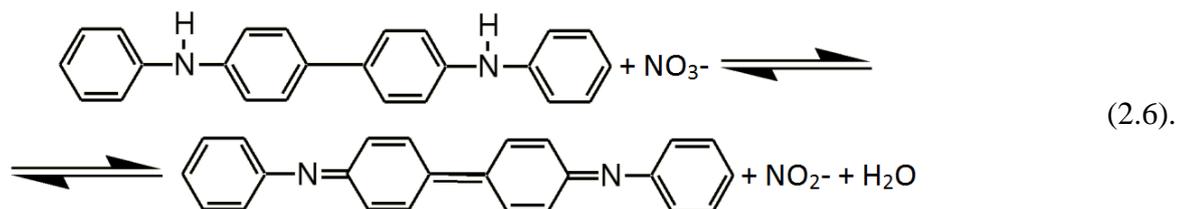
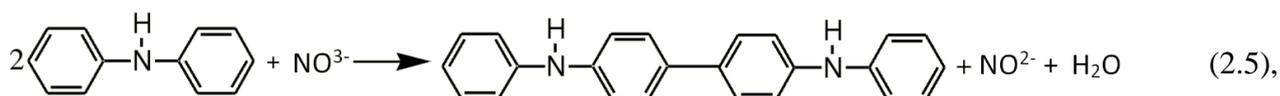


**Рисунок 2.1.** Схема установки для смешивания растворов при использовании водяной бани: 1 – дозатор подачи исходных растворов, 2 – реактор из полипропилена, 3 – верхнеприводная мешалка, 4 – водяная баня.



**Рисунок 2.2.** Схема установки для смешивания растворов: а – прямой порядок подачи реагентов; б – обратный порядок подачи реагентов; в – совместный порядок подачи реагентов (1 – дозатор подачи исходных растворов, 2 – реактор из полипропилена, 3 – магнитная мешалка).

*Прямой порядок* – покапельное добавление раствора нитратов к раствору фторирующего агента с использованием водяной бани при температуре 60–65 °С и без водяной бани. *Обратный порядок* – покапельное добавление раствора фторирующего агента к раствору нитратов. *Совместное осаждение* – одновременное покапельное добавление растворов нитратов и фторирующего агента в воду. В качестве фторирующих агентов использовали раствор фторида аммония (0.16 М при избытке 7 или 114 % от стехиометрии), фтороводородной кислоты (48 % при 6 или 12 кратном избытке от стехиометрии), фторида натрия (0.16 М при избытке 7 % от стехиометрии) и двухводного фторида калия (0.16 М при избытке 7 %). По завершении покапельного добавления полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали, осадок промывали либо разбавленным раствором фторида аммония или фтороводородной кислоты, либо водой с контролем чистоты отмывки от нитрат-ионов качественной реакцией с дифениламином. Эта реакция основана на окислении дифениламина. При этом вначале образуется бесцветный дифенилбензидин (2.5), который при дальнейшем окислении превращается в хиноидное производное дифенилбензидина (2.6), имеющее синюю окраску.



При использовании в качестве фторирующих агентов NaF и KF осадки плохо оседали при промывке, поэтому отмывку от нитрат-ионов проводили в диализных мешках (Orange Scientific, размер пор 6-8 кДа, диаметр 50 мм).

Полученные осадки либо сразу сушили при температуре 45 °С, либо в случае плохого осаждения сначала центрифугировали в течение 5 минут при скорости вращения 10000 об/мин и далее сушили при температуре 45 °С. Высокотемпературную сушку осадка проводили в платиновом тигле при температуре 600 °С в течение 1 часа при скорости нагрева 10°/мин.

Например, для синтеза порошка состава  $\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$  с теоретическим выходом продукта 5 г при использовании 7 % избытка фторида аммония и концентрации растворов  $C_{(\text{р-ра РЗЭ})} = 0.08 \text{ М}$  и  $C_{(\text{р-ра NH}_4\text{F})} = 0.16 \text{ М}$ , массы навесок исходных реактивов составили:  $m[\text{NH}_4\text{F}] = 3.0900 \text{ г}$ ,  $m[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2] = 7.4769 \text{ г}$ ,  $m[\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.8824 \text{ г}$ ,  $m[\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 0.2512 \text{ г}$ . Объемы дистиллированной воды: для фторида аммония 520 мл, для нитратов РЗЭ 440 мл. Практический выход полученного порошка составил 90 %.

## 2.3. Методы исследования

### Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE с  $\text{CuK}\alpha_1$  излучением ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ). Для регистрации рентгенограмм образец тщательно растирали в порошок и помещали в кювету. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью 2 град/мин в интервале углов от 7 до 75 градусов  $2\theta$ . Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью рентгеновской порошковой базы данных JCPDS. Для расчета параметров решетки ( $a$ ) использовали программу TOPAS ( $R_{\text{wp}}$  не более 5).

### Сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом

Сканирующую (растровую) электронную микроскопию (СЭМ) проводили на микроскопе Carl Zeiss NVision 40 high-resolution с приставкой Oxford Instruments XMAX (80 mm<sup>2</sup>) для

энергодисперсионного анализа (EDX). Оценку размера частиц проводили в программе ImageJ по 50 частицам.

## **Спектрально-люминесцентный анализ**

### ***Регистрация спектров люминесценции и расчет энергетического выхода люминесценции (ИОФ РАН)***

Спектральные исследования включали в себя регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и оценку энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (EY).

Спектры ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра регистрировали с помощью установки для лазерно-индуцированной люминесцентной спектроскопии, включающей волоконно-оптический спектроанализатор ЛЭСА-01-Биоспек и лазер с длиной волны 974 нм. Эффективность преобразования оценивали, как отношение мощности, излученной ионами активаторами (акцепторами) в видимом диапазоне к мощности, поглощенной на длине волны 974 нм, соответствующей поглощению ионов сенсibilизатора (донора):

$$EY = \frac{E_{\lambda_{em}} \cdot N_{\lambda_{em}}}{E_{\lambda_{abs}} \cdot N_{\lambda_{abs}}} \quad (2.7),$$

где  $E_{\lambda_{em}}$ ,  $E_{\lambda_{abs}}$  – энергия излученных и поглощенных квантов на длине волны  $\lambda$ , соответственно;  $N_{\lambda_{em}}$ ,  $N_{\lambda_{abs}}$  – количество излученных и поглощенных фотонов на длине волны  $\lambda$ , соответственно. Излученная и поглощенная мощности были рассчитаны на основании интегральных площадей под пиками спектров люминесценции в видимой части спектра (диапазон 500–700 нм) и мощности лазерной накачки, поглощенной образцом (970–980 нм). Мощность лазерной накачки, поглощенная образцом, рассчитывалась как разница между интегральными площадями под пиками, соответствующими рассеянию лазерного излучения референсным образцом без поглощения и исследуемым поглощающим образцом. Для учета аппаратной функции спектрометра, система была откалибрована с помощью светодиодов различных длин волн известной мощности [115, 116]. Величина ошибки определения величины энергетического выхода составляла 0.02 %.

### ***Регистрация спектров люминесценции и расчет квантового выхода люминесценции (Карлсруйский Технологический Институт, Германия)***

В качестве источника возбуждения использовали лазерный диод с длиной волны 980 нм (Roithner), установленный в термостабилизированном держателе (TCLDM9, Thorlabs) и управляемый контроллером лазерных диодов (ITC4001, Thorlabs). Мощность лазерного излучения регулировалась с помощью регулируемого вращающегося фильтра нейтральной

плотности (Thorlabs). Для измерений квантового выхода (QY) лазерный луч фокусировался линзой (фокусное расстояние 75 см) и направлялся в интегрирующую сферу (Labsphere) диаметром 15 см. Размер луча на образце был измерен с помощью сканирующего щелевого оптического профилометра луча (Thorlabs) и составил  $0.9 \times 1.3 \text{ мм}^2$  (4-sigma). Для сбора излучения интегрирующей сферы и передачи его на спектрометр (C200, Thorlabs) использовалось оптическое волокно диаметром 1 мм (FP1000URT, Thorlabs). Во время измерения поглощения (измерение лазера при прямом и косвенном возбуждении образца и пустой сферы) использовались короткие времена интегрирования, обычно в 20-50 раз короче, чем при регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции. Все необработанные зарегистрированные спектры были пересчитаны для получения спектров мощности с использованием значения времени интегрирования. Линейность сигнала в зависимости от времени интегрирования CCD-матрицы была подтверждена экспериментально. Спектральный отклик всей системы детектирования был откалиброван с помощью калибровочной лампы (HL-3plus-INT-CAL, Ocean Optics), а затем к спектрам мощности была применена коррекция.

### ***Расчет координат цветности по спектрам люминесценции***

Для расчета координат цветности использовали величины интенсивности измеренной люминесценции ( $P_{\lambda_i}$ ) с учетом поправочных коэффициентов  $X_{\lambda_i}, Y_{\lambda_i}, Z_{\lambda_i}$  для каждой измеренной длины волны. На основе данных кривых сложения [117] по формулам 2.8-2.9 определяли координаты цветности ( $x, y$ ).

$$x = \frac{\sum X_{\lambda_i} P_{\lambda_i}}{\sum X_{\lambda_i} P_{\lambda_i} + \sum Y_{\lambda_i} P_{\lambda_i} + \sum Z_{\lambda_i} P_{\lambda_i}} \quad (2.8),$$

$$y = \frac{\sum Y_{\lambda_i} P_{\lambda_i}}{\sum X_{\lambda_i} P_{\lambda_i} + \sum Y_{\lambda_i} P_{\lambda_i} + \sum Z_{\lambda_i} P_{\lambda_i}} \quad (2.9).$$

С помощью программы ColorCalculator на диаграмму цветности наносили вычисленные координаты цветности.

### **Термогравиметрический анализ**

Дифференциально-термический анализ (ДТА) и гравиметрический анализ (ТГА) были проведены на дериватографе MOM Q-1500D и дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 404 F1 Pegasus, соответственно, в платиновых тиглях при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$  на воздухе.

## Химический анализ на содержание HF и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### *Определение содержания HF*

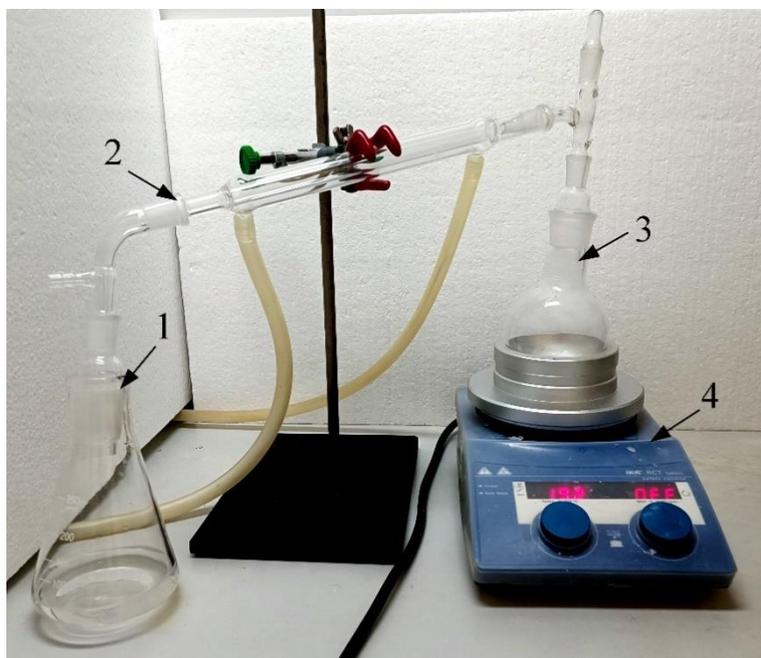
При синтезе образцов с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты образцы были исследованы на содержание HF, для чего была применена методика количественного определения HF. Навеску образца (*a*) переносили в коническую колбу и приливали 20.0 мл горячей ( $t \geq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) воды. Титрование проводили 0.1 М раствором гидроксида калия в присутствии 3-5 капель раствора фенолфталеина до появления розовой окраски, фиксируя количество израсходованного объема KOH ( $V_{\text{KOH}}$ ), пошедшего на титрование. Вычисление массовой доли фторида водорода (*X*), % проводили по формуле (2.10):

$$X_{\text{HF}} = (T_{\text{KOH/HF}} \cdot V_{\text{KOH}}) / a \quad (2.10),$$

где  $T_{\text{KOH/HF}} = 0,00834$  – титр раствора гидроксида калия по определяемому веществу – масса HF, соответствующая 1 мл раствора соляной кислоты концентрации точно 0.1 моль/л;  $V_{\text{KOH}}$  – объем раствора гидроксида калия, пошедший на титрование, мл; *a* – масса навески, г.

### *Определение содержания NH<sub>4</sub><sup>+</sup> по методу Кьельдаля*

Определение содержания NH<sub>4</sub><sup>+</sup> проводили по методу Кьельдаля (рисунок 2.3).



**Рисунок 2.3.** Схема установки для определения содержания NH<sub>4</sub><sup>+</sup> по методу Кьельдаля: 1 – приемная колба с поглотительным раствором борной кислоты, 2 – водоохлаждаемый холодильник, 3 – круглодонная перегонная колба с анализируемой пробой, 4 – плитка.

Метод основан на том, что аммиак поглощается борной кислотой. При взаимодействии аммиака с борной кислотой образуется борат аммония:  $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ . Таким образом, после отгонки аммиака в составе раствора – поглотителя присутствуют  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ . Ион аммония и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  проявляют свойства слабых кислот. Поскольку константы кислотности  $\text{NH}_4^+$  ( $pK_{\text{NH}_4} = 14 - pK_{\text{NH}_3} = 14 - 4.75 = 9.25$ ) и борной кислоты ( $pK_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 9.24$ ) столь малы, эти соединения не могут быть определены прямым титрованием щелочью. Константа основности борат-иона ( $pK_{\text{H}_2\text{BO}_3} = 14 - 9.24 = 4.76$ ) свидетельствует о том, что борат-ионы можно определить титрованием кислотой:  $\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{BO}_3$ .

Методика анализа состояла в следующем. Навеску вещества 1.5000-5.0000 г количественно переносили в круглодонную перегонную колбу с 80-100 мл воды. На дно колбы опускали несколько кипелок для равномерного кипения жидкости. В приемную колбу наливали 25 мл 4%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и герметично соединяли с холодильником. В перегонную колбу добавляли 10 мл 10 М раствора КОН и включали нагреватель перегонной колбы. Перегонку заканчивали, когда объем остаточного раствора в перегонной колбе составлял 20-30% от исходного объема. После этого производили отсоединение приемной колбы от холодильника и её содержимое количественно переносили в пустую мерную колбу на 200 мл и доводили объем воды до метки. Далее от полученного таким образом раствора отбирали аликвоту 50 мл ( $V_{\text{аликв}}$ ) и титровали ее 0.1 М раствором HCl с индикатором метиловым красным. Титрование заканчивали при наблюдении качественного изменения окраски раствора от желтого до малинового. Весовое содержание аммиака в процентах определяли по формуле (2.11).

$$X_{\text{NH}_4\text{F}} = (T_{\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot 200 \cdot 100\%) / (a \cdot V_{\text{аликв}}) \quad (2.11),$$

где  $T_{\text{HCl}/\text{NH}_4\text{F}} = 0.1 \cdot 37/1000 = 0.0037$  – титр раствора соляной кислоты по определяемому веществу – масса  $\text{NH}_4\text{F}$ , соответствующая 1 мл раствора соляной кислоты концентрации точно 0.1 моль/л;  $V_{\text{HCl}}$  – объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование аммиака в растворе, мл;  $V_{\text{аликв}}$  – объем аликвоты, мл;  $a$  – масса навески, г.

Вычисления проводили до третьего десятичного знака с последующим округлением результата до второго десятичного знака.

### ИК-спектроскопия

Спектры пропускания были зарегистрированы на спектрофотометрах CARY 5000 (Varian) в диапазоне 300–3300 нм и ИНФРАЛЮМ ФТ-08 (ЛЮМЭКС) в диапазоне 1250–25000 нм.

## ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### $\text{SrF}_2:\text{R}^{3+}$ ( $\text{R}^{3+} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$ )

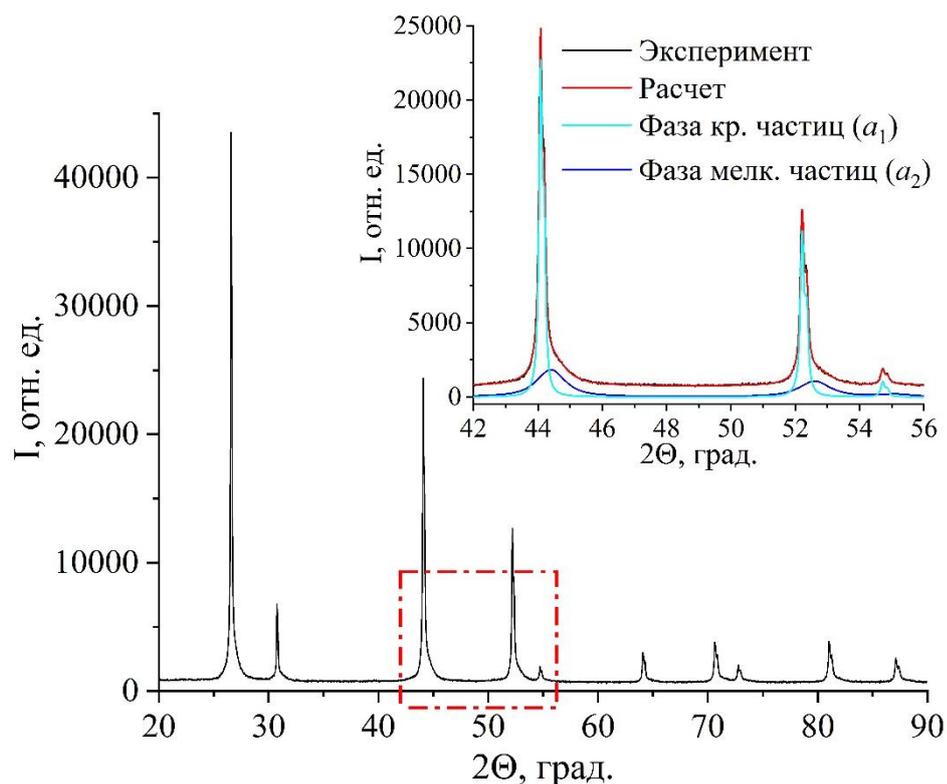
#### 3.1. Синтез образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$

Синтез образцов твердых растворов состава  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$  осуществлялся прямым методом соосаждения в водных нитратных растворах при больших и малых концентрациях фтор-агента, а также при разных его типах (HF,  $\text{NH}_4\text{F}$ , NaF и KF) в широком диапазоне концентраций РЗЭ (2.5–30.0 мол.%). При использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  (избыток 7 и 114 %) в качестве фтор-агента ряд синтезов проводили как в водяной бане при температуре 60-65 °С, так и при комнатной температуре. При использовании HF (6, 12 кратном избытке), NaF и KF (избыток 7 %) синтезы проводили при комнатной температуре. В Таблице 3.1.1 представлены результаты физико-химической характеристики синтезированных образцов.

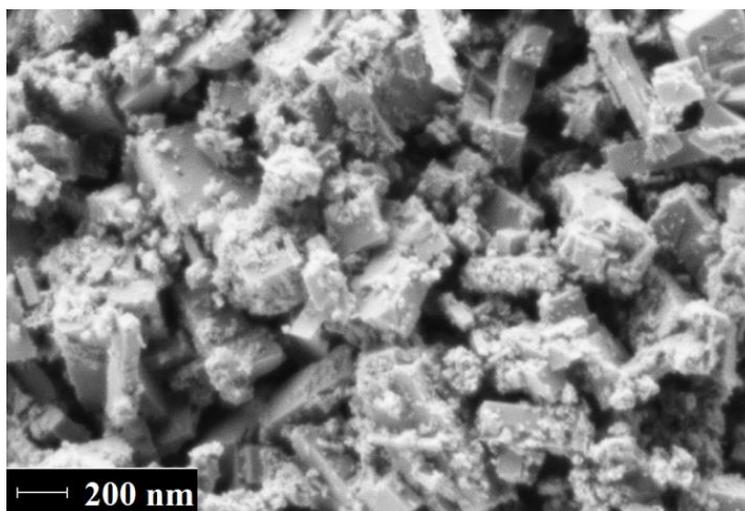
##### 3.1.1. Влияние типа и концентрации фтор-агента на рентгеноструктурные и микроструктурные характеристики образцов

Влияние типа фтор-агента (HF и  $\text{NH}_4\text{F}$ ), а также величины его избытка на микроструктуру порошка было изучено на образце с номинальным составом  $\text{Sr}_{0.955}\text{Yb}_{0.020}\text{Er}_{0.025}\text{F}_{2.045}$ . При использовании в качестве фтор-агента HF (12 кр. изб.) рентгенодифракционные пики образца F815, высушенного на воздухе при 45 °С имеют выраженное уширение у своего подножия, что хорошо различимо на вставке рисунок 3.1.1а. Данное уширение согласно рентгенографическим расчетам обусловлено фазой малых кристаллитов (синяя расчетная рентгенограмма на вкладке рисунка 3.1.1а), которые, судя по совпадению положений и интенсивностей пиков, структурно идентичны фазе крупных кристаллитов (бирюзовая расчетная рентгенограмма на вкладке рисунка 3.1.1а). Параметр решетки фазы крупных кристаллитов равен 5.808(1) Å, а фазы мелких кристаллитов 5.774(1) Å, что различимо из смещения пиков на рисунке 3.1.1а. Согласно расчетам, массовая доля фазы малых частиц составляет около 39 %.

Характерной особенностью микроструктуры полученного порошка является выраженная неоднородность гранулометрического состава. Из данных СЭМ (рисунок 3.1.1б) видно, что на фоне крупных ограненных кристаллитов размером до 500 нм различимы мелкие кристаллиты размером около 10 нм, что подтверждается результатами РФА (рисунок 3.1.1а).



*a*

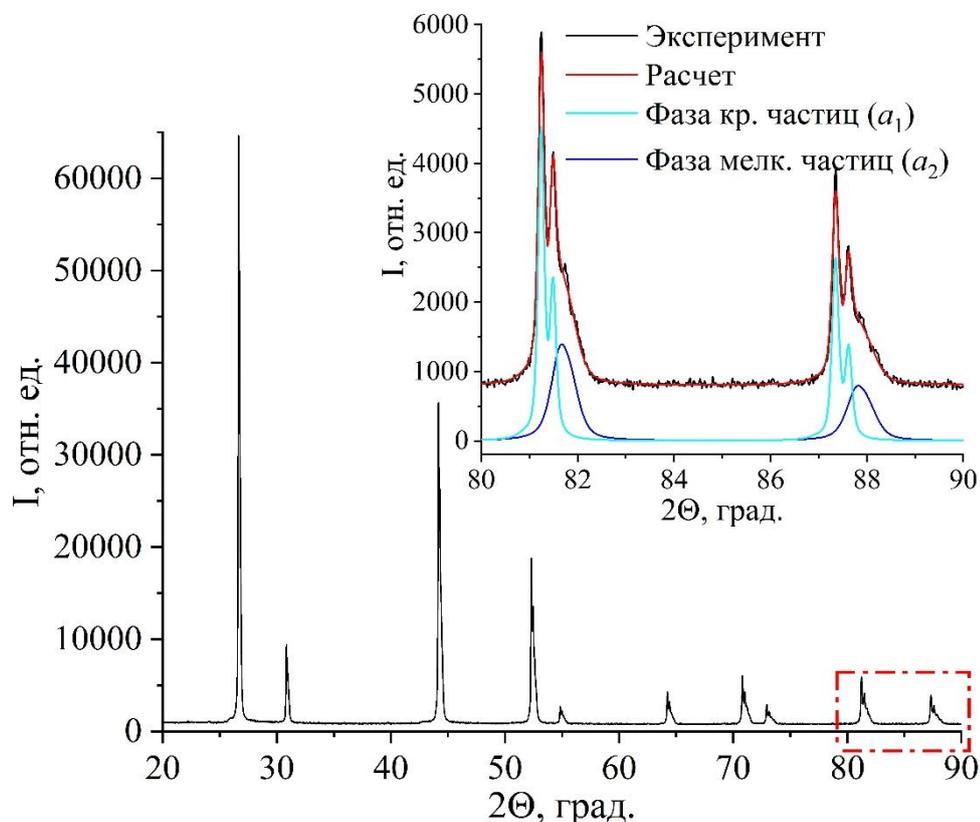


*б*

**Рисунок 3.1.1.** Анализ структурных и микроструктурных данных методами РФА (*a*) и СЭМ (*б*) образца номинального состава  $Sr_{0.955}Yb_{0.020}Er_{0.025}F_{2.045}$  (опыт F815), синтезированного с HF (12-ти кр. изб.) и высушенного на воздухе при 45 °С.

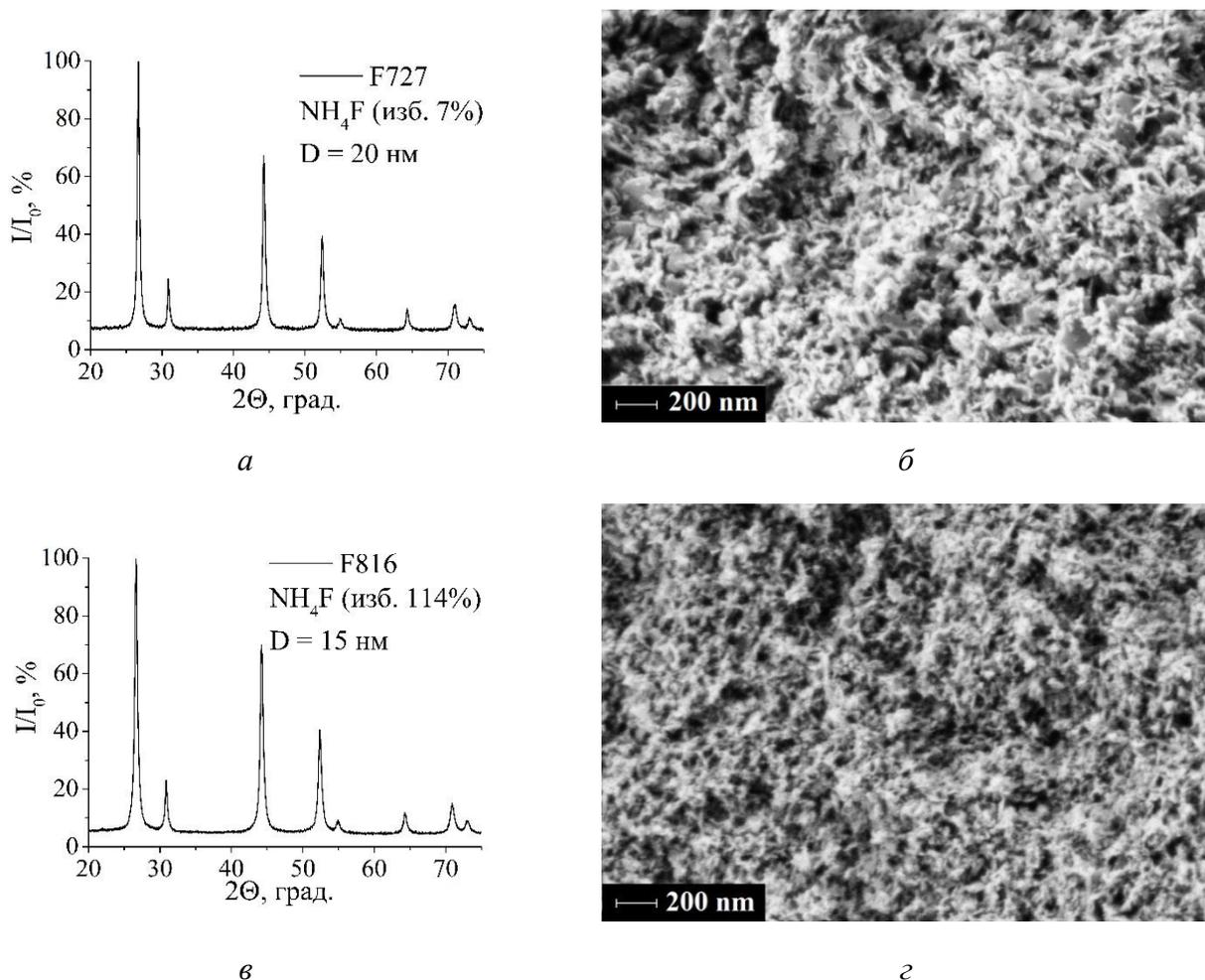
После высокотемпературной обработки при 600 °С сохраняется состояние морфологической разделенности на большие и малые кристаллиты, что наблюдается на рентгенограмме рисунка 3.1.2 – параметр решетки фазы крупных кристаллитов равен 5.798(1) Å, а фазы мелких кристаллитов 5.772(1) Å. Наблюдается небольшое уменьшение параметров решетки, связанное с выходом легколетучих компонентов, однако массовая доля фазы малых

кристаллитов практически не изменилась и составляет около 43 %, что свидетельствует об отсутствии механизмов смешивания фаз. Морфологическая разделенность образцов, полученных данным методом, препятствует их дальнейшему анализу, т.к. крайне затруднительно изучить отдельно спектроскопические свойства каждой из фаз, смешанных на наноуровне.



**Рисунок 3.1.2.** Рентгенограмма образца номинального состава  $Sr_{0.955}Yb_{0.020}Er_{0.025}F_{2.045}$  (опыт F815), синтезированного с HF (12-ти кратным изб.) после термообработки при  $600^\circ\text{C}$ .

При использовании фторида аммония в качестве фторирующего агента наблюдаются другие морфологические и микроструктурные особенности. На рисунке 3.1.3 приведены результаты данных РФА и СЭМ при использовании малого (7 %) и большого (114 %) избытка фтор-агента. Из рисунков 3.1.3а и 3.1.3в видно, что в обоих случаях образцы являются однофазными со структурой флюорита. Дифракционные пики симметрично уширены, что обусловлено преимущественно малостью размеров  $D$ . Из сравнения рисунков 3.1.3а и 3.1.3в видно, что с увеличением избытка фтор-агента, очень незначительно уменьшается рассчитанный параметр решетки и размер  $D$  с 20 до 15 нм. При сравнении данных СЭМ (рисунки 3.1.3б и 3.1.3г) видно, что при избытке фтор-агента 7 % наблюдается более широкий диапазон размеров частиц (15÷55 нм), а при избытке 114 % – более узкий (15÷35), соответственно.

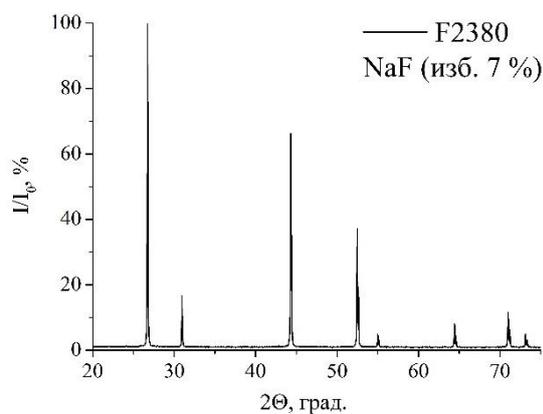


**Рисунок 3.1.3.** Анализ структурных и микроструктурных характеристик методами РФА и СЭМ образцов с номинальным составом  $\text{Sr}_{0.955}\text{Yb}_{0.020}\text{Er}_{0.025}\text{F}_{2.045}$ , полученных при разных концентрациях избытка  $\text{NH}_4\text{F}$ .

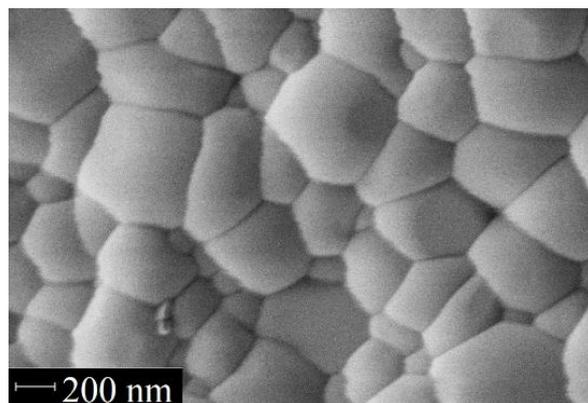
Уменьшение параметра решетки при избытке  $\text{NH}_4\text{F}$  114 % ( $a = 5.794(2) \text{ \AA}$ ) по сравнению с избытком  $\text{NH}_4\text{F}$  7 % ( $a = 5.796(2) \text{ \AA}$ ) наиболее вероятно связано с тем, что катион  $\text{NH}_4^+$  вошел в решетку  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}$ . Такая закономерность наблюдалась для всех образцов, синтезированных с  $\text{NH}_4\text{F}$  при избытке 114 %. Высокотемпературная обработка приводит к выходу легколетучих компонентов.

Для образцов твердого раствора номинального состава  $\text{Sr}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.04}$  было изучено влияние типа фторирующего агента ( $\text{NaF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{KF}$ ) на микроструктуру образцов. На рисунке 3.1.4 представлены результаты данных РФА и СЭМ после термообработки при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из рисунков 3.1.4а, 3.1.4в и 3.1.4д видно, что все образцы являются однофазными со структурой флюорита. Параметры решетки полученных образцов при различных типах фтор-агента ( $\text{NaF}$   $5.788(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$   $5.792(1) \text{ \AA}$  и  $\text{KF}$   $5.791(1) \text{ \AA}$ ) близки. При сравнении изображений СЭМ на рисунках 3.1.4б, 3.1.4г и 3.1.4е видно, что при синтезе с  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  в качестве фтор-агентов, частицы получают довольно крупными, в диапазоне  $140\div 600 \text{ nm}$  и  $125\div 450 \text{ nm}$ , соответственно.

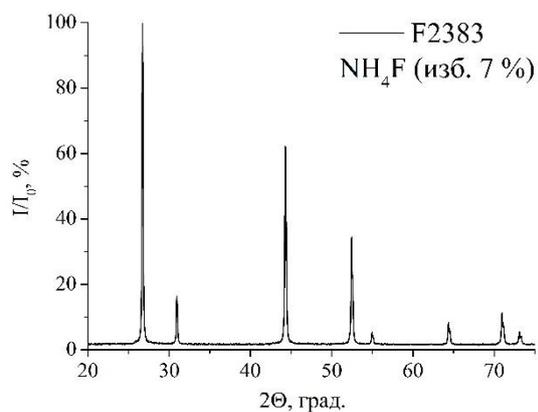
При синтезе с  $\text{NH}_4\text{F}$  в качестве фтор-агента частицы имели округлую форму размером в диапазоне от 25 до 85 нм. Малый размер частиц при использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  обусловлен



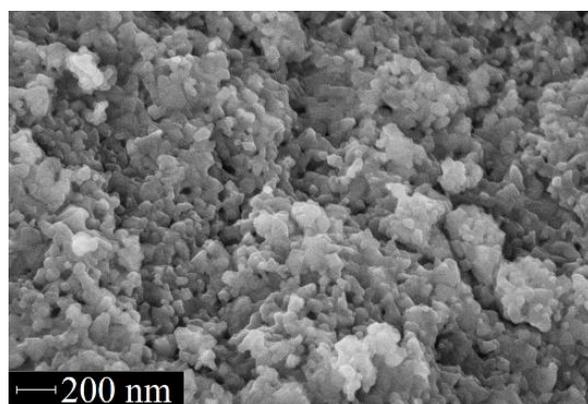
*a*



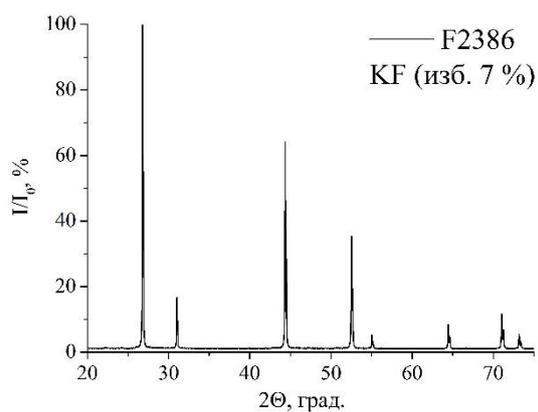
*б*



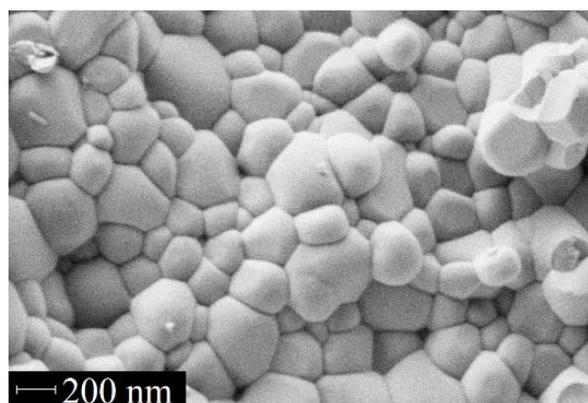
*в*



*г*



*д*



*е*

**Рисунок 3.1.4.** Анализ структурных и микроструктурных характеристик методами РФА (*a*, *в*, *д*) и СЭМ (*б*, *г*, *е*) образцов с номинальным составом  $\text{Sr}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.04}$ : *a* – синтез с  $\text{NaF}$ ; *в* – синтез с  $\text{NH}_4\text{F}$ ; *д* – синтез с  $\text{KF}$ .

активным улетучиванием NH<sub>3</sub> и HF при термообработке образцов при 600 °С.

**Таблица 3.1.1. Результаты характеристики синтезированных порошков твердых растворов**

*Sr<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> [118, 119].*

Номер опыта	Номинальный состав образца	Состав образца по EDX	T, °C	a, Å	D, nm	e	P, Вт/см <sup>2</sup>	EY, %
<b>Фтор-агент HF (6- кратный избыток)</b>								
F537	Sr <sub>0.70</sub> Yb <sub>0.20</sub> Er <sub>0.10</sub> F <sub>2.30</sub>	–	45	5.708(1)	9	0.303	1	0.01
			400	5.705(1)	10	0.129		
			600	5.702(1)	34	0.030		
<b>Фтор-агент HF (12- кратный избыток)</b>								
F815	Sr <sub>0.955</sub> Yb <sub>0.020</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.045</sub>	–	45	5.808(1) 5.774(1)	–	–	–	–
			600	5.798(1) 5.772(1)				
<b>Фтор-агент NH<sub>4</sub>F (7 % избыток)</b>								
F649	Sr <sub>0.97</sub> Yb <sub>0.02</sub> Er <sub>0.01</sub> F <sub>2.03</sub>	Sr <sub>0.967</sub> Yb <sub>0.023</sub> Er <sub>0.010</sub> F <sub>2.033</sub>	45	5.794(1)	20	0.029	1	4.94
			600	5.789(2)	>200	0.01		
F654	Sr <sub>0.925</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.075</sub>	Sr <sub>0.914</sub> Yb <sub>0.061</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.086</sub>	45	5.787(1)	20	0.105	1	2.09
			600	5.773(1)	>200	0.077		
F661	Sr <sub>0.895</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.105</sub>	Sr <sub>0.879</sub> Yb <sub>0.116</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.121</sub>	45	5.784(1)	19	0.182	1	3.39
			600	5.765(2)	>200	0.178		
F726	Sr <sub>0.975</sub> Yb <sub>0.020</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.025</sub>	Sr <sub>0.968</sub> Yb <sub>0.027</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.032</sub>	45	5.798(2)	18	0.028	1	2.04
			600	5.793(1)	>200	0.013		
F727	Sr <sub>0.955</sub> Yb <sub>0.020</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.045</sub>	Sr <sub>0.948</sub> Yb <sub>0.024</sub> Er <sub>0.028</sub> F <sub>2.052</sub>	45	5.796(2)	20	0.047	1	5.75 (1 ч) 1.36 (2 ч)
			600	5.788(1)	>200	0.029		
F728	Sr <sub>0.945</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.055</sub>	Sr <sub>0.931</sub> Yb <sub>0.064</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.069</sub>	45	5.795(1)	16	0.050	1	4.78
			600	5.783(1)	>200	0.041		
F729	Sr <sub>0.94</sub> Yb <sub>0.05</sub> Er <sub>0.01</sub> F <sub>2.06</sub>	Sr <sub>0.922</sub> Yb <sub>0.067</sub> Er <sub>0.011</sub> F <sub>2.078</sub>	45	5.794(1)	19	0.060	1	4.50
			600	5.782(1)	>200	0.056		
F730	Sr <sub>0.875</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.125</sub>	Sr <sub>0.841</sub> Yb <sub>0.133</sub> Er <sub>0.026</sub> F <sub>2.159</sub>	45	5.779(1)	13	0.296	1	0.64
			600	5.760(1)	188	0.191		
F807	Sr <sub>0.9475</sub> Yb <sub>0.0500</sub> Er <sub>0.0025</sub> F <sub>2.0525</sub>	Sr <sub>0.937</sub> Yb <sub>0.061</sub> Er <sub>0.002</sub> F <sub>2.063</sub>	45	5.793(2)	23	0.063	1	5.97
			600	5.784(1)	>200	0.064		
F808	Sr <sub>0.915</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.010</sub> F <sub>2.085</sub>	Sr <sub>0.889</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.011</sub> F <sub>2.111</sub>	45	5.789(1)	21	0.097	1	5.47
F817	Sr <sub>0.89</sub> Yb <sub>0.10</sub> Er <sub>0.01</sub> F <sub>2.11</sub>	Sr <sub>0.872</sub> Yb <sub>0.118</sub> Er <sub>0.010</sub> F <sub>2.128</sub>	45	5.784(1) 5.737(1)	15	0.084	1	1.28
			600	5.765(1)	164	0.176		
F818	Sr <sub>0.949</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.001</sub> F <sub>2.051</sub>	–	45	5.794(1)	19	0.041	1	2.22
			600	5.784(2)	>200	0.035		

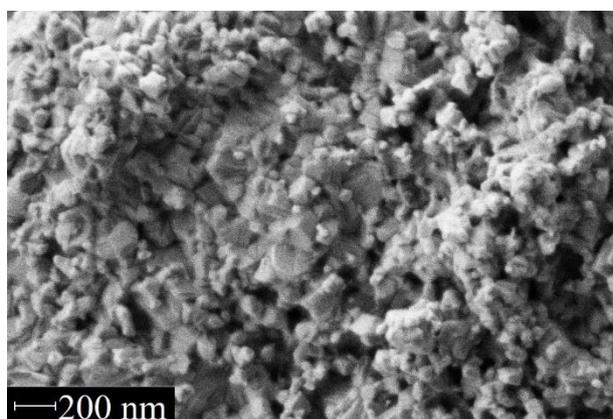
F949	Sr <sub>0.9225</sub> Yb <sub>0.0750</sub> Er <sub>0.0025</sub> F <sub>2.0775</sub>	Sr <sub>0.901</sub> Yb <sub>0.098</sub> Er <sub>0.001</sub> F <sub>2.099</sub>	45	5.793(2) 5.746(1)	26 11	0.032 0.29	1	3.99
			600	5.776(1)	>200	0.077		
F951	Sr <sub>0.920</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.080</sub>	Sr <sub>0.909</sub> Yb <sub>0.087</sub> Er <sub>0.004</sub> F <sub>2.091</sub>	45	5.794(2) 5.744(1)	34 11	0.044 0.27	1	5.36
			600	5.774(1)	>200	0.103		
F959	Sr <sub>0.91</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.09</sub>	Sr <sub>0.902</sub> Yb <sub>0.084</sub> Er <sub>0.014</sub> F <sub>2.098</sub>	45	5.794(2) 5.751(1)	–	–	1	5.91
			600	5.771(1)	>200	0.128		
F960	Sr <sub>0.905</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.020</sub> F <sub>2.095</sub>	Sr <sub>0.873</sub> Yb <sub>0.105</sub> Er <sub>0.022</sub> F <sub>2.127</sub>	45	5.788(1) 5.747(1)	–	–	1	4.53
			600	5.772(1)	125	0.129		
F961	Sr <sub>0.935</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.065</sub>	Sr <sub>0.908</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.017</sub> F <sub>2.092</sub>	45	5.796(1) 5.756(1)	–	–	1	6.73
			600	5.781(1)	167	0.109		
F962	Sr <sub>0.93</sub> Yb <sub>0.05</sub> Er <sub>0.02</sub> F <sub>2.07</sub>	Sr <sub>0.908</sub> Yb <sub>0.070</sub> Er <sub>0.022</sub> F <sub>2.092</sub>	45	5.793(1)	19	0.065	1	5.99
			600	5.774(2)	33	–		
F963	Sr <sub>0.965</sub> Yb <sub>0.020</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.035</sub>	Sr <sub>0.953</sub> Yb <sub>0.030</sub> Er <sub>0.017</sub> F <sub>2.047</sub>	45	5.796(1)	25	0.037	1	5.73
			600	5.790(1)	>200	0.031		
F964	Sr <sub>0.96</sub> Yb <sub>0.02</sub> Er <sub>0.02</sub> F <sub>2.04</sub>	Sr <sub>0.943</sub> Yb <sub>0.033</sub> Er <sub>0.024</sub> F <sub>2.057</sub>	45	5.796(2)	24	0.044	1	1.92
			600	5.789(1)	>200	0.043		
F965	Sr <sub>0.885</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.115</sub>	Sr <sub>0.837</sub> Yb <sub>0.145</sub> Er <sub>0.018</sub> F <sub>2.163</sub>	45	5.794(2) 5.742(1)	–	–	1	3.94
			600	5.764(1)	131	0.208		
F966	Sr <sub>0.88</sub> Yb <sub>0.10</sub> Er <sub>0.02</sub> F <sub>2.12</sub>	Sr <sub>0.838</sub> Yb <sub>0.139</sub> Er <sub>0.023</sub> F <sub>2.162</sub>	45	5.793(3) 5.742(1)	–	–	1	2.91
			600	5.762(1)	≥200	0.206		
F969	Sr <sub>0.900</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.100</sub>	Sr <sub>0.856</sub> Yb <sub>0.113</sub> Er <sub>0.031</sub> F <sub>2.144</sub>	45	5.794(2) 5.745(1)	–	–	1	2.95
			600	5.770(1)	86	0.128		
F970	Sr <sub>0.8975</sub> Yb <sub>0.1000</sub> Er <sub>0.0025</sub> F <sub>2.1025</sub>	Sr <sub>0.884</sub> Yb <sub>0.114</sub> Er <sub>0.002</sub> F <sub>2.116</sub>	45	5.792(1) 5.745(1)	–	–	1	2.42
			600	5.766(2)	186	0.242		
F971	Sr <sub>0.9775</sub> Yb <sub>0.0200</sub> Er <sub>0.0025</sub> F <sub>2.0225</sub>	Sr <sub>0.965</sub> Yb <sub>0.033</sub> Er <sub>0.002</sub> F <sub>2.035</sub>	45	5.796(1)	28	0.021	1	0.85
			600	5.793(1)	179	0.020		
F973	Sr <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.02</sub> Er <sub>0.03</sub> F <sub>2.05</sub>	Sr <sub>0.947</sub> Yb <sub>0.025</sub> Er <sub>0.028</sub> F <sub>2.053</sub>	45	5.795(2)	23	0.035	1	1.09
			600	5.786(1)	>200	0.044		
F974	Sr <sub>0.830</sub> Yb <sub>0.120</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.125</sub>	Sr <sub>0.848</sub> Yb <sub>0.147</sub> Er <sub>0.005</sub> F <sub>2.152</sub>	45	5.794(1) 5.740(1)	–	–	1	0.91
			600	5.758(1)	159	0.256		
F1256	Sr <sub>0.969</sub> Yb <sub>0.030</sub> Er <sub>0.001</sub> F <sub>2.031</sub>	–	45	5.797(2)	16	0.033	1	0.51
			600	5.792(1)	184	0.031		
F1257	Sr <sub>0.96</sub> Yb <sub>0.03</sub> Er <sub>0.01</sub> F <sub>2.04</sub>	–	45	5.797(2)	16	0.037	1	2.03
			600	5.790(1)	161	0.039		
F2383	Sr <sub>0.96</sub> Yb <sub>0.02</sub> Er <sub>0.02</sub> F <sub>2.04</sub>	Sr <sub>0.950</sub> Yb <sub>0.028</sub> Er <sub>0.022</sub> F <sub>2.050</sub>	45	5.797(1) 5.805(1)	16 –	0.18 0.13	0.1	0.14
			600	5.792(1)	107	0.02		

F2384	$\text{Sr}_{0.95}\text{Yb}_{0.03}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.05}$	$\text{Sr}_{0.938}\text{Yb}_{0.039}\text{Er}_{0.023}\text{F}_{2.062}$	45	5.798(1) 5.809(1)	11 –	0.21 0.17	0.1	0.28
			600	5.787(1)	93	0.03		
F2385	$\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$	$\text{Sr}_{0.916}\text{Yb}_{0.066}\text{Er}_{0.018}\text{F}_{2.083}$	45	5.797(1) 5.780(1)	18 20	– 0.41	0.1	0.34
			600	5.783(1)	96	0.07		
<b>Фтор-агент <math>\text{NH}_4\text{F}</math> (114 % избыток)</b>								
F637	$\text{SrF}_2$	–	45	5.798(1)	19	0.106	–	–
F517	$\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$	–	45	5.749(1)	10	0.301	1	0.12
			400	5.748(1)	15	0.268		
F519	$\text{Sr}_{0.80}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.20}$	–	600	5.739(4)	36	0.113	1	0.05
			45	5.747(1)	10	0.313		
			400	5.742(1)	15	0.300		
F521	$\text{Sr}_{0.775}\text{Yb}_{0.150}\text{Er}_{0.075}\text{F}_{2.225}$	–	600	5.733(4)	45	0.116	1	0.03
			45	5.736(1)	9	0.274		
			400	5.734(1)	14	0.309		
F523	$\text{Sr}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.10}\text{F}_{2.30}$	$\text{Sr}_{0.670}\text{Yb}_{0.230}\text{Er}_{0.100}\text{F}_{2.330}$	600	5.725(4)	36	0.074	1	0.01
			45	5.720(1)	12	0.215		
			400	5.713(1)	14	0.132		
F530	$\text{Sr}_{0.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.11}$	$\text{Sr}_{0.860}\text{Yb}_{0.130}\text{Er}_{0.010}\text{F}_{2.140}$	600	5.703(1)	37	0.028	1	0.42
			45	5.771(1)	13	0.303		
			400	5.767(1)	18	0.255		
F816	$\text{Sr}_{0.955}\text{Yb}_{0.020}\text{Er}_{0.025}\text{F}_{2.045}$	–	600	5.761(3)	46	0.106	1	0.84
			45	5.794(1)	15	0.048		
600	5.788(1)	>200	0.015					
<b>Фтор-агент <math>\text{NaF}</math> (7 % избыток)</b>								
F2380	$\text{Sr}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.04}$	$\text{Sr}_{0.912}\text{Na}_{0.032}\text{Yb}_{0.029}\text{Er}_{0.027}\text{F}_{2.024}$	45	5.784(1) 5.796(1)	11 31	0.18 0.03	0.1	0.46
			600	5.788(1)	>200	0.01		
F2381	$\text{Sr}_{0.95}\text{Yb}_{0.03}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.05}$	$\text{Sr}_{0.896}\text{Na}_{0.042}\text{Yb}_{0.039}\text{Er}_{0.023}\text{F}_{2.020}$	45	5.776(1) 5.794(1)	21 35	0.25 0.08	0.1	0.64
			600	5.789(1)	>200	0.03		
F2382	$\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$	$\text{Sr}_{0.881}\text{Na}_{0.042}\text{Yb}_{0.061}\text{Er}_{0.016}\text{F}_{2.035}$	45	5.758(2) 5.792(1)	17 29	0.29 0.08	0.1	0.83
			600	5.782(1)	>200	0.03		
<b>Фтор-агент <math>\text{KF}</math> (7 % избыток)</b>								
F2386	$\text{Sr}_{0.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.04}$	$\text{Sr}_{0.935}\text{K}_{0.010}\text{Yb}_{0.029}\text{Er}_{0.026}\text{F}_{2.045}$	45	5.793(1) 5.799(1)	25 –	0.37 0.15	0.1	0.55
			600	5.791(1)	>200	0.01		
F2387	$\text{Sr}_{0.95}\text{Yb}_{0.03}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{2.05}$	$\text{Sr}_{0.922}\text{K}_{0.009}\text{Yb}_{0.043}\text{Er}_{0.026}\text{F}_{2.060}$	45	5.789(1) 5.799(1)	24 –	0.44 0.17	0.1	0.93
			600	5.786(1)	>200	0.02		

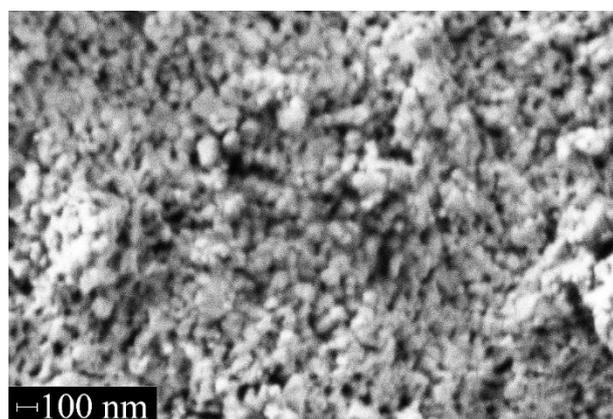
F2388	Sr <sub>0.935</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.065</sub>	Sr <sub>0.900</sub> K <sub>0.010</sub> Yb <sub>0.071</sub> Er <sub>0.019</sub> F <sub>2.080</sub>	45	5.775(1)	22	0.54	0.1	0.53
			600	5.794(1)	36	0.10		
				5.782(1)	>200	0.02		

### 3.1.2. Влияние концентрации РЗЭ на морфологию и размеры кристаллитов

Существенное влияние на морфологию и размеры частиц в порошках, полученных образцов оказывает концентрация РЗЭ. При общей концентрации РЗЭ 3.5 мол.% (опыт F963) частицы имеют форму нанокубов с округлыми вершинами в диапазоне от 40 до 120 нм (рисунок 3.1.5а). При увеличении общей концентрации РЗЭ до 30 мол.% (опыт F523) порошок состоит из наночастиц размером около 20 – 60 нм (рисунок 3.1.5б). Следовательно, можно сделать вывод, что с увеличением общей концентрации РЗЭ размер частиц значительно уменьшается.



а



б

**Рисунок 3.1.5.** Изображения СЭМ образцов с общим содержанием РЗЭ 3.5 мол.% (а) (опыт F963) и 30 мол.% (б) (опыт F523).

Реальный состав твердого раствора Sr<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> был оценен методом EDX (Таблица 3.1.1), который продемонстрировал, что содержание эрбия близко к номинальному, а содержание иттербия немного завышено. Было определено, что в решетку фторида стронция при синтезе с NaF и KF помимо ионов иттербия и эрбия входят ионы натрия и калия в количестве 3-4 мол.% и 1 мол.%, соответственно. При сравнении ионных радиусов катионов Na<sup>+</sup> (1.32 Å) и K<sup>+</sup> (1.65 Å) с ионным радиусом катиона Sr<sup>2+</sup> (1.40 Å) [120] видно, что катион натрия меньше катиона стронция и поэтому может легко войти в решетку фторида стронция до 4 мол.%, а катион калия имеет больший ионный радиус по сравнению с катионом стронция и поэтому входит в решетку твердого раствора до 1 мол.%.

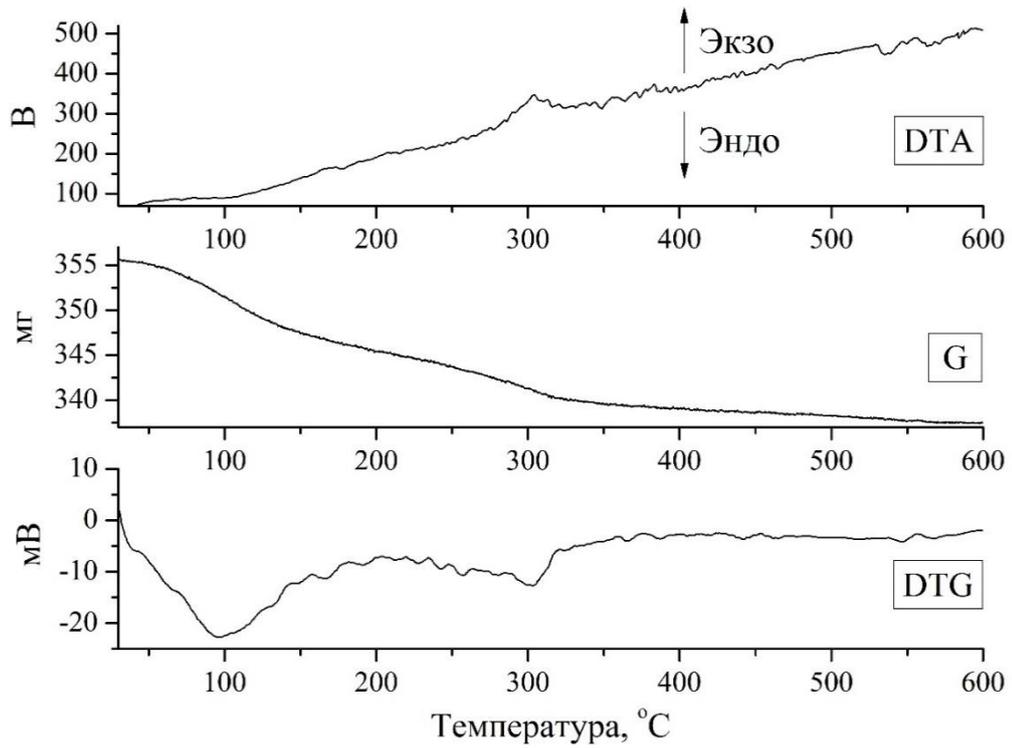
### 3.1.3. Определение режимов термообработки и влияние температуры термообработки на микроструктуру порошков

Поскольку синтез проводили в водном растворе, то на поверхности и в порах полученных частиц присутствует физически и химически связанная вода, а также легколетучие компоненты, которые влияют на люминесцентные характеристики полученных порошков, поэтому необходимо проводить высокотемпературную обработку полученных порошков. Для изучения термической стабильности и установления режимов термообработки твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$  были проведены термогравиметрические исследования при скорости нагрева 10 град/мин.

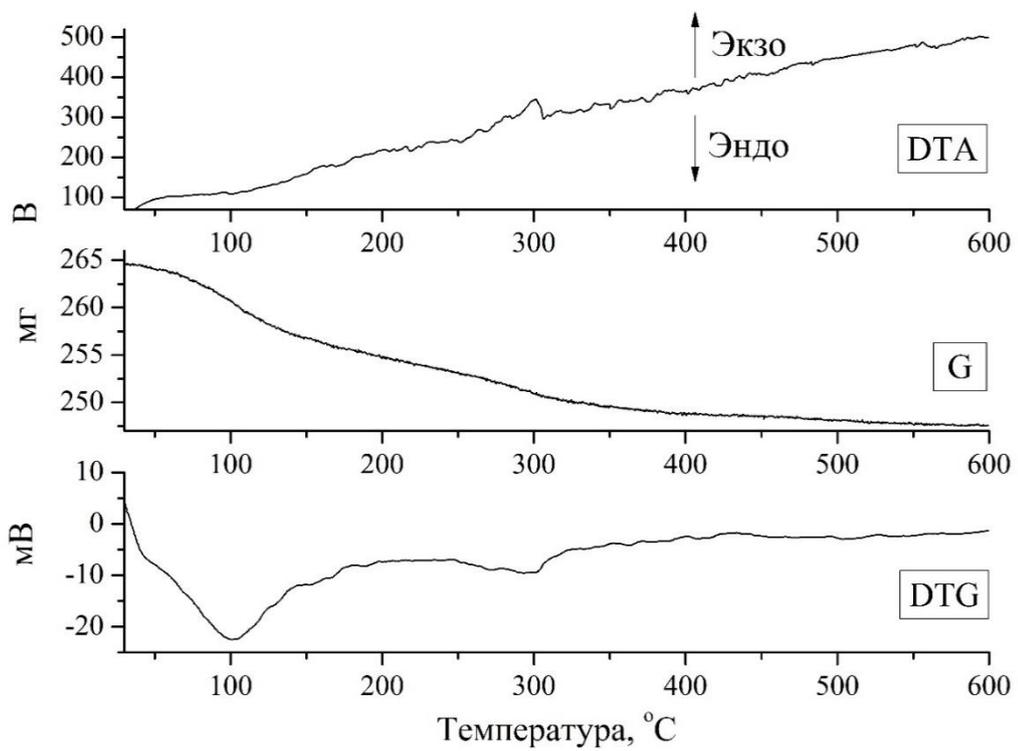
При синтезе с использованием фтор-агента  $NH_4F$  (изб. 114%) термогравиметрические исследования были проведены для образцов F519, F523 и F530.

На рисунке 3.1.6а представлены результаты термогравиметрии образца номинального состава  $Sr_{0.70}Yb_{0.20}Er_{0.10}F_{2.30}$  (опыт F523). На кривых G и DTG различимы 2 стадии уменьшения веса образца при температуре 96 и 304 °C. Первая стадия связана с испарением влаги ( $\Delta m = 2.20$  мас.%), а вторая стадия связана с изоструктурным распадом твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$  на  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ,  $NH_3\uparrow$  и  $NH_4F\uparrow$  ( $\Delta m = 1.46$  мас.%), соответственно [118]. На кривой ДТА различим слабый эндотермический эффект, соответствующий дегидратации и отсутствует эндотермический эффект при 167 °C, соответствующий разложению чистого  $NH_4F$  [121]. При температуре 304 °C присутствует экзотермический эффект, потери веса которого соответствуют результатам химического анализа на содержание в  $NH_4^+$  образце 1.76 масс.%. Потеря массы (рисунок 3.1.6а, кривая G) заканчивается при температуре 575 °C, поэтому было решено проводить термообработку при 600 °C, когда потеря массы образца уже не происходит.

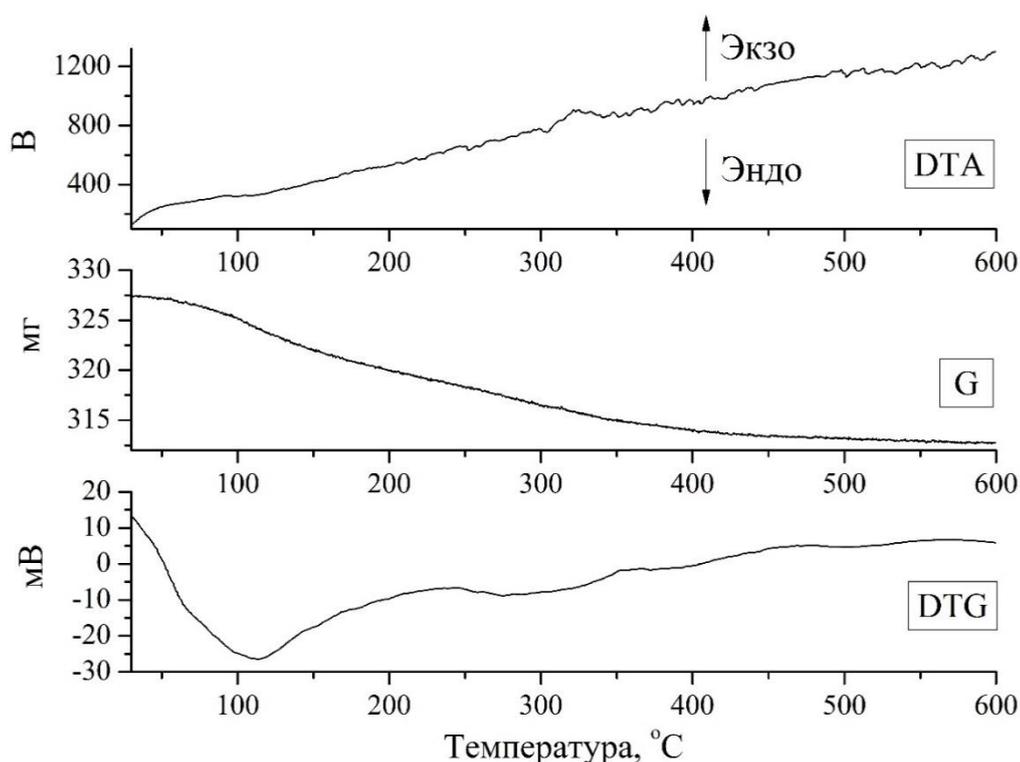
Дериватограммы для образцов F519 (рисунок 3.1.6б) и F530 (рисунок 3.1.6в) выглядят аналогично дериватограммам образца F523. В таблице 3.1.2 приведены результаты о термических эффектах, а также потери массы, выраженные в мас.% для образцов F519, F523 и F530.



*а – номинальный состав  $Sr_{0.70}Yb_{0.20}Er_{0.10}F_{2.30}$  (опыт F523)*



*б – номинальный состав  $Sr_{0.80}Yb_{0.15}Er_{0.05}F_{2.20}$  (опыт F519)*



*в – номинальный состав  $Sr_{0.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}F_{2.11}$  (опыт F530)*

**Рисунок 3.1.6.** Результаты термогравиметрического анализа для образцов F523 (а), F519 (б) и F530 (в): DTA – разница между температурой образца и эталона, G – изменение массы образца в процессе нагрева, DTG – скорость изменения массы образца.

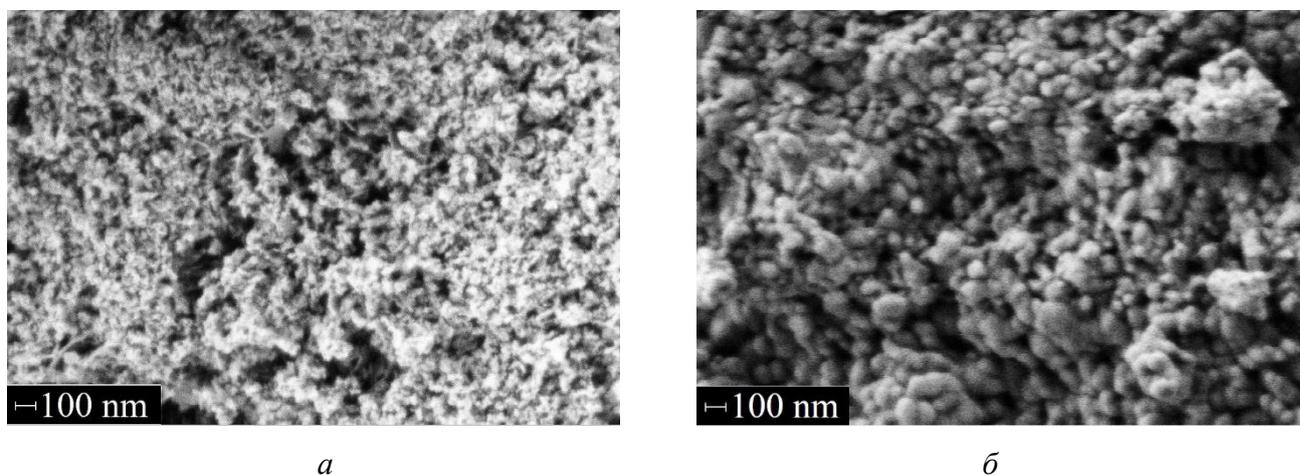
**Таблица 3.1.2.** Результаты термического анализа.

№ опыта и состав образца	Начало эффекта, °C		Пик, °C	Окончание эффекта, °C	Потери массы, мас. %
	эндо	экзо			
<b>F530</b> $Sr_{0.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}F_{2.11}$	эндо	87	111	170	2.7
	экзо	304	323	352	1.1
<b>F519</b> $Sr_{0.80}Yb_{0.15}Er_{0.05}F_{2.20}$	эндо	58	102	162	3.5
	экзо	253	302	311	1.4
<b>F523</b> $Sr_{0.70}Yb_{0.20}Er_{0.10}F_{2.30}$	эндо	67	102	172	2.2
	экзо	277	304	324	1.5

Стоит отметить, что при синтезе с использованием фтор-агента  $NH_4F$  с избытком 7 % в качестве фтор-агента, на кривой DTA экзотермический эффект, связанный с изоструктурным распадом твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$  не наблюдался, и соответственно на кривых G и DTG не было заметно никаких изменений веса, что говорит о том, что твердый раствор  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$  не образовывался [118, 122].

При синтезе с HF в качестве фтор-агента на кривых ДТА был замечен эндоэффект при температуре около 100 °С, связанный с дегидратацией, дополнительных эффектов не было обнаружено.

Установлено, что температура термообработки влияет на морфологию полученных порошков. Образцы, высушенные на воздухе при температуре 45 °С, состояли из частиц малого размера около 10–20 нм. После высокотемпературной обработки при 600 °С в течение 1 часа происходило укрупнение частиц до среднего размера около 100 нм. Это свидетельствует о процессах агломерации частиц. На рисунке 3.1.7 для примера приведены изображения СЭМ для образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}F_{2.11}$ , высушенного на воздухе при 45 °С и термообработанного при 600 °С.

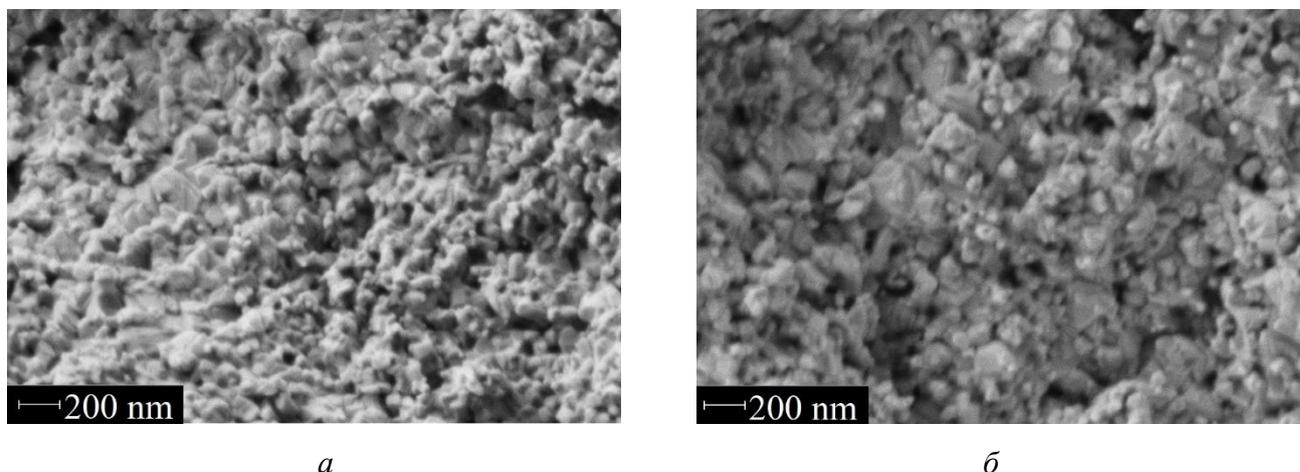


**Рисунок 3.1.7.** Изображения СЭМ для образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}F_{2.11}$  (опыт F530): *a* – сушка на воздухе при 45 °С; *б* – термообработка при 600 °С.

Как видно из рисунка 3.1.7*a* порошок состоит из наночастиц размером в диапазоне от 10 до 25 нм ( $D = 13$  нм). Размер частиц оцененный по данным СЭМ, соответствует размеру  $D$ , рассчитанному по результатам РФА, что свидетельствует о том, что каждая частица монокристаллична. После термообработки при 600 °С в течение 1 часа наблюдается укрупнение частиц до размера 20÷50 нм за счет агрегирования (рисунок 3.1.7*б*), размер частиц увеличивается в 4 раза по  $D$  ( $D = 46$  нм).

Было также установлено, что время выдержки (1 или 2 часа) при термообработке при 600 °С влияет на размер частиц. На рис. 3.1.8 представлены изображения СЭМ для образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.955}Yb_{0.020}Er_{0.025}F_{2.045}$  (опыт F727), термообработанного при температуре 600 °С при времени выдержки 1 и 2 часа. Частицы после времени выдержки 1 час имеют округлую форму с размером 20–80 нм (рисунок 3.1.8*a*). После времени выдержки 2 часа, частицы еще более укрупнились и представляют собой частицы

округлой формы размером до 150 нм (рисунок 3.1.8б). Данные СЭМ (рисунок 3.1.8) по размерам частиц коррелируют с данными по размеру частиц методом динамического рассеяния света (ДРС),  $75\pm 15$  нм и  $160\pm 30$  нм при сушке 1 и 2 часа, соответственно.



**Рисунок 3.1.8.** Изображения СЭМ образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.955}Yb_{0.020}Er_{0.025}F_{2.045}$  (опыт F727), термообработанного при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении 1 (а) и 2 часов (б).

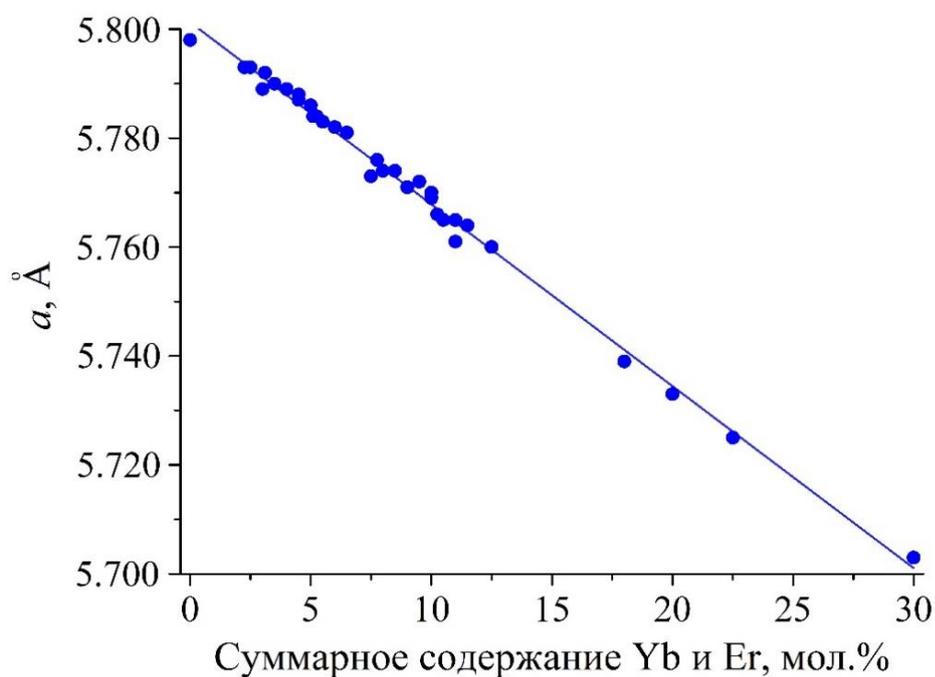
### 3.1.4. Влияние концентрации РЗЭ и $NH_4^+$ -ионов на параметры решетки твердого раствора $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$

В Главе 1 (пункт 1.2) были приведены зависимости параметра решетки от состава для флюоритовых твердых растворов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  с различными редкоземельными элементами. При образовании твердых растворов с Yb и Er параметр решетки уменьшается при увеличении концентрации РЗЭ. Данные зависимости объясняются действием двух факторов – разница ионных радиусов  $Sr^{2+}$  и  $R^{3+}$ , ( $1.40\text{ \AA}$  для  $Sr^{2+}$ ,  $1.125\text{ \AA}$  для  $Yb^{3+}$  и  $1.144\text{ \AA}$  для  $Er^{3+}$ ) [120] и решающим действием дополнительного фтор-иона, внедряющегося в решетку.

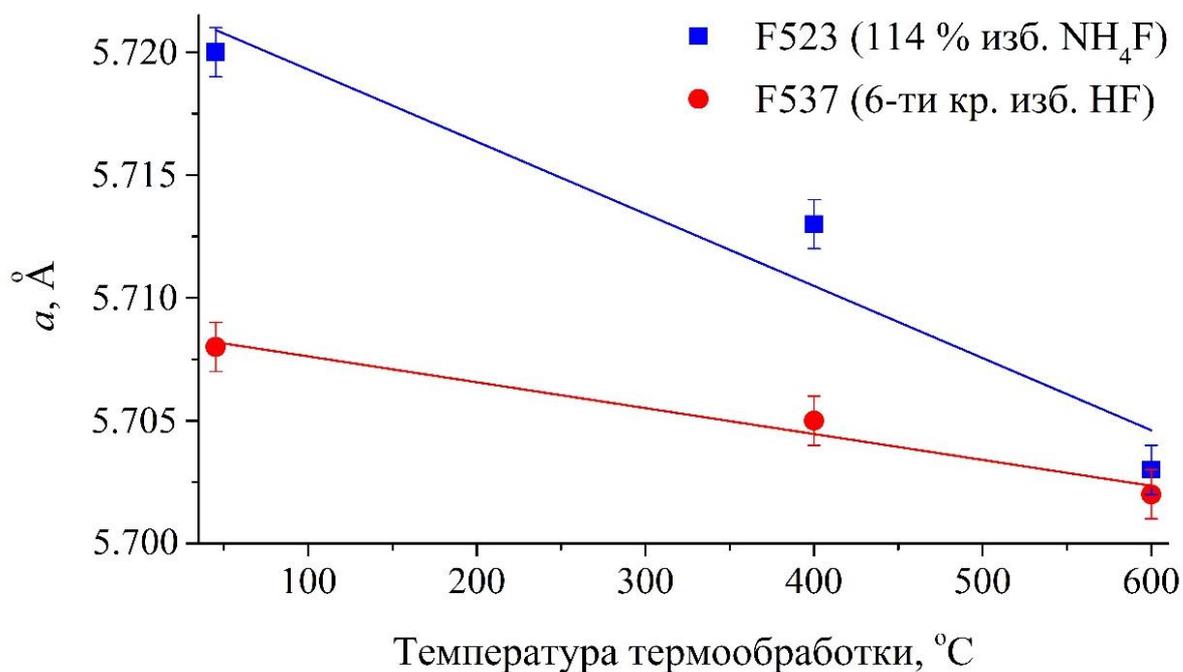
На рисунке 3.1.9 представлена зависимость параметра решетки от общего содержания РЗЭ в твердом растворе  $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$  после термообработке при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  как с 7 %, так и с 114 % избытком  $NH_4F$ . Анализ рисунка 3.1.9 подтверждает данные [61] об линейном характере уменьшении параметра решетки при увеличении концентрации РЗЭ в твердом растворе:  $a = 5.801 - 0.003(x+y)$ ,  $R^2 = 0.994$ .

Использование различной величины избытка фторида аммония не влияет на указанную выше корреляцию. Однако, при замене фторирующего агента  $NH_4F$  на HF происходит существенное изменение параметра решетки при различных режимах термообработки (рисунок 3.1.10). При синтезе с  $NH_4F$  происходит резкое изменение величины параметра решетки от температуры термообработки, в то время как параметр решетки образца, синтезированного с HF,

очень мало зависит от температуры термообработки (рисунок 3.1.10). Такое изменение параметра решетки может быть объяснено образованием твердого раствора с  $\text{NH}_4^+$  при легировании фторида стронция ионами редкоземельных элементов [118, 122].



**Рисунок 3.1.9.** Зависимость параметра решетки от суммарного содержания РЗЭ в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$  после термообработки при 600 °С (изб.  $\text{NH}_4\text{F}$  7 % и 114 %).



**Рисунок 3.1.10.** Влияние природы фтор-агента на параметр решетки образцов с номинальным составом  $\text{Sr}_{0.70}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.10}\text{F}_{2.30}$ .

Было предположено, что происходит совместное внедрение редкоземельных катионов и  $\text{NH}_4^+$  в решетку фторида стронция. Для подтверждения образования твердого раствора, содержащего катион аммония был проведен химический анализ по методу Кьельдаля (Таблица 3.1.3). Представленные результаты в Таблице 3.1.3 относятся только к образцам, полученным при избытке  $\text{NH}_4\text{F}$  114 %. Однако, для образцов, термообработанных при температуре 600 °С (а также качественная реакции с реактивом Несслера [123]) анализ по методу Кьельдаля показал отсутствие катиона аммония. Таким образом, это доказывает, что новый твердый раствор  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  в процессе высокотемпературной обработки изоструктурно распадается с выделением  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  (3.1):



**Таблица 3.1.3.** Результаты химического анализа на содержание  $\text{NH}_4^+$  в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$ .

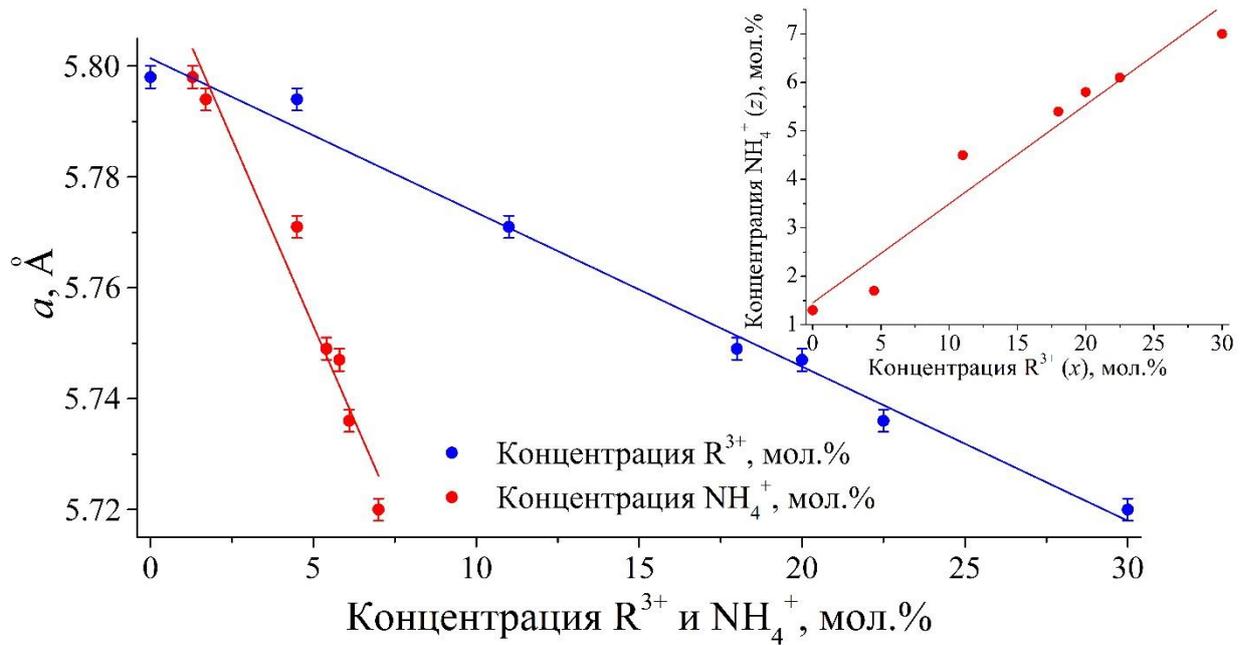
Концентрация $\text{R}^{3+}$ , мол. %	Содержание $\text{NH}_4^+$		Параметр решетки, Å		
	масс. %	мол. %	$a_{\text{XRD}}^*$	$a_{\text{CALC}}^*$	$\Delta a^*$
0	0.38±0.02	1.30	5.798(1)	5.799	0.001
4.5	0.50±0.02	1.70	5.794(1)	5.788	-0.006
11.0	1.25±0.05	4.50	5.771(1)	5.770	-0.001
18.0	1.45±0.06	5.40	5.749(1)	5.751	0.002
20.0	1.53±0.06	5.80	5.747(1)	5.746	-0.001
22.5	1.59±0.07	6.10	5.736(1)	5.739	0.003
30.0	1.76±0.07	7.00	5.720(1)	5.719	-0.001

\*Примечание:  $a_{\text{XRD}}$  – параметр решетки, рассчитанный на основе РФА;

$a_{\text{CALC}}$  – параметр решетки, вычисленный по системе уравнений (3.11);

$\Delta a = a_{\text{CALC}} - a_{\text{XRD}}$ .

Визуализация данных Таблицы 3.1.3 графически позволяет выявить, что параметр решетки твердого раствора линейно уменьшается с увеличением концентрации аммиака (рисунок 3.1.11 красная линия). То же самое происходит при увеличении концентрации РЗЭ (рисунок 3.1.11 синяя линия). В тоже время концентрация катиона аммония линейно зависит от концентрации РЗЭ (вставка на рисунке 3.1.11).



**Рисунок 3.1.11.** Зависимость параметра решетки от содержания  $\text{NH}_4^+$  и концентрации РЗЭ в твердом растворе  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$ .

Изменение параметра решетки твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  от концентрации РЗЭ и  $\text{NH}_4^+$  описывается уравнением плоскости:

$$a = a_0 - k_1 \cdot x - k_2 \cdot z \quad (3.2),$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – искомые коэффициенты плоскости.

Для определения коэффициентов воспользуемся тем, что плоскость пересекает точку  $(0; 0; a_0)$ , где  $a_0 = 5.800 \text{ \AA}$  – параметр решетки нелегированного  $\text{SrF}_2$  (карточка № 06-0262 JCPDS). Для определения коэффициентов  $k_1$  и  $k_2$  был использован метод наименьших квадратов (МНК).

Составим выражение, представляющее собой сумму квадратов разности между экспериментальными значениями параметров решетки и точкой искомой плоскости:

$$f(k_1, k_2) = \sum_{i=1}^n (a_i - (a_0 - k_1 \cdot x_i - k_2 \cdot z_i))^2 = \sum_{i=1}^n (k_1 \cdot x_i + k_2 \cdot z_i + a_i - a_0)^2 \quad (3.3).$$

Определим такие значения  $k_1$  и  $k_2$ , при которых функция (3.3) минимизируется. Для этого решим систему уравнений (3.4):

$$\begin{cases} \frac{\partial f(k_1, k_2)}{\partial k_1} = 2 \sum_{i=1}^n (k_1 \cdot x_i + k_2 \cdot z_i + a_i - a_0) \cdot x_i = 0 & (3.4.1), \\ \frac{\partial f(k_1, k_2)}{\partial k_2} = 2 \sum_{i=1}^n (k_1 \cdot x_i + k_2 \cdot z_i + a_i - a_0) \cdot z_i = 0 & (3.4.2). \end{cases} \quad (3.4).$$

После приведения подобных слагаемых система (3.4) приобретает следующий вид:

$$\begin{cases} k_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + k_2 \cdot \sum_{i=1}^n z_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^n (a_i - a_0) \cdot x_i = 0 & (3.5.1), \\ k_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i + k_2 \cdot \sum_{i=1}^n z_i^2 + \sum_{i=1}^n (a_i - a_0) \cdot z_i = 0 & (3.5.2). \end{cases} \quad (3.5).$$

Система (3.5) содержит 2 уравнения и 2 неизвестные  $k_1$  и  $k_2$ . Решим данную систему методом подстановки: выразим  $k_1$  из уравнения (3.5.1) системы (3.5):

$$k_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (a_0 - a_i) \cdot x_i - k_2 \cdot \sum_{i=1}^n z_i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (3.6)$$

После подстановки  $k_1$  из уравнения (3.6) в систему (3.5) – уравнение (3.5.2), находим  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (a_0 - a_i) \cdot x_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i}{(\sum_{i=1}^n z_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i \cdot z_i)^2)} \quad (3.7).$$

Решением данной системы были получены численные значения  $k_1$  и  $k_2$ :

$$\begin{cases} k_1 = 0.269 \\ k_2 = 0.010 \end{cases} \quad (3.8).$$

Следовательно, искомая плоскость имеет вид:

$$a = 5.800 - 0.269 \cdot x - 0.010 \cdot z \quad (3.9).$$

Однако, следует учесть и тот факт, что

$$z = f(x) \approx 0.204 \cdot x + 1.451 \quad (3.10),$$

поскольку концентрация катиона аммония линейно зависит от концентрации РЗЭ в твердом растворе.

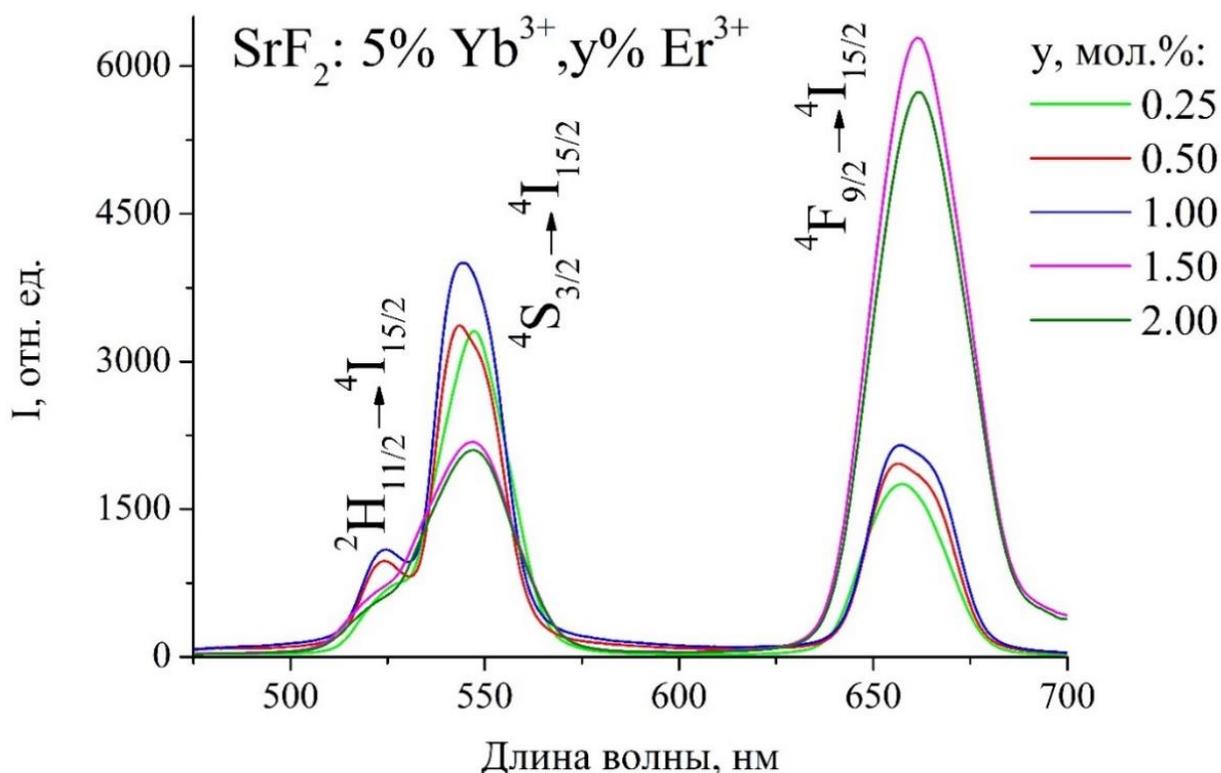
Таким образом, мы получим систему уравнений, описывающих изменение параметра решетки твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  от концентрации РЗЭ и  $\text{NH}_4^+$ :

$$\begin{cases} a = 5.800 - 0.269 \cdot x - 0.010 \cdot z \\ z = f(x) \approx 0.204 \cdot x + 1.451 \end{cases} \quad (3.11).$$

Система уравнений (3.11) представляет собой пересечение плоскости и поверхности, в основе которой лежит зависимость концентрации РЗЭ и  $\text{NH}_4^+$ .

### 3.1.5. Спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$

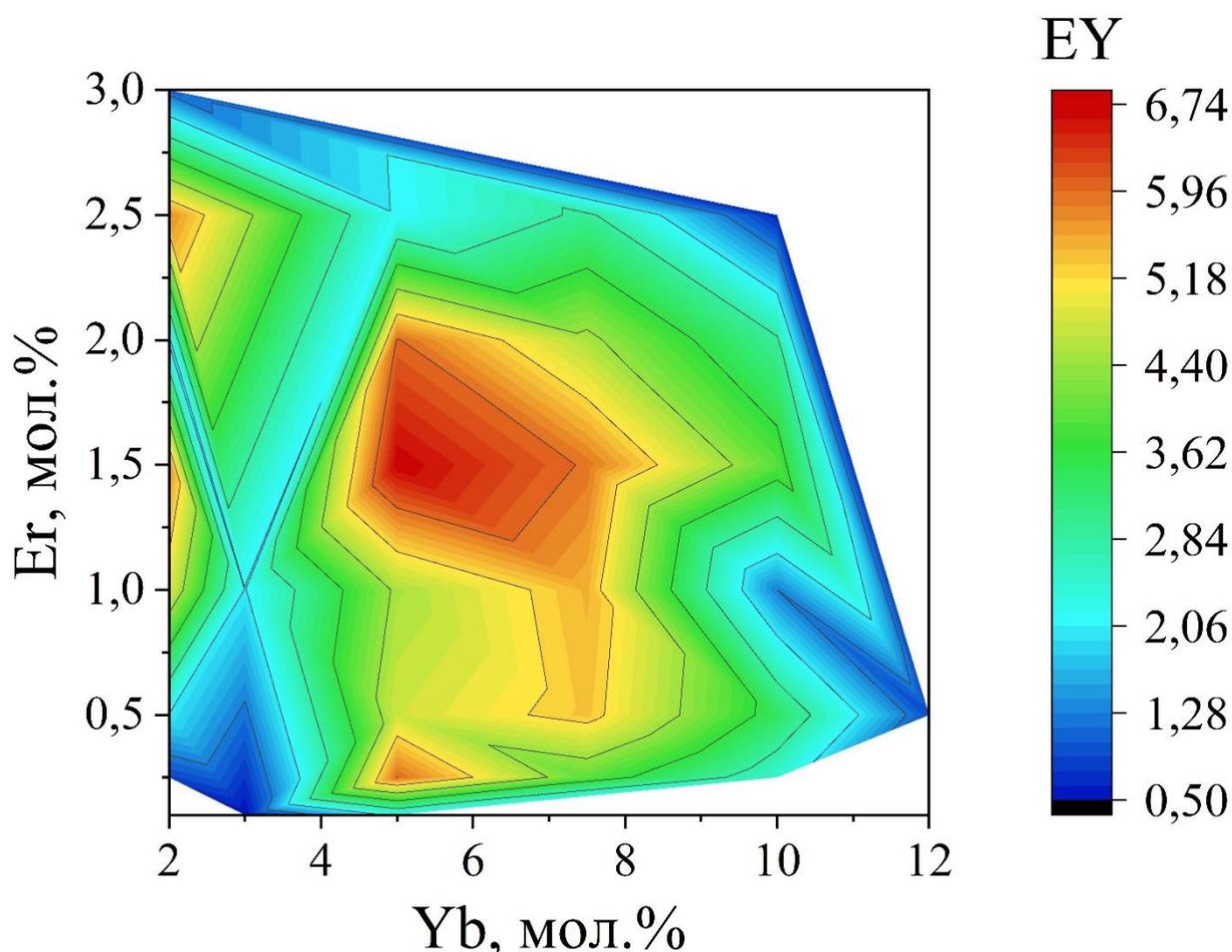
Для установления взаимосвязи «состав – люминесцентные свойства» были зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов состава  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$  при возбуждении на длине волны 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup>. Спектры ап-конверсионной люминесценции порошков твердых растворов  $\text{Sr}_{0.95-y}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_y\text{F}_{2.05+y}$  при различной концентрации  $\text{Er}^{3+}$  (0.25, 0.50, 1.00, 1.50 и 2.00 мол.%) синтезированные с фтор-агентом  $\text{NH}_4\text{F}$  в избытке 7 % приведены на рисунке 3.1.12. Спектры люминесценции имеют полосы в зеленой области спектра с электронными переходами  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~525 нм) и  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~550 нм), и в красной области с электронным переходом  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~660 нм).



**Рисунок 3.1.12.** Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $\text{Sr}_{0.95-y}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_y\text{F}_{2.05+y}$  в зависимости от концентрации  $\text{Er}$  при плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup>.

Интенсивность полос люминесценции зависит от соотношения концентраций Yb/Er (рисунок 3.1.12). Соотношения интенсивностей пиков также претерпевают небольшие изменения, связанные с особенностями механизма передачи возбуждения с донора на акцептор (с иттербия на эрбий).

На основе зарегистрированных спектров были оценены энергетические выходы ап-конверсионной люминесценции и представлена зависимость энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от содержания иттербия и эрбия (рисунок 3.1.13). Анализ диаграммы энергетического выхода локализовал несколько максимумов, которые характеризуются наибольшими величинами энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции. Более того, концентрации Yb и Er, демонстрирующие наибольшие величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции являются существенно меньше, чем

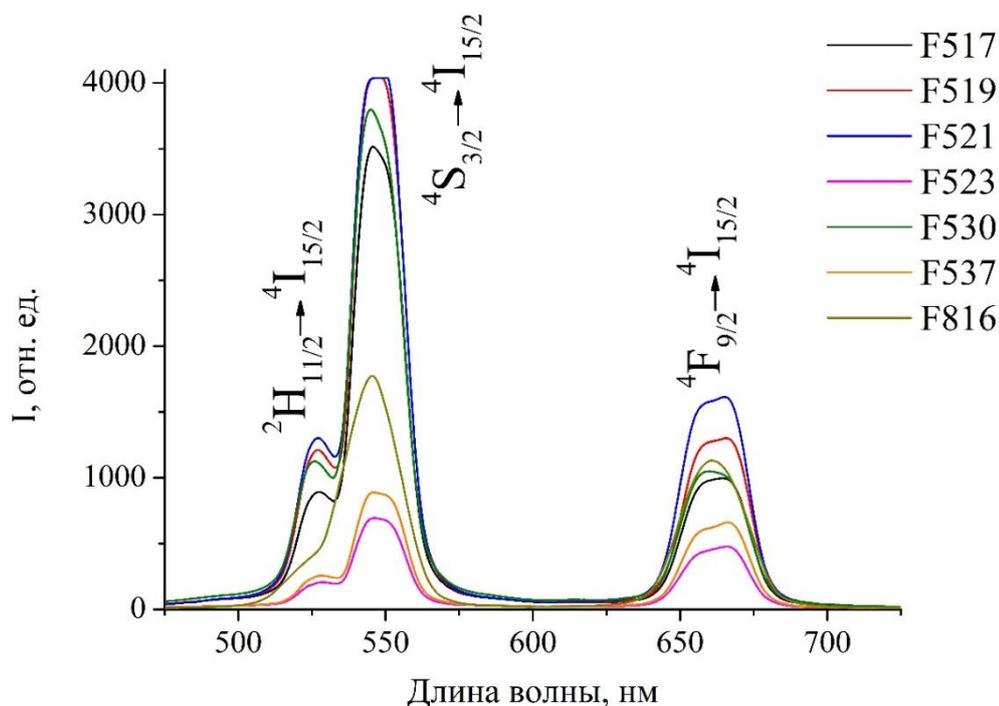


*Рисунок 3.1.13. Диаграмма энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$  в зависимости от концентраций Yb/Er.*

для наиболее широко исследованного в мировой литературе люминофора  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:21.4% Yb<sup>3+</sup>, 2.2 % Er<sup>3+</sup> [25]. Такое снижение концентрации Yb и Er может быть объяснено образованием кластеров типа R<sub>6</sub>F<sub>36</sub> и R<sub>6</sub>F<sub>37</sub>, выявленными ранее в работах [124]. Группировка Yb и Er в

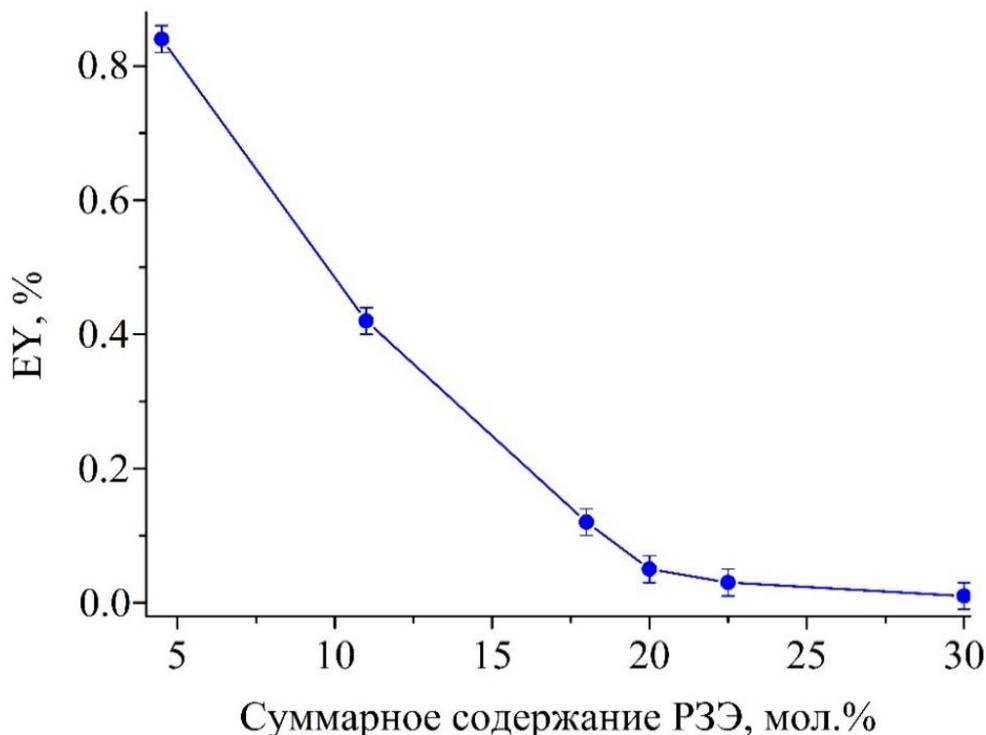
кластеры приводит к уменьшению расстояния между катионами Yb и Er, т.к. они в кристаллической решетке расположены строго определенным, а не статистическим образом как в случае  $\beta\text{-NaYF}_4$ . На основе рисунка 3.1.13 нельзя достоверно определить доминирующий механизм ап-конверсионной люминесценции. По всей вероятности, сразу протекает несколько конкурирующих механизмов АК, преобладание которых меняется при взаимном изменении концентраций Yb и Er. Максимальное значение энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (6.73 %) было достигнуто для состава  $\text{Sr}_{0.935}\text{Yb}_{0.050}\text{Er}_{0.015}\text{F}_{2.065}$  (Таблица 3.1.1).

Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ , синтезированных с фтор-агентом  $\text{NH}_4\text{F}$  в избытке 114 % и HF представлены на рисунке 3.1.14. Они также имеют две полосы люминесценции в зеленой области и одну полосу в красной области. Интенсивность полос люминесценции зависит от соотношения концентраций Yb/Er, а также от выбора фтор-агента. Для полученных образцов были оценены энергетические выходы ап-конверсионной люминесценции (Таблица 3.1.1). Максимальное значение энергетического выхода (0.84 %) было достигнуто для образца F816 ( $\text{Sr}_{0.955}\text{Yb}_{0.020}\text{Er}_{0.025}\text{F}_{2.045}$ ) при плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$ . Анализируя данные Таблица 3.1.1 можно сделать вывод, что при синтезе при использовании фтор-агента  $\text{NH}_4\text{F}$  в избытке 114 %, энергетический выход ап-конверсионной люминесценции существенно ниже, нежели чем при использовании 7 % избытка  $\text{NH}_4\text{F}$ .



**Рисунок 3.1.14.** Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ , синтезированных с фтор-агентом  $\text{NH}_4\text{F}$  в избытке 114 % и HF при плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$  (у образца F816  $P = 0.5 \text{ Вт/см}^2$ ).

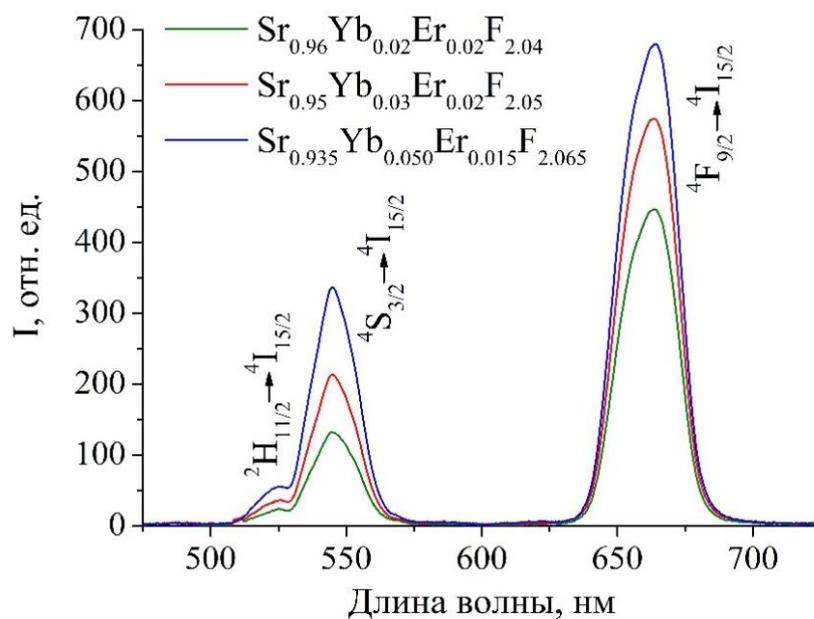
Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции зависит от общей концентрации РЗЭ в твердом растворе (рисунок 3.1.15) – при увеличении общей концентрации РЗЭ (до 30 мол.%), энергетический выход падает практически до нуля, что делает соответствующие составы бесперспективными.



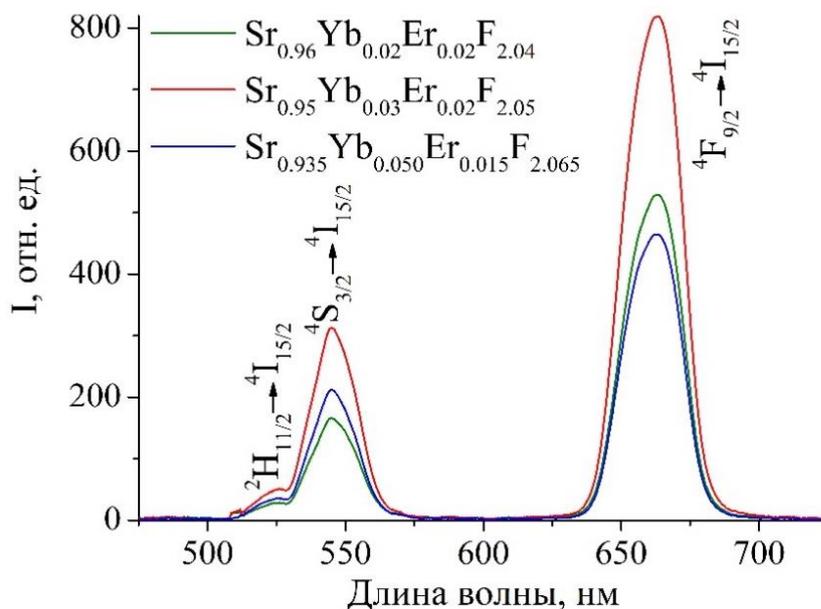
**Рисунок 3.1.15.** Зависимость энергетического выхода от общей концентрации РЗЭ в образцах твердого раствора  $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ , синтезированных с фтор-агентом  $NH_4F$  в избытке 114 % ( $P = 1 \text{ Вт/см}^2$ ).

При использовании HF в качестве фтор-агента (опыт F537) энергетический выход имеет значение в пределах ошибки, что является крайне малым и делает эти образцы бесперспективными.

Для образцов номинального состава  $Sr_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02}F_{2.04}$ ,  $Sr_{0.95}Yb_{0.03}Er_{0.02}F_{2.05}$  и  $Sr_{0.935}Yb_{0.050}Er_{0.015}F_{2.065}$ , синтезированных с NaF и KF (изб. 7%) спектры ап-конверсионной люминесценции представлены на рисунке 3.1.16, причем интенсивная люминесценция образцов достигалась уже при плотности мощности накачки  $0.1 \text{ Вт/см}^2$ .



a



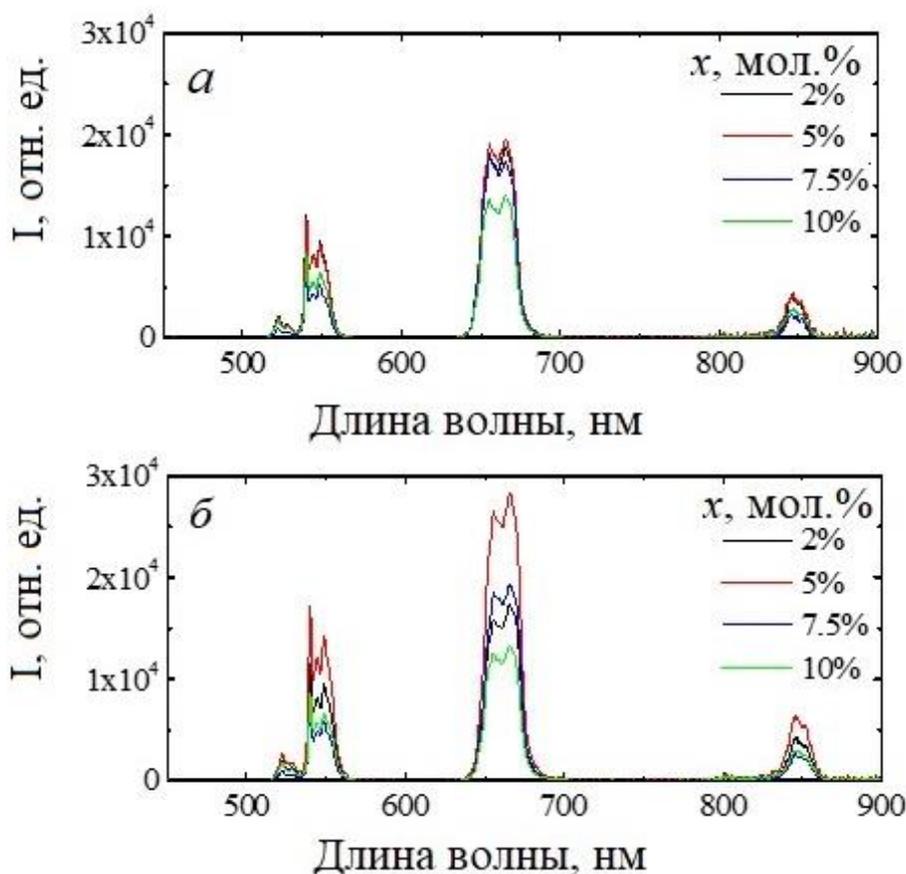
б

**Рисунок 3.1.16.** Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов номинального состава  $Sr_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02}F_{2.04}$ ,  $Sr_{0.95}Yb_{0.03}Er_{0.02}F_{2.05}$  и  $Sr_{0.935}Yb_{0.050}Er_{0.015}F_{2.065}$ , синтезированные с NaF (а) и KF (б) при плотности мощности накачки  $0.1 \text{ Вт/см}^2$ .

Спектры ап-конверсионной люминесценции имеют полосы в зеленой и красной областях спектра. При синтезе с использованием фтор-агента NaF, интенсивность полос люминесценции увеличивается по мере увеличения общей концентрации легирующей примеси (рисунок 3.1.16а). При использовании KF в качестве фтор-агента (рисунок 3.1.16б) интенсивность полос люминесценции сначала увеличивается почти в 2 раза по мере увеличения общей концентрации

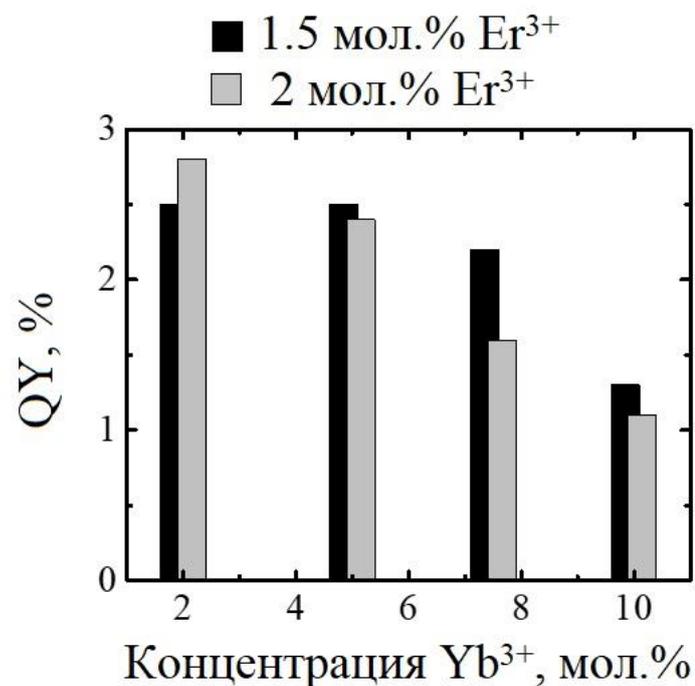
легирующей примеси, а затем уменьшается. Результаты оценки энергетических выходов ап-конверсионной люминесценции (Таблица 3.1.1) демонстрируют величины до 0.93 %, что является очень высоким значением при накачке  $0.1 \text{ Вт/см}^2$ .

Для двух серий образцов твердых растворов состава  $\text{SrF}_2:x\text{Yb}^{3+}:\text{Er}(1.5 \text{ мол.}\%)$  и  $\text{SrF}_2:x\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}(2 \text{ мол.}\%)$  ( $x = 2\div 10 \text{ мол.}\%$ ) была проведена спектрально-люминесцентная характеристика в Карлсруйском технологическом Институте (Германия). Зарегистрированные спектры ап-конверсионной люминесценции при возбуждении лазерным диодом на длине волны 980 нм при плотности мощности накачки  $10 \text{ Вт/см}^2$  представлены на рисунок 3.1.17. Наиболее интенсивный пик (красная полоса люминесценции) наблюдается около 655 нм и соответствует переходу  $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Зеленая полоса люминесценции состоит из двух полос около 520 и 550 нм, которые относятся к переходам  $\text{Er}^{3+}: {}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , соответственно. Полоса в ближнем ИК-диапазоне около 845 нм соответствует переходу  $\text{Er}^{3+}: {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ .



**Рисунок 3.1.17.** Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов: а –  $\text{SrF}_2:x\text{Yb}^{3+}:\text{Er}(1.5 \text{ мол.}\%)$ , б –  $\text{SrF}_2:x\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}(2 \text{ мол.}\%)$  ( $x = 2\div 10 \text{ мол.}\%$ ).

Были оценены квантовые выходы ап-конверсионной люминесценции и построена зависимость квантового выхода ап-конверсионной люминесценции от содержания иттербия и эрбия (рисунок 3.1.18). Видно, что максимальный квантовый выход 2.8 % был достигнут для образца состава  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}(2 \text{ мол.}\%):\text{Er}^{3+}(2 \text{ мол.}\%)$ .



**Рисунок 3.1.18.** Диаграмма квантовых выходов ( $QY$ ) ап-конверсионной люминесценции при концентрации  $Er^{3+}$  1.5 мол.% (черные колонки) и 2 мол.% (серые колонки) при варьировании концентрации  $Yb^{3+}$ .

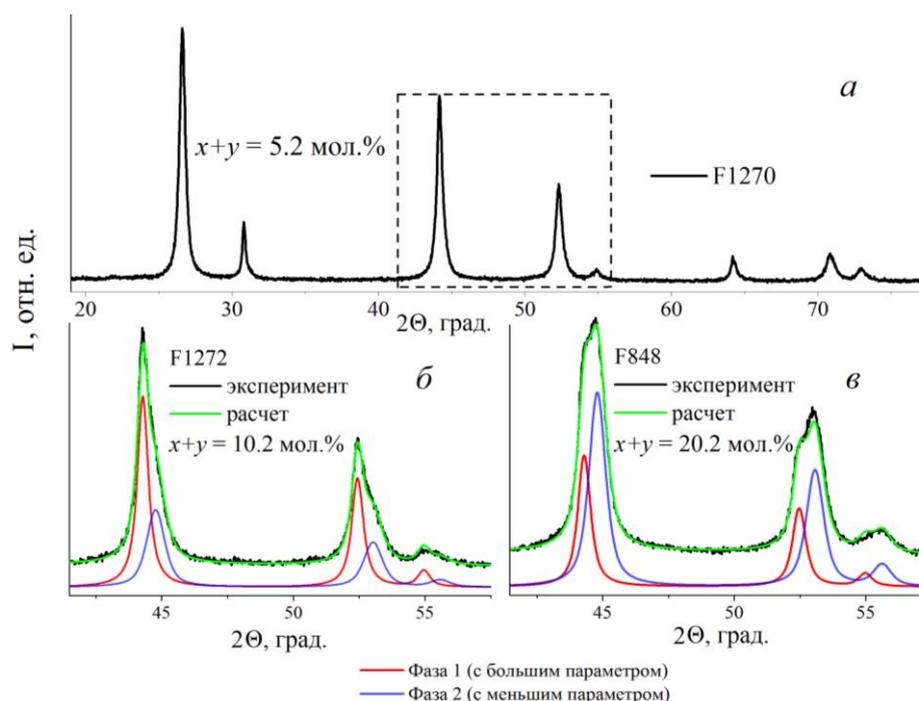
Увеличение концентрации  $Yb^{3+}$  до 10 мол.% приводит к уменьшению квантового выхода ап-конверсионной люминесценции, что может быть объяснено повышенным концентрационным тушением состояний  $Yb^{3+}: ^2F_{9/2}$ ,  $Er^{3+}: ^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  и  $Er^{3+}: ^4F_{9/2}$  при увеличении концентрации  $Yb^{3+}$  в твердом растворе.

## 3.2. Синтез образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$

Синтез образцов твердых растворов состава  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$  ( $x = 0.010\text{--}0.300$ ;  $y = 0.001\text{--}0.060$ ) осуществлялся при использовании различных методик осаждения: прямое, обратное и совместное осаждение исходных растворов, а также при использовании различных фтор-агентов ( $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{HF}$ ).

### 3.2.1. Изучение концентрационной зависимости параметра решетки от содержания РЗЭ в твердом растворе

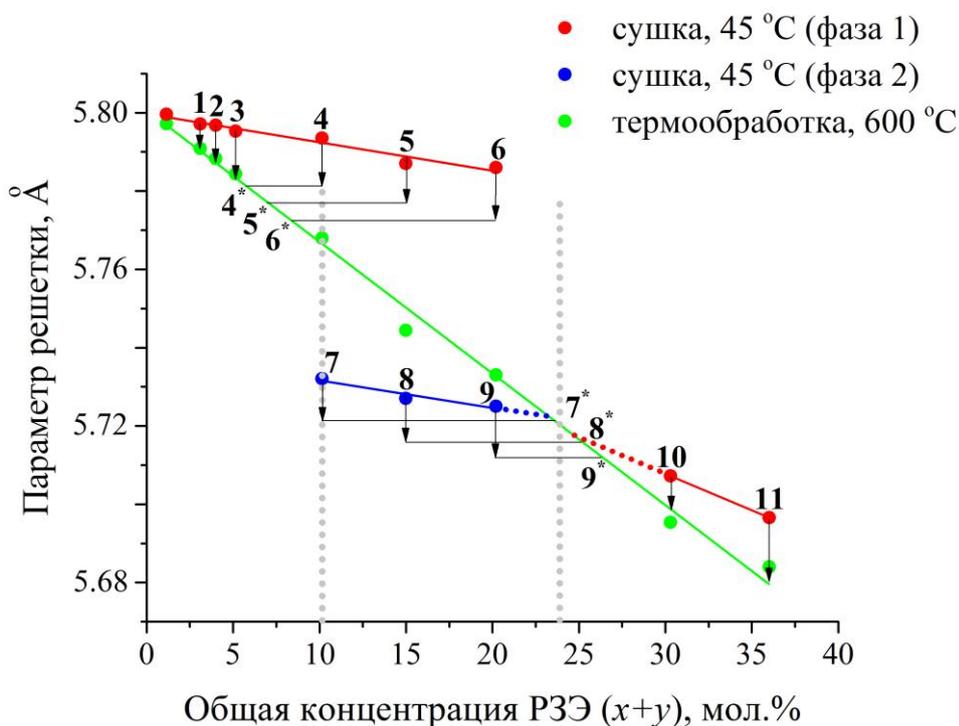
При использовании в качестве фтор-агента  $\text{NH}_4\text{F}$  (прямая методика) анализ рентгенографических данных синтезированных образцов, показывает, что во всем диапазоне суммарной концентрации РЗЭ (до 36 мол.%) сохраняется гранецентрированная кубическая решетка фторида стронция, характерная рентгенограмма которой приведена на рисунок 3.2.1а.



**Рисунок 3.2.1.** Рентгенограммы образцов с различным суммарным содержанием РЗЭ, высушенных при 45 °С: а – рентгенограмма однофазного твердого раствора с общей концентрацией РЗЭ 5.2 мол.% (опыт F1270); б, в – участок рентгенограммы неоднородных образцов с общей концентрацией РЗЭ 10.2 мол.% (опыт F1272) и 20.2 мол.% (опыт F848), содержащих два структурно-подобных твердых раствора с близкими параметрами решетки: фаза 1 (с большим параметром) – красная рентгенограмма, фаза 2 (с меньшим параметром) – синяя рентгенограмма.

С увеличением суммарной концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  линейно уменьшается параметр решетки  $\text{SrF}_2$  в соответствии с законом Вегарда (рисунок 3.2.2), однако характер концентрационной зависимости параметра решетки твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$  носит качественно разные признаки для образцов после сушки на воздухе при  $45\text{ }^\circ\text{C}$  и после термообработки при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

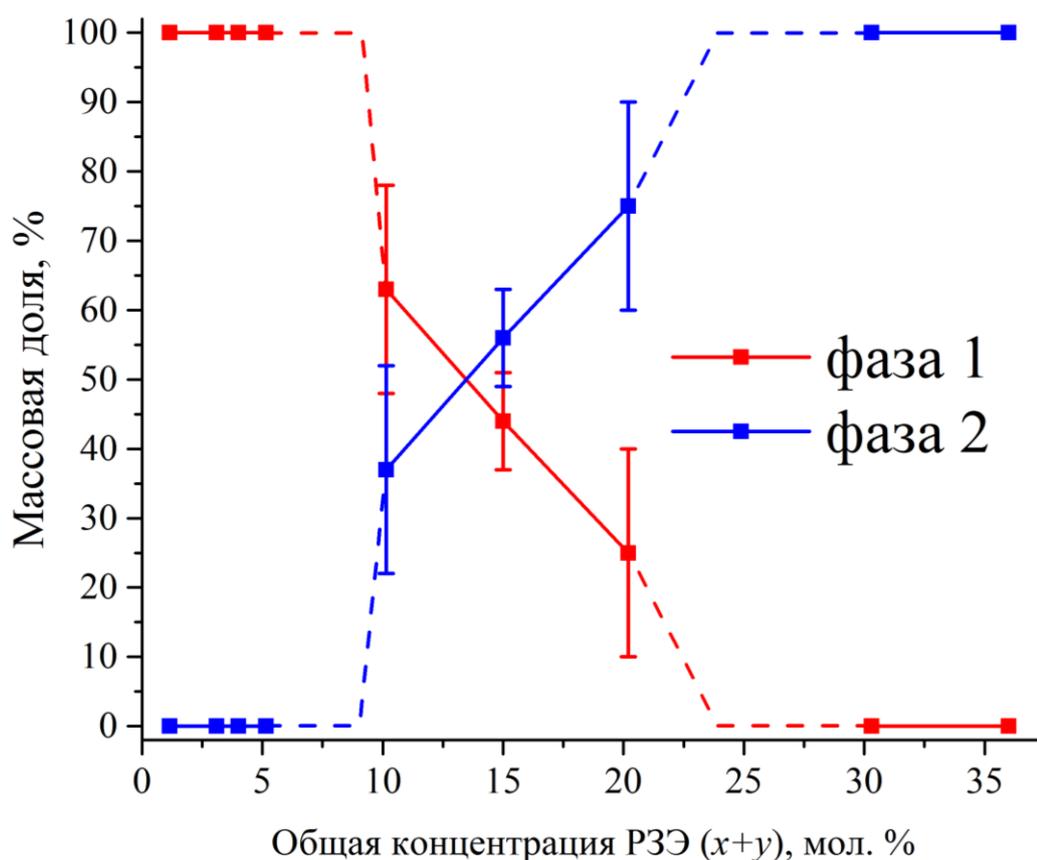
При синтезе образцов твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$  по методике прямого осаждения при использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  в качестве фтор-агента непосредственно после синтеза с последующей сушкой на воздухе при  $45\text{ }^\circ\text{C}$  в концентрационных диапазонах  $0.0 < x+y < 0.10$  и  $0.24 < x+y < 0.36$  образуются однофазные образцы с симметричным уширением рентгенодифракционных пиков, обусловленным наноразмерностью областей когерентного рассеяния кристаллитов. В концентрационном диапазоне  $0.10 < x+y < 0.24$  все рентгенодифракционные пики обладают анизотропным уширением, которое можно интерпретировать, как сосуществование двух твердых растворов с близкими параметрами решетки (рисунки 3.2.1б и 3.2.1в). При этом увеличение суммарной концентрации  $x+y$  в этом интервале приводит к значительному перераспределению соотношения фаз (уменьшается доля фазы с большим параметром и увеличивается с малым) и к небольшому смещению положений



**Рисунок 3.2.2.** Изменение параметра решетки порошков  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$ , синтезированных методом прямого осаждения со фторидом аммония в зависимости от общей концентрации РЗЭ при различных режимах термообработки.

пиков, что хорошо видно из сравнения рисунков 3.2.1б и 3.2.1в.

Анализ рентгенографических данных полнопрофильным методом по Ритвельду позволил определить концентрационные зависимости параметров решетки (рисунок 3.2.2) и массовые доли (рисунок 3.2.3) каждой из фаз во всем диапазоне составов. Общий концентрационный диапазон РЗЭ разделен с помощью точечных вертикальных серых прямых на три области: крайние соответствуют однофазным твердым растворам, изменение параметра которых после термообработки соответствует стрелкам, направленным вниз, а средний участок – области двухфазности. Зеленая прямая на рисунке 3.2.2 соответствует изменению параметра решетки после термообработки при 600 °С, т.е. может рассматриваться как равновесное значение параметра решетки твердого раствора  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$  при заданной концентрации  $(x+y) Yb^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Положение и наклон данной прямой имеет хорошее совпадение с литературными данными о концентрационной зависимости параметров решетки твердых растворов  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  [61].



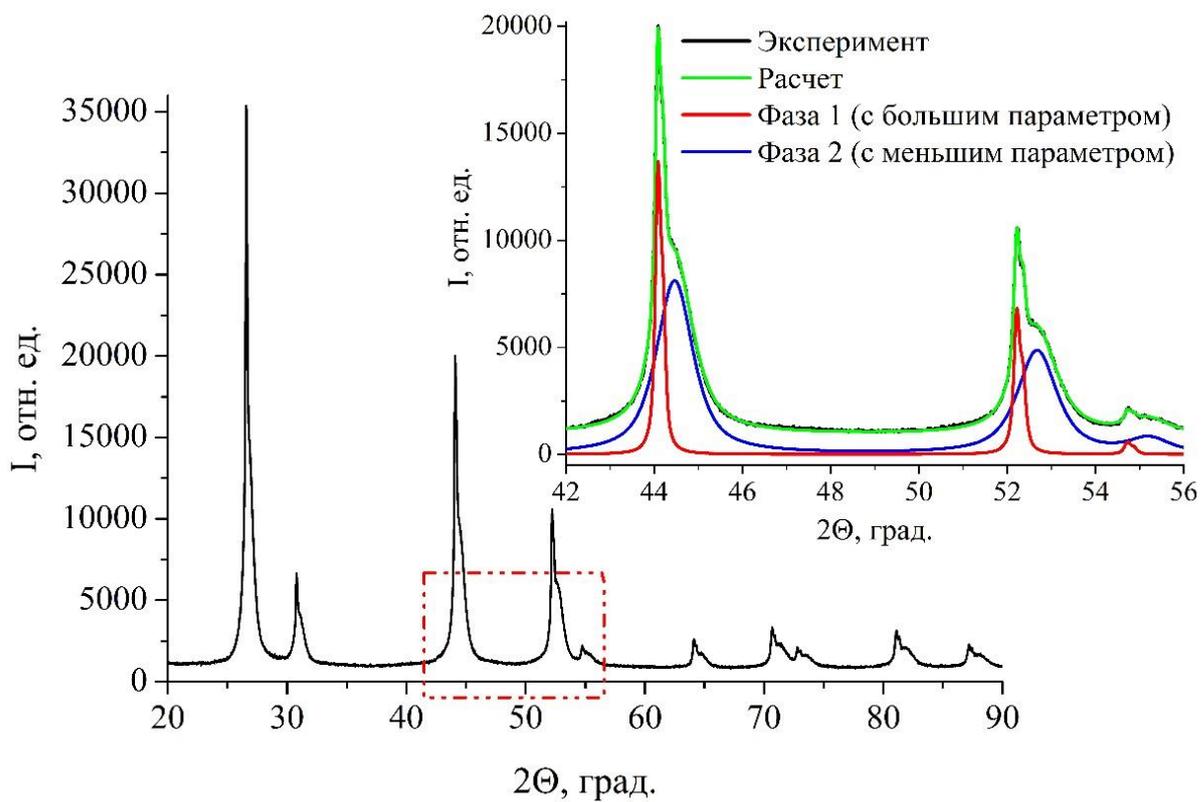
**Рисунок 3.2.3.** Изменение массовой доли каждой из фаз порошков твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ , синтезированных методом прямого осаждения с фторидом аммония в зависимости от общей концентрации РЗЭ, высушенных при 45 °С.

Красная и синяя прямые, а также точки «10» и «11» соответствуют параметрам решетки после сушки на воздухе при 45 °С. В области концентраций, где наблюдается сосуществование двух твердых растворов (участок на рисунке 3.2.2 между вертикальными точечными отрезками), точки зеленой прямой скорее всего образуются в результате спекания кристаллитов, соответствующих точкам «4» и «7», «5» и «8», «6» и «9». Составы образцов «1», «2», «3», «10» и «11» до и после термообработки остаются однофазными, а изменяются только параметры решетки по вертикальным траекториям, изображенным на рисунке 3.2.2 стрелками. Очевидно, что отмеченное уменьшение параметра решетки связано с разложением твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$ , образующегося при синтезе частиц методом осаждения из водных растворов при избытке фторида аммония, что уже наблюдалось нами ранее (Пункт 3.1, уравнение 3.11) [118, 122].

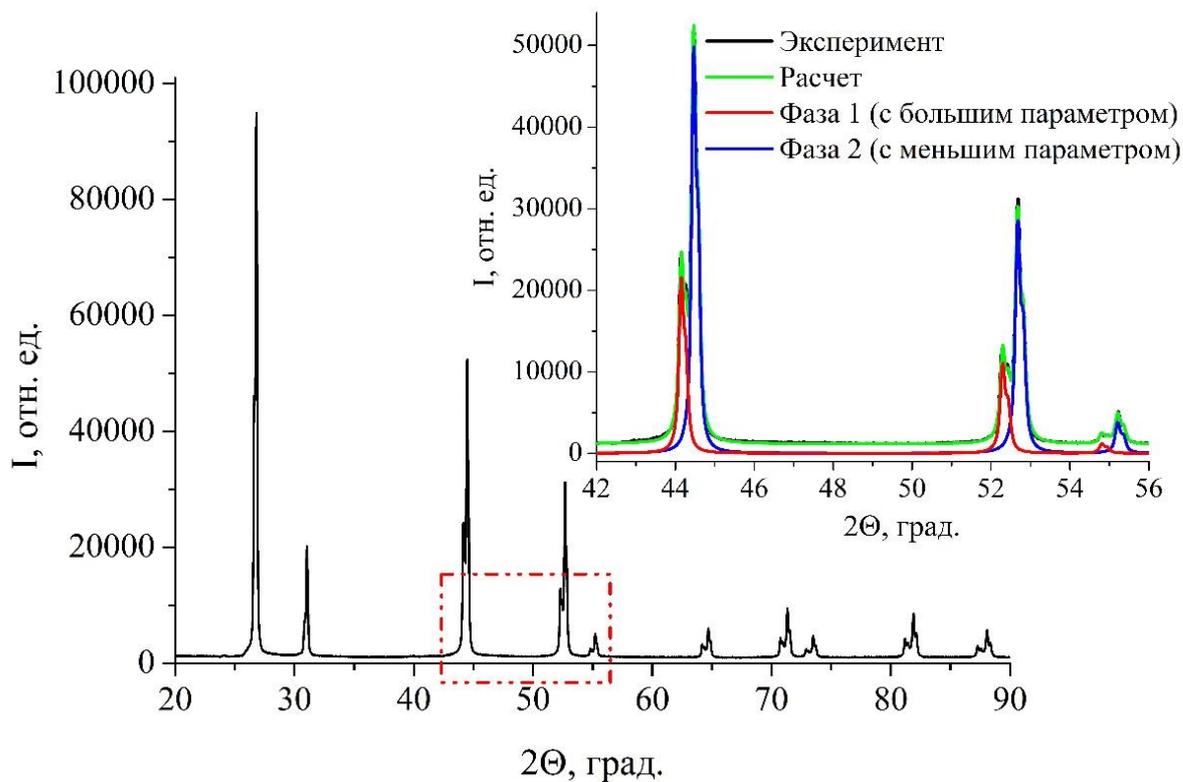
Иной случай имеет место быть в области двухфазности осажденных твердых растворов. Так образец с номером «4» в процессе отжига также должен подвергаться разложению согласно описанной выше реакции, чему сопоставляется вертикальная стрелочка, направленная вниз на рисунке 3.2.2. При этом реальная концентрация РЗЭ в этом образце соответствует на равновесной прямой точке «4\*». Аналогичные подходы применимы и к твердым растворам, отвечающим по составам точкам «5»–«9». После высокотемпературного отжига фазы спекаются с образованием равновесного твердого раствора с номинальной концентрацией РЗЭ. Данные рассуждения находят свое подтверждение на рисунке 3.2.3, где наблюдается закономерный рост массовой доли твердого раствора с меньшим параметром и уменьшение доли твердого раствора с большим параметром. Ошибка в определении массовой доли из данных рентгенографического анализа составляет 5–10%, что обусловлено сильной корреляцией микроструктурных и структурных параметров расчета.

При обратной методике синтеза, также наблюдается сосуществование двух структурноподобных твердых растворов, как и при прямой, отличающихся параметром решетки.

При использовании в качестве фтор-агента HF (прямая методика) процесс фазового расслоения на два твердых раствора только усиливается и двухфазность наблюдается даже после термообработки при 600 °С. На рисунке 3.2.4 для примера приведены рентгенограммы образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.899}Yb_{0.100}Tm_{0.001}F_{2.101}$  до (рисунок 3.2.4а) и после (рисунок 3.2.4б) термообработки при 600 °С (опыт F1282).



a



б

**Рисунок 3.2.4.** Рентгенограммы образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.899}Yb_{0.100}Tm_{0.001}F_{2.101}$  до (а) и после (б) термообработки при 600 °С (опыт F1282).

Совместное осаждение в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  приводит к образованию однофазных твердых растворов во всем диапазоне концентраций (Таблица 3.2.1).

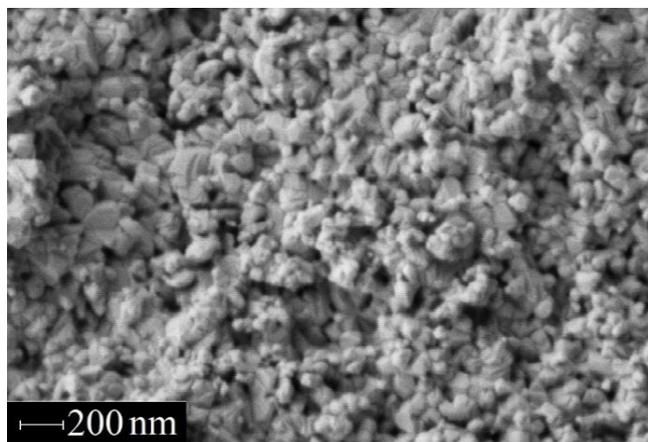
*Таблица 3.2.1. Результаты синтеза порошков твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{F}_{2+x+y}$  [125].*

№ опыта	Номинальный состав образца	$a, \text{Å}$		Количество фаз, %		$D, \text{нм}$		EY, %
		45 °C	600 °C	45 °C	600 °C	45 °C	600 °C	
<b>Прямая методика, фтор-агент <math>\text{NH}_4\text{F}</math></b>								
F846	$\text{Sr}_{0.989}\text{Yb}_{0.010}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.011}$	5.7996(1)	5.7972(1)	100	100	17	>200	0.06
F1260	$\text{Sr}_{0.969}\text{Yb}_{0.030}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.031}$	5.7971(3)	5.7909(1)	100	100	15	>200	0.89
F1266	$\text{Sr}_{0.9685}\text{Yb}_{0.0300}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.0315}$	5.7973(3)	5.7905(1)	100	100	14	>200	0.59
F1267	$\text{Sr}_{0.968}\text{Yb}_{0.030}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.032}$	5.7977(2)	5.7907(1)	100	100	15	>200	0.44
F1261	$\text{Sr}_{0.96}\text{Yb}_{0.03}\text{Tm}_{0.01}\text{F}_{2.04}$	5.7970(3)	5.7884(1)	100	100	14	150	0.02
F1268	$\text{Sr}_{0.949}\text{Yb}_{0.050}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.051}$	5.7952(4)	5.7844(1)	100	100	13	>200	1.59
F1269	$\text{Sr}_{0.9485}\text{Yb}_{0.0500}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.0515}$	5.7953(3)	5.7844(1)	100	100	14	>200	1.08
F1270	$\text{Sr}_{0.948}\text{Yb}_{0.050}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.052}$	5.7960(3)	5.7842(1)	100	100	14	115	1.18
F847	$\text{Sr}_{0.899}\text{Yb}_{0.100}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.101}$	5.7955(2) 5.746(2)	5.7742(1)	65 35	100	17 10	188	1.05
F1271	$\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$	5.7935(2) 5.7321(8)	5.7680(1)	63 37	100	15 10	>200	1.30
F1272	$\text{Sr}_{0.898}\text{Yb}_{0.100}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.102}$	5.7936(4) 5.7353(7)	5.7670(1)	61 39	100	14 9	>200	1.49
F463	$\text{Sr}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{F}_{2.15}$	5.787(1) 5.727(2)	5.7444(4)	44 56	100	16 8	49	–
F848	$\text{Sr}_{0.798}\text{Yb}_{0.200}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.202}$	5.786(1) 5.725(1)	5.7330(2)	25 75	100	15 12	70	1.10
F849	$\text{Sr}_{0.697}\text{Yb}_{0.300}\text{Tm}_{0.003}\text{F}_{2.303}$	5.7072(2)	5.6954(1)	100	100	12	65	0.26
F850	$\text{Sr}_{0.64}\text{Yb}_{0.30}\text{Tm}_{0.06}\text{F}_{2.36}$	5.6965(2)	5.6843(1)	100	100	13	48	–
<b>Обратная методика, фтор-агент <math>\text{NH}_4\text{F}</math></b>								
F1276	$\text{Sr}_{0.899}\text{Yb}_{0.100}\text{Tm}_{0.001}\text{F}_{2.101}$	5.792(1) 5.736(2)	5.7615(1)	57 43	100	13 35	127	1.72
F1277	$\text{Sr}_{0.8985}\text{Yb}_{0.1000}\text{Tm}_{0.0015}\text{F}_{2.1015}$	5.7986(7) 5.739(2)	5.7603(1)	50 50	100	12 37	165	1.87
F1278	$\text{Sr}_{0.898}\text{Yb}_{0.100}\text{Tm}_{0.002}\text{F}_{2.102}$	5.7985(5) 5.738(1)	5.7608(1)	46 54	100	13 40	150	0.98

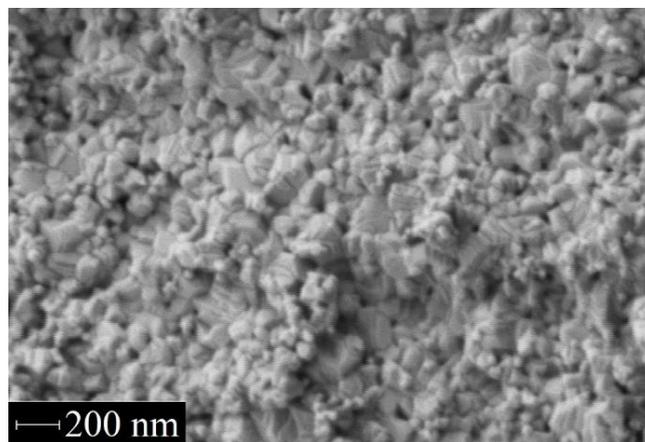
<i>Совместная методика, фтор-агент NH<sub>4</sub>F</i>								
F1279	Sr <sub>0.899</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.001</sub> F <sub>2.101</sub>	5.7758(1)	5.7669(1)	100	100	39	130	1.06
F1280	Sr <sub>0.8985</sub> Yb <sub>0.1000</sub> Tm <sub>0.0015</sub> F <sub>2.1015</sub>	5.7759(1)	5.7667(1)	100	100	30	141	0.86
F1281	Sr <sub>0.898</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.002</sub> F <sub>2.102</sub>	5.7720(1)	5.7653(1)	100	100	35	125	0.56
<i>Прямая методика, фтор-агент HF</i>								
F1282	Sr <sub>0.899</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.001</sub> F <sub>2.101</sub>	5.8052(2) 5.7646(6)	5.7976(1) 5.7592(1)	20 80	21 79	180 16	194 89	—
F1283	Sr <sub>0.8985</sub> Yb <sub>0.1000</sub> Tm <sub>0.0015</sub> F <sub>2.1015</sub>	5.8053(2) 5.7674(4)	5.7972(2) 5.7630(1)	17 83	18 82	116 8	119 147	—
F1284	Sr <sub>0.898</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.002</sub> F <sub>2.102</sub>	5.8057(2) 5.7646(4)	5.7980(1) 5.7615(1)	19 81	20 80	101 8	109 125	—

### 3.2.2 Влияние методики синтеза и типа фтор-агента на микроструктуру образцов

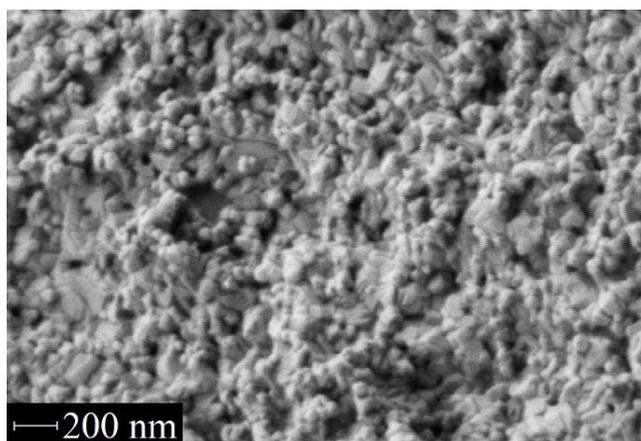
Влияние методики синтеза (прямой, обратный и совместный порядок подачи исходных реагентов) на микроструктуру было изучено на примере образца с номинальным составом Sr<sub>0.8985</sub>Yb<sub>0.1000</sub>Tm<sub>0.0015</sub>F<sub>2.1015</sub> после термообработки при 600 °С (рисунок 3.2.5). Из изображений СЭМ видно, что при использовании фторида аммония морфология частиц независимо от метода синтеза (прямого, обратного и совместного) сохраняется. Более узкий диапазон распределения частиц по размерам (45÷85 нм) наблюдается при прямом методе синтеза (рисунок 3.2.5а). При обратном методе синтеза размер частиц лежит в диапазоне от 50 до 170 нм (рисунок 3.2.5б). При совместном осаждении (рисунок 3.2.5в) частицы становятся более округлыми, размером 20÷100 нм.



*а*



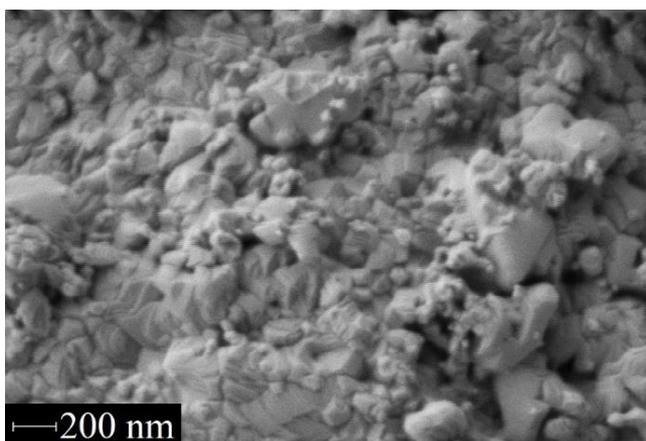
*б*



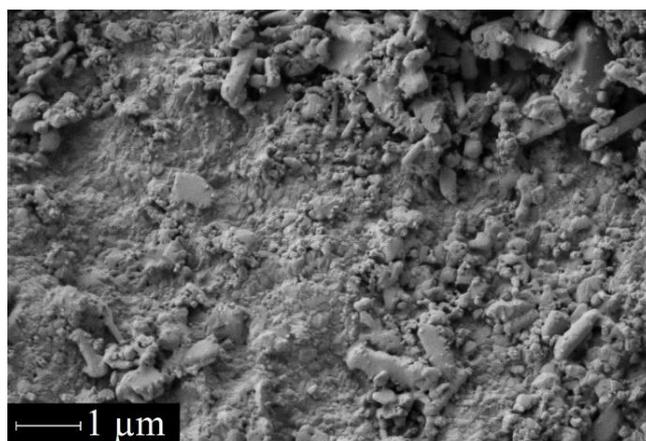
в

**Рисунок 3.2.5.** Изображения СЭМ образцов номинального состава  $Sr_{0.8985}Yb_{0.1000}Tm_{0.0015}F_{2.1015}$ , синтезированных по разным методикам: прямое осаждение (а), обратное осаждение (б) и совместное осаждение (в) с использованием фторида аммония после термообработки при 600 °С.

При использовании в качестве фтор-агента фтороводородной кислоты (прямое осаждение) размер частиц составляет 50–400 нм (рисунок 3.2.6а). При размерной шкале 1 мкм (рисунок 3.2.6б) из снимка видно, что образец неоднороден по размерам, в нем присутствуют частицы в виде блоков размером до 2 мкм. После синтеза величины ОКР для различных фаз различаются примерно на порядок, а после отжига оказываются сопоставимыми и лежат в области 100–200 нм, но массовые доли каждой из фаз сохраняются (Таблица 3.2.1).



а



б

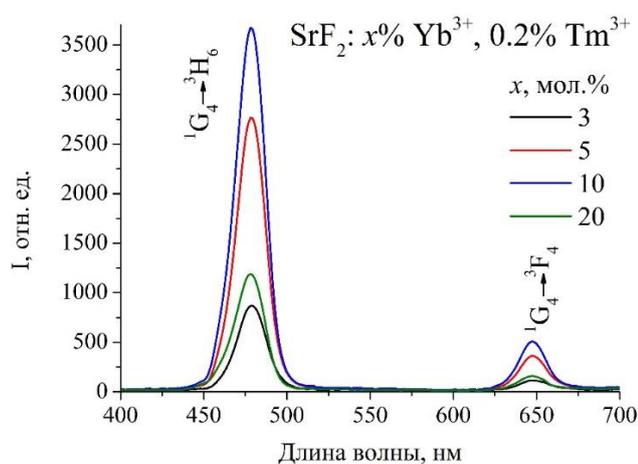
**Рисунок 3.2.6.** Изображения СЭМ образца номинального состава  $Sr_{0.8985}Yb_{0.1000}Tm_{0.0015}F_{2.1015}$  при большом (а) и при малом (б) увеличении, синтезированного прямой методикой с использованием HF после термообработки при 600 °С.

В Таблице 3.2.1 представлены результаты синтеза порошков твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$ .

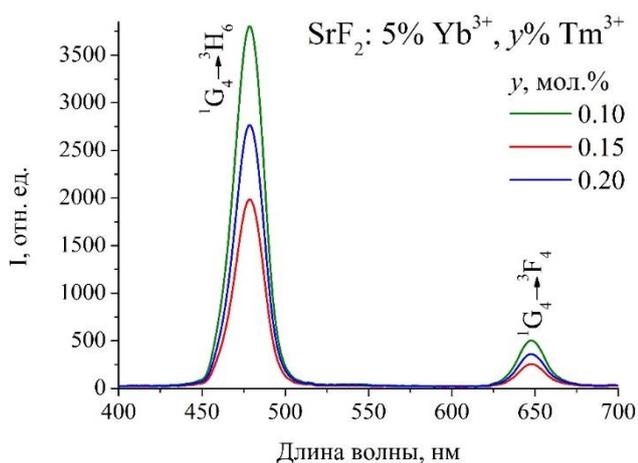
### 3.2.3. Спектрально-люминесцентные характеристики

Изучение взаимосвязи «состав – люминесцентные свойства» для образцов твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$  осуществлялось с помощью регистрации спектров ап-конверсионной люминесценции и оценки величин энергетического выхода. Спектры ап-конверсионной люминесценции были зарегистрированы при возбуждении на длине волны 974 нм и плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$ .

Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$  содержат одну интенсивную полосу в синей области спектра с электронным переходом  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$  (~475 нм) и одну полосу в красной области спектра с электронным переходом  ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$  (~650 нм) (рисунок 3.2.7).



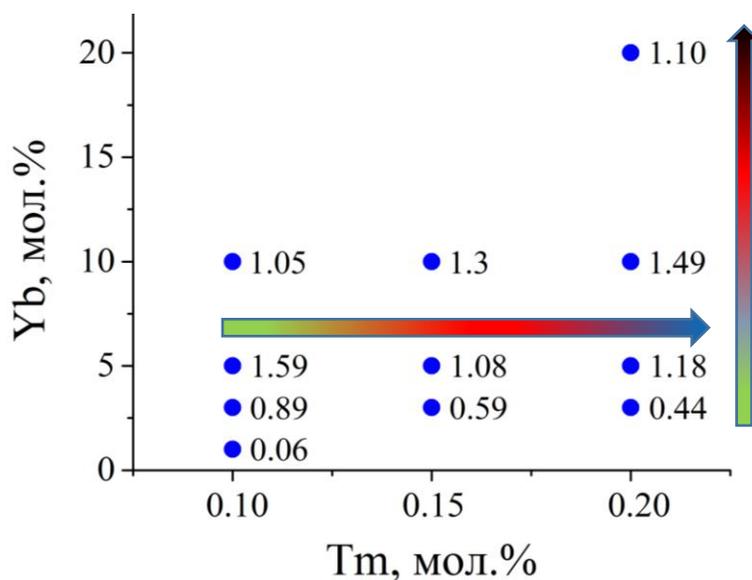
а



б

**Рисунок 3.2.7.** Спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$  при плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$  (прямая методика, фтор-агент  $NH_4F$ ): а –  $SrF_2:xYb:Tm$  (0.2 мол.%) ( $x = 3, 5, 10, 20$  мол.%), б –  $SrF_2:Yb$  (5 мол.%): $yTm$  ( $y = 0.10, 0.15, 0.20$  мол.%).

При фиксированной концентрации  $Tm^{3+}$  (0.2 мол.%) (рис. 3.2.7а) с увеличением концентрации  $Yb^{3+}$  наблюдается увеличение интенсивности пиков люминесценции вплоть до 10 мол.%, после чего интенсивность падает. Данный результат показывает, что при заданной концентрации  $Tm^{3+}$  существует оптимальная концентрация  $Yb^{3+}$ , при которой эффективность передачи возбуждения максимальна. На диаграмме энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции, приведенной на рисунок 3.2.8, данные спектры представлены вертикальной стрелкой с градиентной окраской, соответствующей цвету спектра на рисунке 3.2.7. Рисунок 3.2.7б показывает характер изменения спектров люминесценции при фиксированной концентрации  $Yb^{3+}$  (5 мол.%) при различной концентрации  $Tm^{3+}$ . Из сопоставления рисунков 3.2.7б и 3.2.8 видно, что максимальные значения энергетического выхода соответствуют малым концентрациям  $Tm^{3+}$ , а с увеличением концентрации  $Tm^{3+}$  проходят через минимум. При заданной концентрации  $Yb^{3+}$  существует несколько концентраций  $Tm^{3+}$ , при которых реализуются максимальные значения энергетического выхода.



**Рисунок 3.2.8.** Диаграмма энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y}$  в зависимости от концентраций  $Yb/Tm$  при плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$  (прямая методика, фтор-агент  $NH_4F$ ).

Было обнаружено, что с повышением общей концентрации  $Yb/Tm$  вплоть до 30–36 мол.% энергетический выход падает на несколько порядков, что делает соответствующие составы бесперспективными.

### 3.3. Синтез образцов твердых растворов

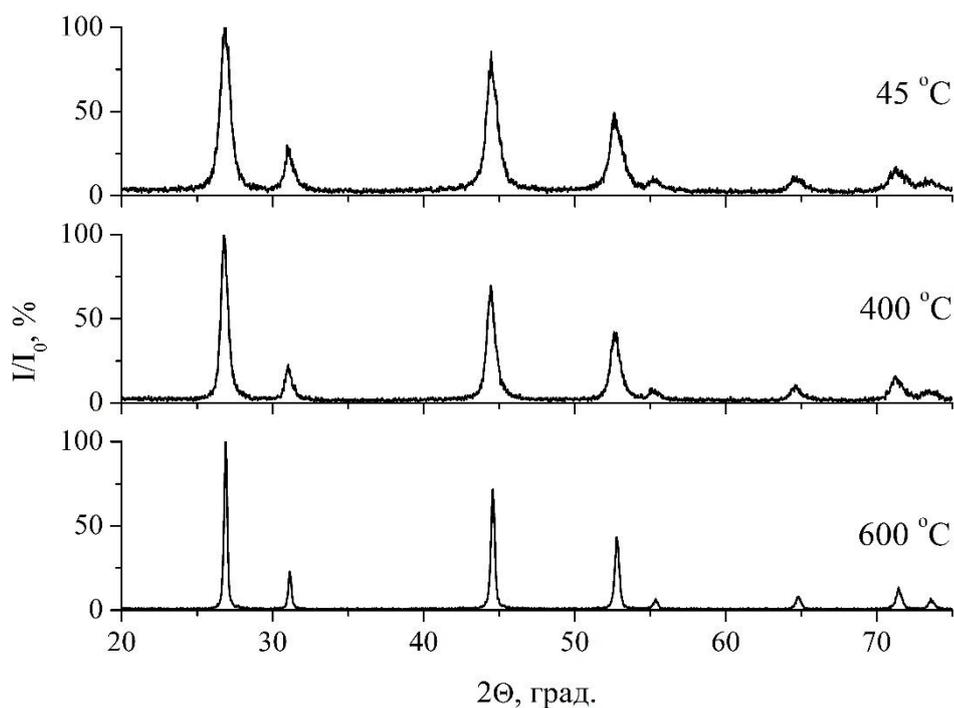


Для образцов твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Tm}_z\text{F}_{2+x+y+z}$  была проведена серия синтезов при различной концентрации иттербия, эрбия и туллия по методике, описанной в Главе 2 при использовании различных фтор-агентов и их избытка. Общее содержание РЗЭ варьировалось от 11.5 до 22.0 мол.% при варьировании соотношения Yb:Er:Tm (0.100: 0.010: 0.005; 0.200: 0.010: 0.005 и 0.200: 0.010: 0.010). Номинальный состав порошка  $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$  был выбран на основе литературных данных [126]. В Таблице 3.3.1 представлены результаты проведенных синтезов.

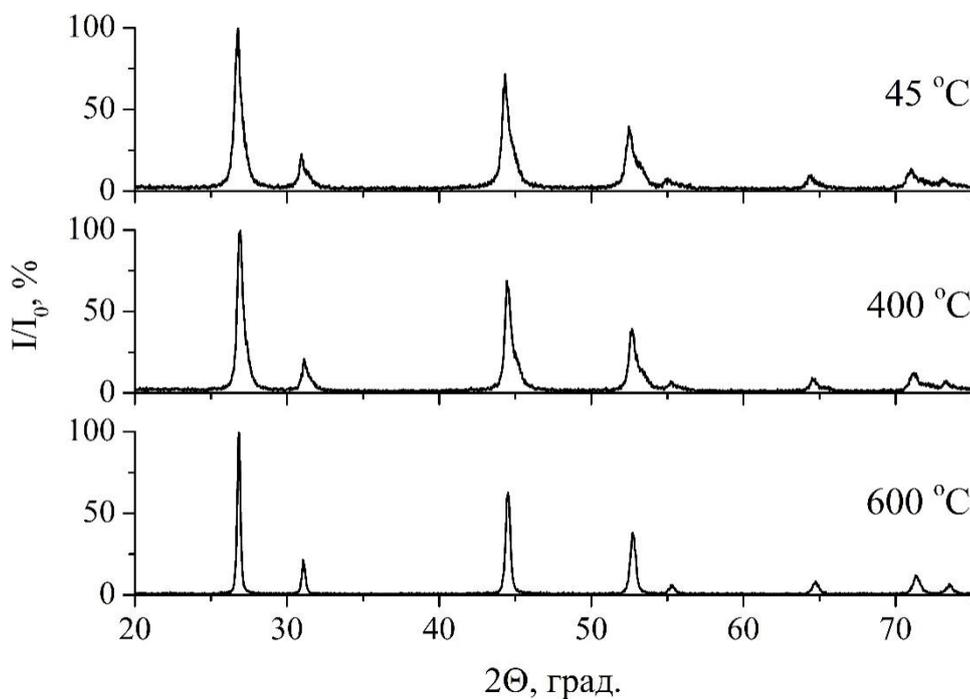
#### 3.3.1. Рентгенографический анализ полученных порошков в зависимости от типа фтор-агента

При использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  в избытке 114 %, синтез приводил к образованию однофазных порошков флюоритовой структуры. Типичные рентгенограммы образца номинального состава  $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$  (опыт F588), термообработанного при различных температурах, синтезированного при избытке  $\text{NH}_4\text{F}$  114 % представлены на рисунке 3.3.1. Для высушенного на воздухе при 45 °С образца наблюдается уширение дифракционных пиков, которое обусловлено малыми размерами частиц (Таблица 3.3.1). При высокотемпературной обработке при 400–600 °С пики становятся уже из-за роста частиц в образце. Рентгенограммы всех остальных образцов синтезированных с избытком  $\text{NH}_4\text{F}$  114 % выглядят идентично рентгенограммам, представленным на рисунке 3.3.1 и немного отличаются положением пиков и их шириной.

При использовании  $\text{NH}_4\text{F}$  (изб. 7 %) в качестве фтор-агента синтез образцов твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Tm}_z\text{F}_{2+x+y+z}$  приводил к образованию структурно неоднородных образцов флюоритовой структуры с похожими параметрами решетки, однако после термообработки при 600 °С образцы становились однородными. Рентгенограммы образца номинального состава  $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$  (опыт F627), термообработанного при различных температурах, синтезированного с 7 % избытком  $\text{NH}_4\text{F}$  представлены на рис. 3.3.2. Рентгенодифракционные пики порошка после термообработки 45 и 400 °С обладают анизотропным уширением, которое может быть объяснено как образование двух твердых растворов с похожими параметрами решетки (рисунок 3.3.2, Таблица 3.3.1). После высокотемпературной обработки при 600 °С образец становится однофазным.



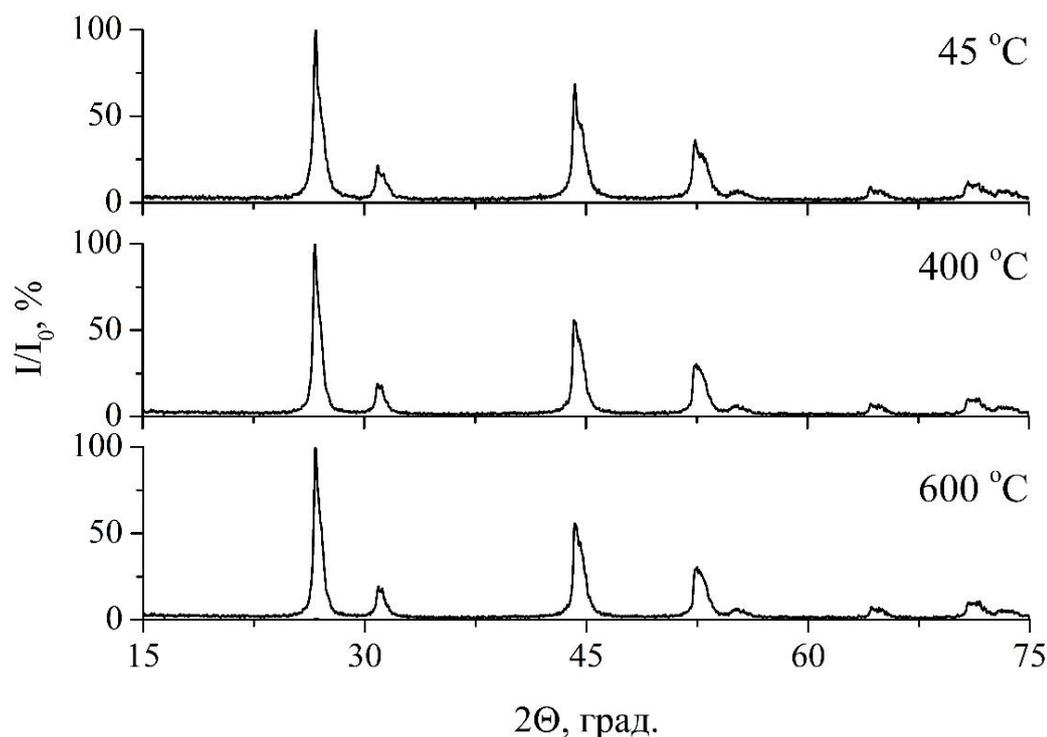
**Рисунок 3.3.1.** Рентгенограммы образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$ , синтезированного с 114 % изб.  $NH_4F$ , термообработанные при температурах 45, 400 и 600 °C (опыт F588).



**Рисунок 3.3.2.** Рентгенограммы образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$ , синтезированного с 7 % изб.  $NH_4F$ , термообработанные при температурах 45, 400 и 600 °C (опыт F627).

При использовании HF в качестве фтор-агента синтез образцов твердого раствора  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$  также приводил к образованию структурно неоднородным образцам флюоритовой структуры с похожими параметрами решетки. Рентгенограммы образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  (опыт F589), термообработанного при различных температурах, синтезированного при 6-ти кратном избытке HF представлены на рисунке 3.3.3. На рентгенограмме образца, высушенного на воздухе при 45 °С, наблюдалось расщепление дифракционных пиков, которое можно интерпретировать как сосуществование двух твердых растворов флюоритовой структуры с похожими параметрами решетки (Таблица 3.3.1). После высокотемпературной обработки при 400–600 °С расщепление сохраняется, особенно это заметно на дальних углах  $2\theta$ .

Рентгенографические исследования показали, что синтез образцов твердых растворов  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$  приводил в большинстве случаев к образованию двухфазных порошков флюоритовой структуры с похожими параметрами решетки (JCPDS № 06-0262,  $a = 5.800 \text{ \AA}$  для  $SrF_2$ ). Однако после высокотемпературной обработки при 600 °С образцы (за исключением образцов, синтезированных с HF) становились однофазными.



**Рисунок 3.3.3.** Рентгенограммы образца твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$ , синтезированного с 6 кр. изб. HF, термообработанные при температурах 45, 400 и 600 °С (опыт F589).

Таблица 3.3.1. Результаты синтеза образцов твердых растворов  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$

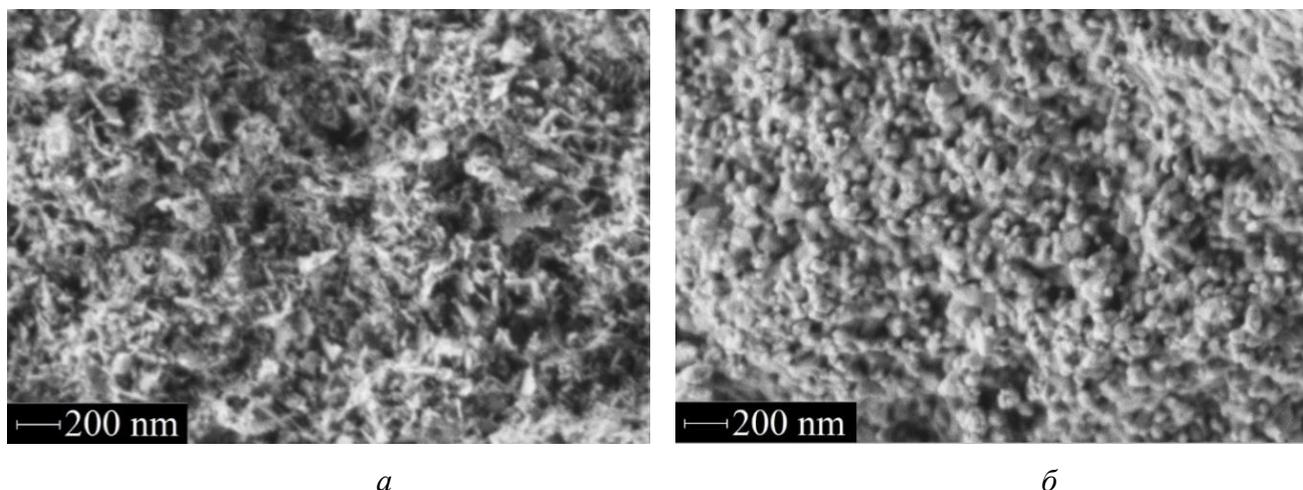
[122].

Номер опыта	Номинальный состав образца	T, °C	a, Å	D, нм	e
<b>Фтор-агент NH<sub>4</sub>F (7 % избыток)</b>					
F627	Sr <sub>0.885</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.005</sub> F <sub>2.115</sub>	45	1) 5.791(1) 2) 5.739(2)	18 14	0.01 0.35
		400	1) 5.786(1) 2) 5.737(2)	24 15	0.08 0.37
		600	5.761(1)	53	0.15
F683	Sr <sub>0.780</sub> Yb <sub>0.200</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.010</sub> F <sub>2.220</sub>	45	1) 5.785(9) 2) 5.714(9)	24 13	0.11 0.18
		600	5.716(4)	48	0.11
F695	Sr <sub>0.785</sub> Yb <sub>0.200</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.005</sub> F <sub>2.215</sub>	45	1) 5.783(2) 2) 5.715(2)	24 14	0.09 0.20
		600	5.717(4)	40	0.10
<b>Фтор-агент NH<sub>4</sub>F (114 % избыток)</b>					
F588	Sr <sub>0.885</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.005</sub> F <sub>2.115</sub>	45	5.766(7)	12	0.22
		400	5.767(6)	17	0.18
		600	5.758(1)	41	0.04
F684	Sr <sub>0.780</sub> Yb <sub>0.200</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.010</sub> F <sub>2.220</sub>	45	5.735(1)	11	0.31
		600	5.721(1)	40	0.06
F690	Sr <sub>0.785</sub> Yb <sub>0.200</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.005</sub> F <sub>2.215</sub>	45	5.737(1)	10	0.34
		600	5.723(1)	49	0.06
<b>Фтор-агент HF (6 кр. избыток)</b>					
F589	Sr <sub>0.885</sub> Yb <sub>0.100</sub> Er <sub>0.010</sub> Tm <sub>0.005</sub> F <sub>2.115</sub>	45	1) 5.800(1)	–	0.11
			2) 5.764(6)	10	0.19
		400	1) 5.795(4) 2) 5.752(4)	55 13	0.06 0.20
600	1) 5.792(1)	74	0.07		
	2) 5.751(1)	56	0.03		

### 3.3.2. Влияние типа фтор-агента и его избытка на микроструктурные особенности образцов

Было установлено, что тип фтор-агента и высокотемпературная обработка влияют на микроструктуру полученных образцов твердых растворов состава  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$ .

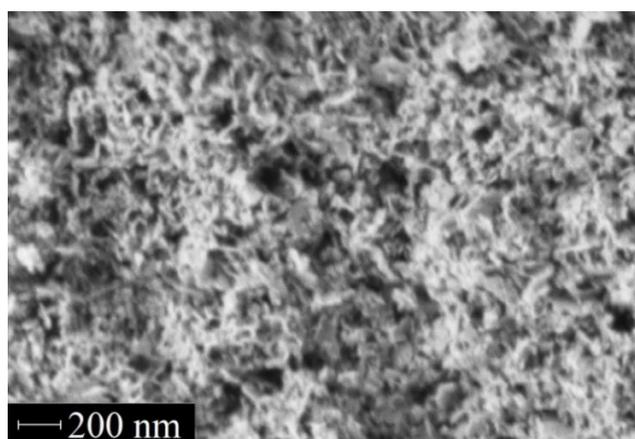
Изображения СЭМ образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$ , синтезированного с  $NH_4F$  (изб. 114 %) при различных режимах термообработки приведены на рисунок 3.3.4.



**Рисунок 3.3.4.** Изображение СЭМ образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  (опыт F588) синтезированного с  $NH_4F$  (изб. 114 %):  
*a* – сушка на воздухе при 45 °С; *б* – термообработка при 600 °С.

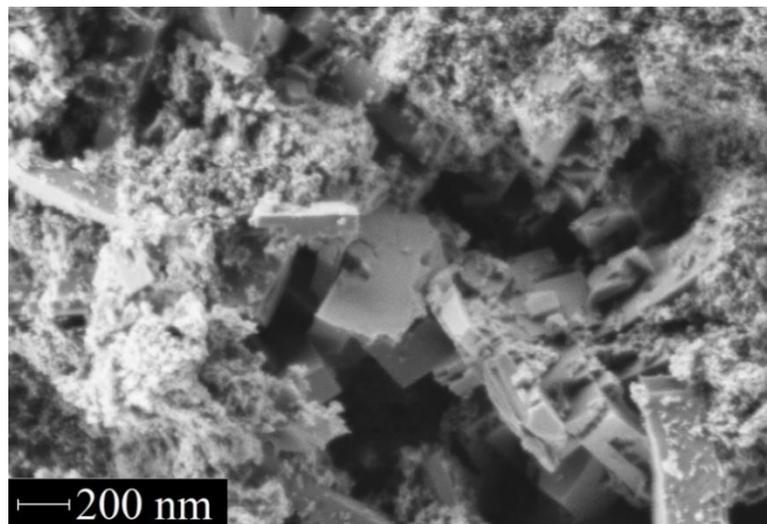
Из изображения СЭМ на рисунке 3.3.4*a* видно, что порошок состоит из наночастиц размером от 20 до 80 нм. После высокотемпературной обработки при 600 °С наблюдается агломерация частиц, они приобретают округлую форму, распределение частиц по размерам составляет 50–150 нм (рисунок 3.3.4*б*).

Уменьшение избытка фторида аммония до 7 % незначительно влияет на морфологию частиц (рисунок 3.3.5) – порошок состоит из частиц размером 30–100 нм.



**Рисунок 3.3.5.** Изображение СЭМ образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  (опыт F627) синтезированного с  $NH_4F$  (изб. 7 % высушенного на воздухе при 45 °С).

Однако, при использовании HF в качестве фтор-агента морфология частиц существенно меняется (рисунок 3.3.6). Из изображения СЭМ видно, что порошок неоднороден по составу и состоит из небольших частиц, размером около 10 нм, и микроблоков длиной более 4 мкм и шириной 100–200 нм. Морфологическая разделенность образцов, полученных данным методом, препятствует их дальнейшему анализу, поскольку крайне затруднительно изучить отдельно спектроскопические свойства каждой из фаз.

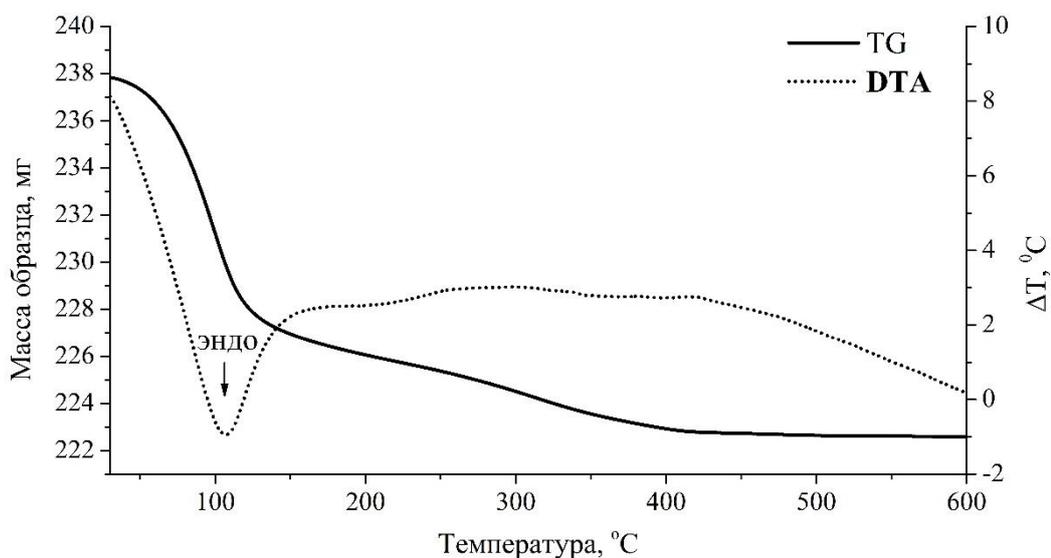


*Рисунок 3.3.6. Изображение СЭМ образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  (опыт F589), синтезированного с HF (6 кр. избыток), высушенный на воздухе при 45 °С.*

### 3.3.3. Термический анализ

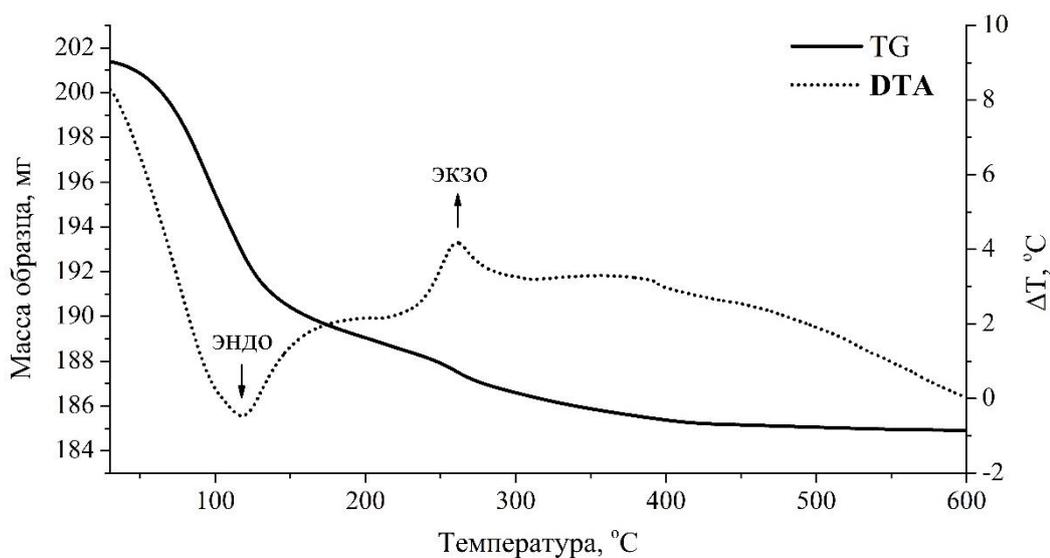
Для изучения термической стабильности образцов твердых растворов  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$  был проведен термогравиметрический анализ (Таблица 3.3.2, рисунки 3.3.7 и 3.3.8), который показал, что тип фтор-агента влияет на различное поведение образцов при повышенной температуре.

На рисунке 3.3.7 представлена дериватограмма образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  (опыт F589), синтезированного с HF. Из дериватограммы видно, что присутствует один эндотермический эффект при 104 °С (начало 54 и окончание 150 °С), который связан с потерей адсорбированной воды. Дальнейшее уменьшение массы образца продолжалось до температуры 400 °С и могло быть связано с высвобождением более прочно связанной  $H_2O$ , которая прочно удерживается силами межмолекулярного взаимодействия и адсорбированного HF. Исходя из изменения веса образца и данных химического анализа на содержание HF (0.92 мас.%) влажность образца составляет 5.4 мас.%.



**Рисунок 3.3.7.** Дериватограмма образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$ , синтезированного с HF (опыт F589).

На рисунок 3.3.8 представлена дериватограмма образца номинального состава 0 (опыт F588), синтезированного с  $NH_4F$  (изб. 114 %). Из дериватограммы видно, что присутствует эндотермический эффект при 112 °С (начало 51 и окончание 168 °С), обусловленный потерей адсорбированной воды. Необходимо отметить, что на дериватограмме отсутствует эндотермический эффект при 167 °С, соответствующий разложению  $NH_4F$  [121], хотя по данным химического анализа содержание  $NH_4F$  в образце 1.74 мас.%. Экзотермический эффект при 265 °С (начало 240 и окончание 294 °С) связан с изоструктурным распадом твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$ , о котором было упомянуто выше в пункте 3.1.



**Рисунок 3.3.8.** Дериватограмма образца номинального состава  $Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$  синтезированного с  $NH_4F$ , изб. 114 % (опыт F588).

Потери массы при экзотермическом эффекте соответствуют результатам химического анализа на содержание  $\text{NH}_4\text{F}$  в образце. Данные по температурам тепловых эффектов и потери массы образца сведены в Таблица 3.3.2.

Таблица 3.3.2. Результаты термического анализа.

№ опыта состав образца	Тип и начало эффекта, °С		Пик, °С	Окончание эффекта, °С	Потери массы, %
	Эндо	Экзо			
<b>F588</b> $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$	Эндо	51	112	168	6.1
	Экзо	240	265	294	1.7
<b>F589</b> $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$	Эндо	54	104	150	4.9
<b>F627</b> $\text{Sr}_{0.885}\text{Yb}_{0.100}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.115}$	Эндо	80	113	175	3.3
	Экзо	242	291	322	0.7
<b>F684</b> $\text{Sr}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.01}\text{Tm}_{0.01}\text{F}_{2.22}$	Эндо	74	119	181	5.7
	Экзо	254	278	300	0.8
<b>F690</b> $\text{Sr}_{0.785}\text{Yb}_{0.200}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.215}$	Эндо	714	112	183	7.4
	Экзо	249	280	310	0.8

### 3.3.4. Спектрально-люминесцентная характеристика

Для исследования взаимосвязи «состав-люминесцентные характеристики» были зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции твердых растворов  $\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{Tm}_z\text{F}_{2+x+y+z}$  при возбуждении на длине волны 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup> (рисунок 3.3.9). Спектр образца F695 был зарегистрирован при плотности мощности накачки 0.6 Вт/см<sup>2</sup> из-за высокой интенсивности люминесценции. Расшифровка составов представлена в Таблице 3.3.3.

Спектры люминесценции имеют одну интенсивную полосу в синей области с электронными переходами  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  (~478 нм), две интенсивные полосы в зеленой области с электронными переходами  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~522 нм) и  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~548 нм) и одну интенсивную полосу в красной области с электронным переходом  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  (~660 нм). Белый свет возможно получить, варьируя интенсивности полос люминесценции посредством изменения состава и мощности накачки, т.к. протекающие процессы переноса энергии накачки в люминесценцию имеют нелинейный характер.

На основе зарегистрированных спектров люминесценции (рисунок 3.3.9) были вычислены координаты цветности по формулам 2.8-2.9, представленным в Главе 2. Рассчитанные

координаты цветности ( $x$ ,  $y$ ) были нанесены на диаграмму CIE (рисунок 3.3.10а). Для порошка твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$  были вычислены координаты цветности при различной плотности мощности накачки и нанесены на диаграмму CIE (рисунок 3.3.10б). Были оценены энергетические выходы ап-конверсионной люминесценции порошков твердого раствора  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$  при различной плотности мощности накачки (Таблица 3.3.3).

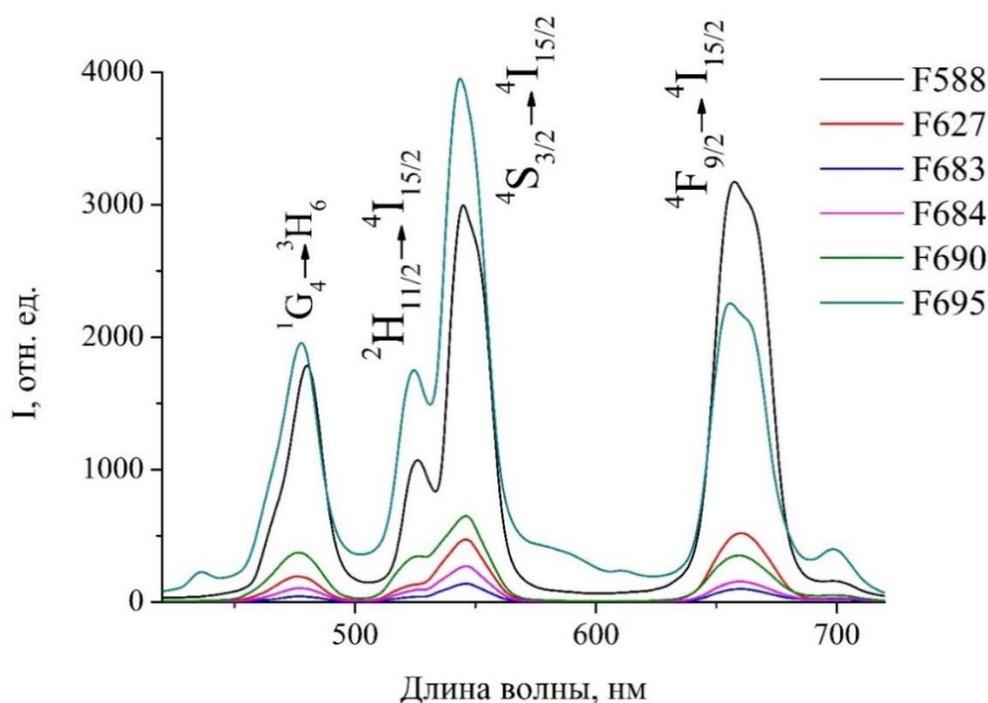


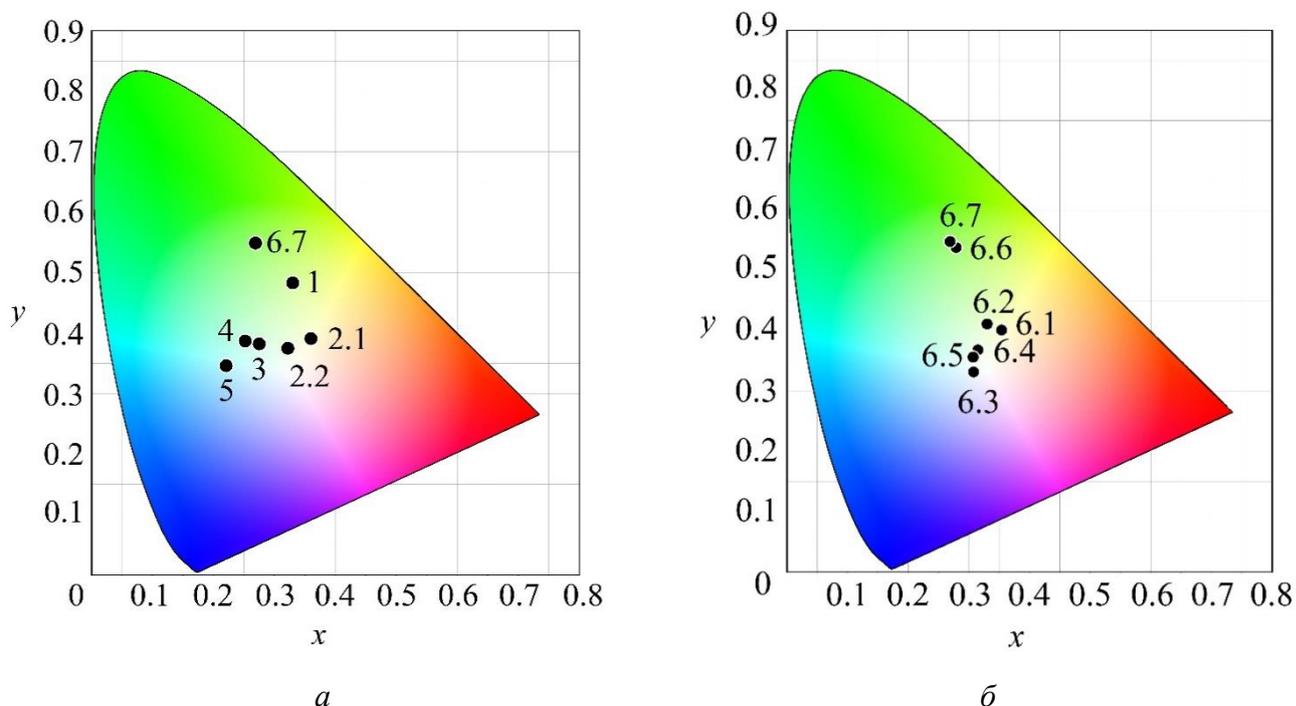
Рисунок 3.3.9. Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов твердых растворов



Таблица 3.3.3. Координаты цветности и величины энергетического выхода образцов твердых растворов  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$

№ опыта	№ на диагр. цв.	Номинальный состав образца	Плотность мощности накачки, Вт/см <sup>2</sup>	Координаты цветности		EY, %
				x	y	
F588	1	$Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$	1	0.330	0.483	0.64
F627	2.1	$Sr_{0.885}Yb_{0.100}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.115}$	0.5	0.360	0.391	0.34
	2.2		1	0.322	0.375	1.19
F683	3	$Sr_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.01}Tm_{0.01}F_{2.22}$	1	0.275	0.382	0.44
F684	4	$Sr_{0.78}Yb_{0.20}Er_{0.01}Tm_{0.01}F_{2.22}$	1	0.252	0.387	0.36
F690	5	$Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$	1	0.221	0.346	0.89
F695	6.1	$Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$	0.2	0.354	0.402	0.04
	6.2		0.3	0.330	0.412	0.07
	6.3		0.4	0.308	0.332	0.10

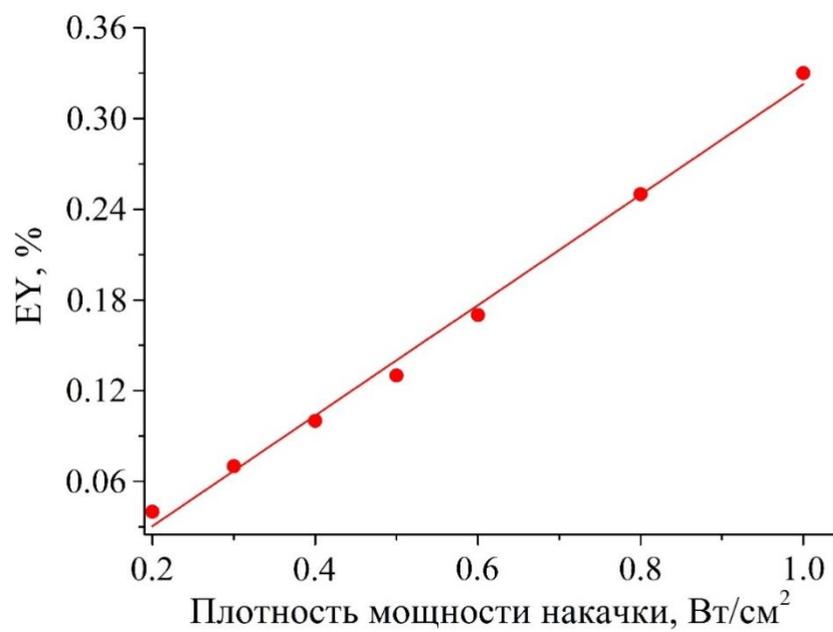
	6.4		0.5	0.315	0.369	0.13
	6.5		0.6	0.307	0.357	0.17
	6.6		0.8	0.279	0.539	0.25
	6.7		1	0.269	0.549	0.33



**Рисунок 3.3.10.** Положение координат цветности на диаграмме CIE: а – координаты цветности порошков твердого раствора  $Sr_{1-x-y-z}Yb_xEr_yTm_zF_{2+x+y+z}$  при плотности мощности накачки  $1 \text{ Вт/см}^2$ ; б – координаты цветности порошков твердого раствора  $Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$  при различной плотности мощности накачки.

Анализ Таблицы 3.3.3 и рисунка 3.3.10 показывает, что была достигнута люминесценция, соответствующая белому свету, реализующаяся для нескольких составов люминофоров. Наиболее близок к чистому белому свету образец состава  $Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$  при плотности мощности накачки  $0.4 \text{ Вт/см}^2$ , координаты цветности которого ( $x=0.308$ ;  $y=0.332$ ) близки к стандартным ( $x=0.333$ ;  $y=0.333$ ).

На рисунке 3.3.11 представлена зависимость энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции для порошка твердого раствора номинального состава  $Sr_{0.785}Yb_{0.200}Er_{0.010}Tm_{0.005}F_{2.215}$  при различной плотности мощности накачки. Анализируя данную зависимость видно, что энергетический выход увеличивается линейно при увеличении плотности мощности накачки.



*Рисунок 3.3.11. Зависимости энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности накачки.*

### 3.4. Механические смеси ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm

#### 3.4.1. Алгоритм расчета координат цветности смесей ап-конверсионных люминофоров

Ап-конверсионный люминофор SrF<sub>2</sub>:Yb:Er имеет полосы в зеленой области спектра с электронными переходами <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (~525 нм) и <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (~545 нм), и в красной области с электронным переходом <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> (~665 нм), которые соответствуют излучению ионов Er<sup>3+</sup> [106]. Ап-конверсионный люминофор SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm обладает синей <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> (~475 нм) и красными <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> (~650 нм), <sup>3</sup>F<sub>2,3</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> (~665 нм) полосами люминесценции ионов Tm<sup>3+</sup> при возбуждении ионов Yb<sup>3+</sup> [107]. В случае механической смеси двух ап-конверсионных люминофоров, содержащих красный, зеленый и синий цвет, возможна настройка координат цветности. Координаты цветности для смеси двух люминофоров будут находиться на линии, которая соединяет координаты цветности исходных образцов и, используя правило аддитивности, становится возможна их настройка. Цвет люминесценции может быть зеленым, желтым, оранжевым или красным для Er люминофоров, и синим, пурпурным или красным для Tm люминофоров. После определения координат цветности компонентов были рассчитаны координаты цветности для конечной смеси.

Уравнение прямой, соединяющей координаты цветности исходных компонентов, описывается уравнением (3.12):

$$y = m_{12} \cdot x + c \quad (3.12),$$

где  $m_{12}$  – наклон этой прямой, определяемый формулой (3.13):

$$m_{12} = (y_1 - y_2) / (x_1 - x_2) \quad (3.13).$$

Определив координаты цветности исходных компонентов, становится возможным определить наклон линии  $m_{12}$  и постоянную  $c$  уравнения (3.12). Используя принцип подобия треугольников ( $\Delta 122' \sim \Delta 133'$ ) (рисунок 3.4.1) и метод центра тяжести, было получено уравнение для коэффициента цветовой смеси  $R_{21}$ :

$$R_{21} = \frac{y_2}{y_1} \cdot \frac{y_3 - y_1}{y_2 - y_3} \quad (3.14).$$

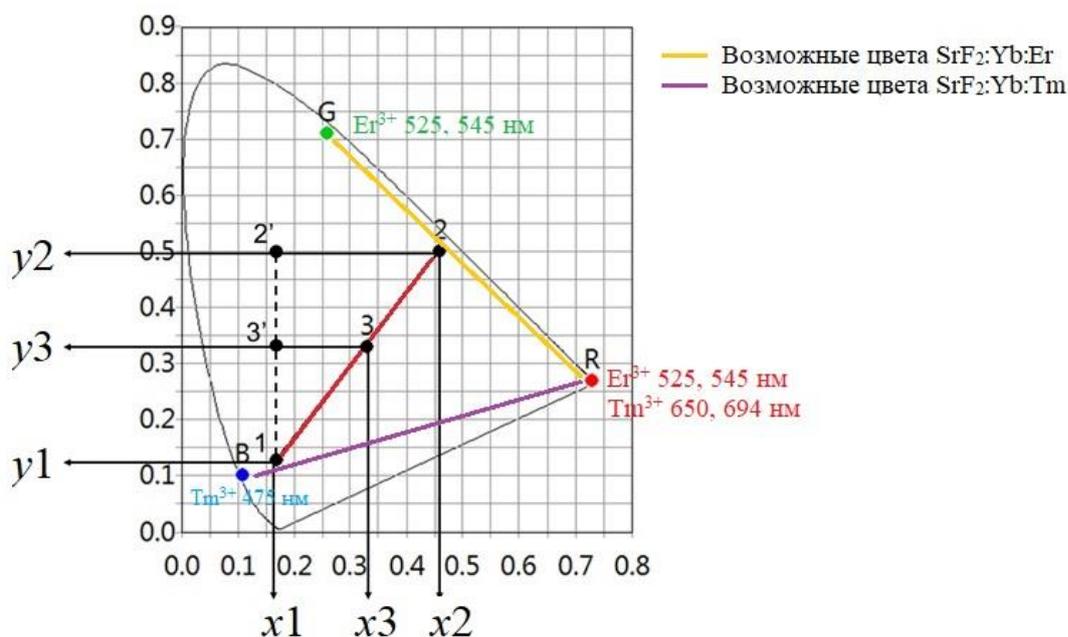


Рисунок 3.4.1. Геометрические построения для вывода равенства (3.14).

Процентные содержания исходных компонентов в смеси заданного цвета (точка 3 на диаграмме цветности на рисунок 3.4.1) возможно выразить через цветовой коэффициент при допущении равенства энергетических выходов ап-конверсионной люминесценции каждого из люминофоров:

$$\begin{aligned} lum_1 &= \frac{1}{1 + R_{21}} 100\% \\ lum_2 &= \frac{R_{21}}{1 + R_{21}} 100\% \end{aligned} \quad (3.15),$$

где  $lum_1, lum_2$  – содержание люминофора 1 и 2 в смеси, соответственно, вес. %.

Однако, помимо координат цветности, необходимо учесть также и интенсивность ап-конверсионной люминесценции, определяемую энергетическим выходом исследуемых люминофоров. Для этого введем коэффициент  $k$ , показывающий во сколько раз энергетический выход второго люминофора  $QY_2$  больше, чем энергетический выход первого  $QY_1$ :

$$k = \frac{QY_2}{QY_1} \quad (3.16).$$

В результате уравнения (3.15) можно переписать в виде:

$$Lum_1 = \frac{lum_1}{lum_1 + \frac{lum_2}{k}} \quad (3.17).$$

$$Lum_2 = \frac{\frac{lum_2}{k}}{lum_1 + \frac{lum_2}{k}}$$

На основе формул (3.14)-(3.17) становится возможным рассчитать необходимое содержание исходных компонентов в смеси для получения заданных координат цветности, лежащих на отрезке, соединяющих координаты цветности исходных компонентов.

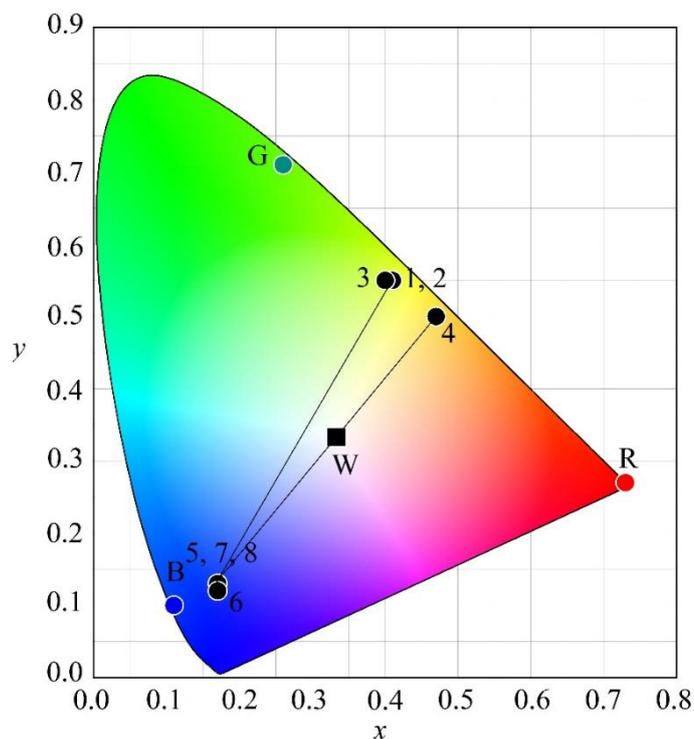
### 3.4.2. Механическое смешение ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm и их спектрально-люминесцентная характеристика

Для получения механической смеси были выбраны образцы ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm с наибольшими величинами энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции, которые представлены в Таблице 3.4.1.

*Таблица 3.4.1. Спектрально-люминесцентные характеристики образцов ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm [127].*

Номер образца	Состав	EY, %	Координаты цветности	
			x	y
1	Sr <sub>0.935</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.065</sub>	6.73	0.41	0.55
2	Sr <sub>0.930</sub> Yb <sub>0.050</sub> Er <sub>0.020</sub> F <sub>2.070</sub>	5.99	0.41	0.55
3	Sr <sub>0.910</sub> Yb <sub>0.075</sub> Er <sub>0.015</sub> F <sub>2.090</sub>	5.91	0.40	0.55
4	Sr <sub>0.955</sub> Yb <sub>0.020</sub> Er <sub>0.025</sub> F <sub>2.045</sub>	5.75	0.47	0.50
5	Sr <sub>0.949</sub> Yb <sub>0.050</sub> Tm <sub>0.001</sub> F <sub>2.051</sub>	1.59	0.17	0.13
6	Sr <sub>0.898</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.002</sub> F <sub>2.102</sub>	1.49	0.17	0.12
7	Sr <sub>0.885</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.015</sub> F <sub>2.115</sub>	1.30	0.17	0.13
8	Sr <sub>0.899</sub> Yb <sub>0.100</sub> Tm <sub>0.001</sub> F <sub>2.101</sub>	1.05	0.17	0.13
<b>Красный (R)</b>			0.73	0.27
<b>Зеленый (G)</b>			0.26	0.71
<b>Синий (B)</b>			0.11	0.10
<b>Белый (W)</b>			0.333	0.333
<b>Холодный белый (CW)</b>			0.292	0.350

На основе спектров ап-конверсионной люминесценции (раздел 3.1 и 3.2) были рассчитаны координаты цветности (Таблица 3.4.1, рисунок 3.4.2).



**Рисунок 3.4.2.** Положение координат цветности ап-конверсионных люминофоров на диаграмме цветности (плотность мощности возбуждающего излучения  $1 \text{ Вт/см}^2$ ; ● – номера образцов; W – белый свет).

Точки (1, 2, 3 и 4) на диаграмме цветности соответствуют люминесценции образцов, легированных  $\text{Er}^{3+}$ , и отражают воспринимаемый желтый цвет. Точки (5, 6, 7 и 8) соответствуют образцам, легированным  $\text{Tm}^{3+}$ , и находятся в синей области диаграммы с небольшим смещением в сторону красного.

Для образцов, легированных эрбием, координаты для составов 1, 2 и 3 практически совпадают. Среди них был выбран образец 1 с максимальным значением энергетического выхода (6.73 %). Координаты всех исследованных образцов, содержащих тулий, также практически совпадают. Для получения механических смесей был выбран образец 5, обладающий максимальным энергетическим выходом среди образцов, легированных тулнием (1.59 %). Для варьирования координат цветности эрбиевого люминофора был выбран образец 4, у которого цветность смещена в сторону красного цвета.

Механические смеси заданного состава готовили путем тщательного перемешивания двух исходных порошков-люминофоров в агатовой ступке в течение 30 мин.

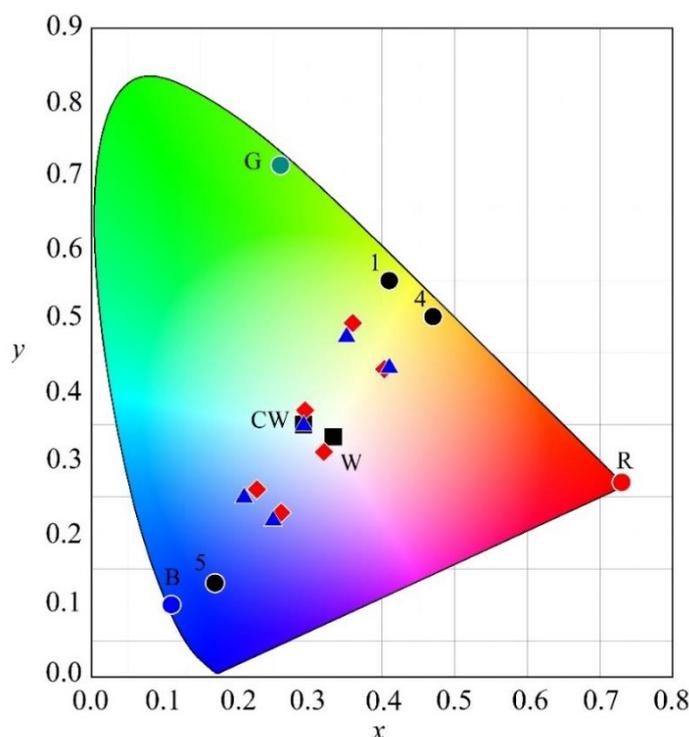
Если соединить на рисунке 3.4.2 координаты цветности образцов (1–5) и (4–5) прямыми линиями, то видно, что для получения белого света (0.333, 0.333) следует использовать смесь 5-4. Смеси, полученные из образцов 5-1 будут иметь более холодный зеленоватый оттенок.

Результаты расчета для двух смесей, соответствующих области белого света, представлены в Таблице 3.4.2 и на рисунке 3.4.3.

*Таблица 3.4.2. Результаты расчета процентного содержания смеси для достижения заданной цветности.*

Требуемая цветность смеси	Исходные компоненты	$R_{12}$	$lum_1, \%$	$lum_2, \%$	$k$	$Lum_1, \%$	$Lum_2, \%$
<b>W</b> ( $x = 0.333$ ; $y = 0.333$ )	5	4.757	17	83	5.556	54	–
	4					–	46
<b>CW</b> ( $x = 0.292$ ; $y = 0.350$ )	5	4.779	17	83	6.484	58	–
	1					–	42

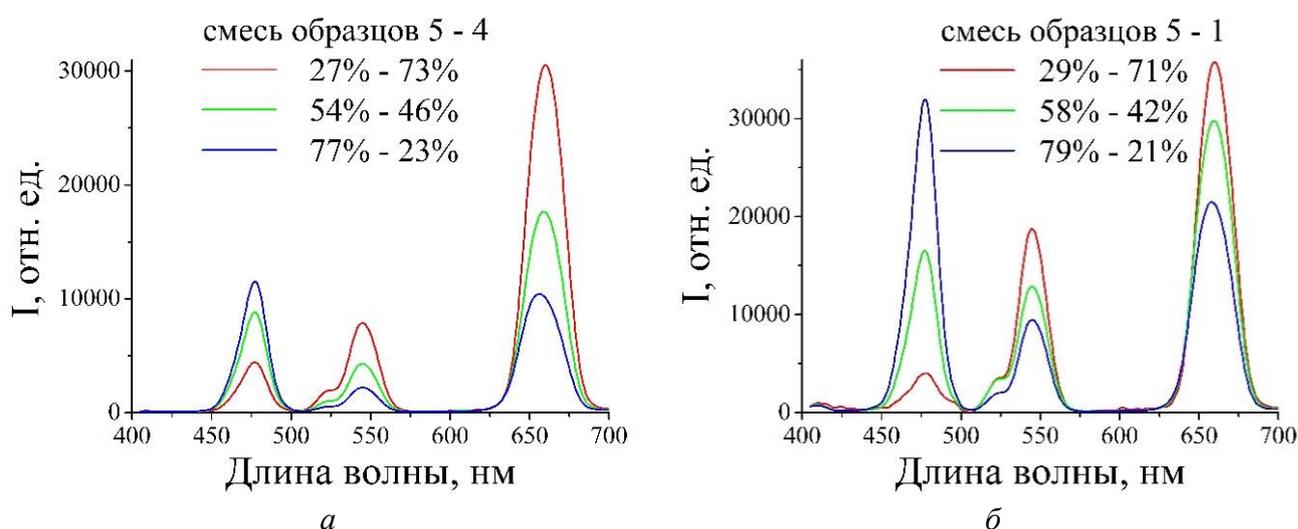
Для получения белого света с координатами цветности (0.333, 0.333) необходимо получить смесь, содержащую 54 вес.% образца 5 и 46 вес.% образца 4. При использовании механической смеси образцов 5 и 1 можно получать более холодные оттенки белого света с координатами цветности (0.292, 0.350), находящимися примерно на середине отрезка, соединяющего исходные точки (рисунок 3.4.3).



*Рисунок 3.4.3. Сравнение экспериментальных (♦) и расчетных (▲) координат цветности (● – номера образцов; W – белый свет; CW – холодный белый свет).*

Экспериментальная проверка расчета по указанным в разделе 3.4.1 уравнениям (3.14)-(3.17) проводилась в промежуточных точках смесей 77 вес.% - 23 вес.% и 27 вес.% - 73 вес.%. Расчетом в обратном порядке были вычислены координаты цветности промежуточных точек (рисунок 3.4.3).

Для полученных механических смесей были зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции (рисунок 3.4.4). Видно, что интенсивность полос люминесценции изменяется при изменении массового содержания исходных компонентов в механической смеси. Координаты цветности механической смеси были определены на основе их спектров люминесценции и сравнены с расчетными (Таблица 3.4.3, рисунок 3.4.3). Расчетные и экспериментальные координаты цветности достаточно хорошо совпадают.



**Рисунок 3.4.4.** Спектры ап-конверсионной люминесценции механических смесей:  
а – смесь образцов 5 и 4, б – смесь образцов 5 и 1.

**Таблица 3.4.3.** Сравнение экспериментальных и расчетных координат цветности.

Смесь	ЕУ, %	Экспериментальные координаты цветности	Расчетные координаты цветности
5-4 (27% – 73%)	4.63	( $x=0.403$ ; $y=0.427$ )	( $x=0.410$ ; $y=0.430$ )
5-4 (54% – 46%)	3.50	( $x=0.320$ ; $y=0.312$ )	( $x=0.333$ ; $y=0.333$ )
5-4 (77% – 23%)	2.55	( $x=0.261$ ; $y=0.228$ )	( $x=0.250$ ; $y=0.218$ )
5-1 (29% – 71%)	5.24	( $x=0.360$ ; $y=0.491$ )	( $x=0.351$ ; $y=0.473$ )
5-1 (58% – 42%)	3.75	( $x=0.294$ ; $y=0.370$ )	( $x=0.292$ ; $y=0.350$ )
5-1 (79% – 21%)	2.67	( $x=0.228$ ; $y=0.260$ )	( $x=0.210$ ; $y=0.250$ )

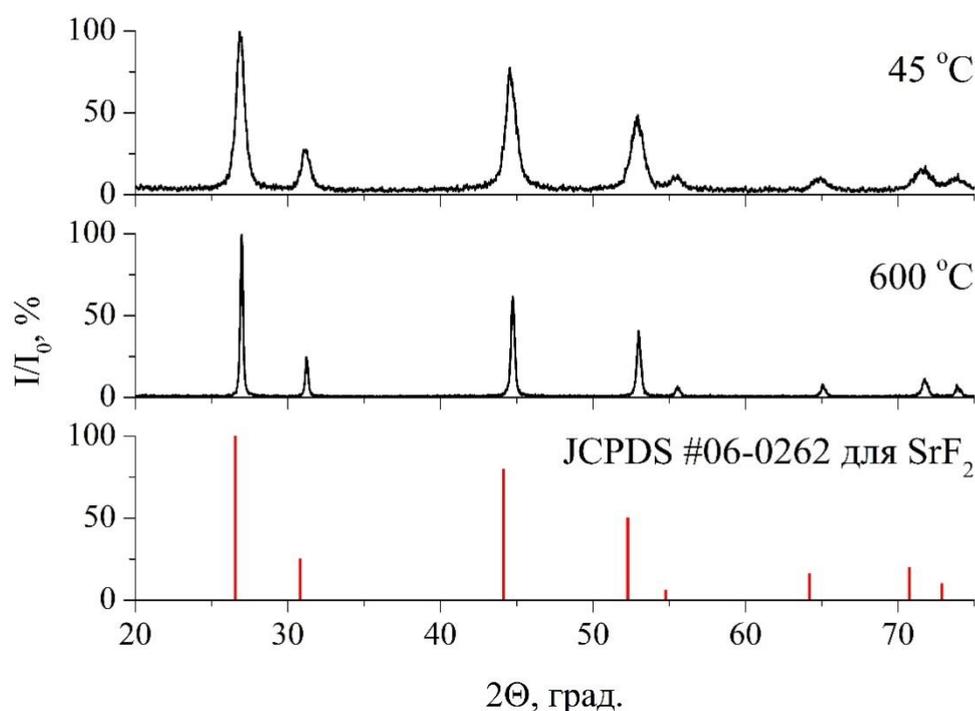
Сопоставляя данные по энергетическим выходам ап-конверсионной люминесценции механических смесей (Таблица 3.4.3) с ранее представленными данными в разделе 3.3 можно отметить, что энергетический выход механических смесей на основе  $\text{SrF}_2:\text{Yb:Er}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Yb:Tm}$  (~ 3 %) значительно превышает энергетический выход (0.10 %) ап-конверсионных люминофоров на основе  $\text{SrF}_2:\text{Yb:Er:Tm}$  с тройным легированием.

## 3.5 Получение керамики

### 3.5.1. Синтез, физико-химическая и спектрально-люминесцентная характеристика шихты $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$ для изготовления керамики

Для получения шихты керамики была использована методика синтеза, описанная в Главе 2. Отличие заключается в том, что синтез проводили совместным покапельным добавлением раствора нитратов и раствора фторида аммония в 1 литр горячей воды (90 °С). Концентрации растворов нитратов и раствора фторида аммония были такие же, как описано в Главе 2 ( $C_{\text{нитр.}} = 0.08 \text{ M}$ ,  $C_{\text{NH}_4\text{F}} = 0.16 \text{ M}$  – изб. 114 %).

Рентгенограммы образца шихты номинального состава  $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$  до и после термообработки представлены на рисунке 3.5.1.



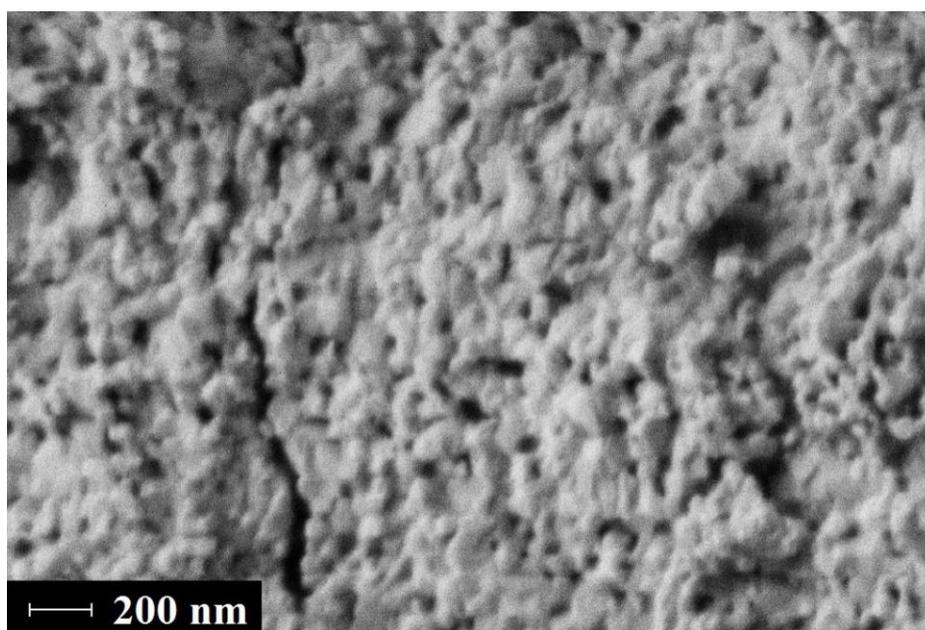
**Рисунок 3.5.1.** Рентгенограммы синтезированной шихты номинального состава  $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$  до и после термообработки.

Сравнение с базой данных JCPDS (№ 06-0262 для  $\text{SrF}_2$   $a = 5.800 \text{ \AA}$ ) продемонстрировало их однофазность (рисунок 3.5.1). После термообработки при 600 °С параметр решетки уменьшается (Таблица 3.5.1), что связано с изоструктурным распадом твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  и улетучиванием  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  (как было упомянуто ранее в разделе 3.1).

*Таблица 3.5.1. Параметры решетки после сушки при 45 °С и термообработки при 600°С.*

Термообработка, °С	$a$ , Å
45	5.742(8)
600	5.731(1)

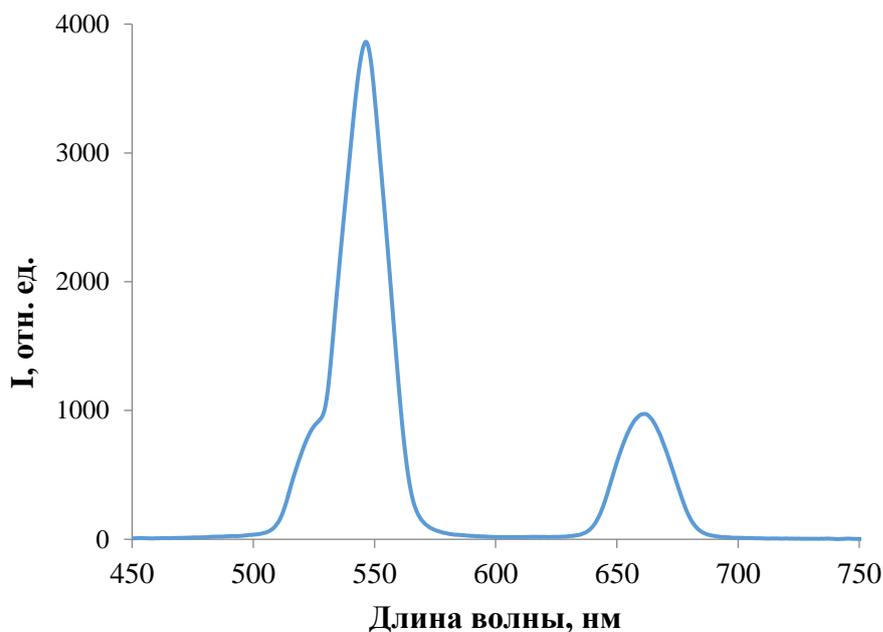
Микрофотография порошка шихты после термообработки при 600 °С представлена на рисунке 3.5.2. На ней различимы частично слипшиеся частицы со средним размером около 100 нм. Методом EDX был оценен реальный состав  $Sr_{0.812}Yb_{0.161}Er_{0.027}F_{2.188}$ , который сходится с номинальным.



*Рисунок 3.5.2. Изображение СЭМ шихты реального состава  $Sr_{0.812}Yb_{0.161}Er_{0.027}F_{2.188}$ .*

Для образца полученной шихты был зарегистрирован спектр ап-конверсионной люминесценции при плотности мощности накачки  $0.6 \text{ Вт/см}^2$  (рисунок 3.5.3), который состоит из двух полос в зеленой области с электронными переходами  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (~522 нм) и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (~548 нм) и одной в красной области с электронным переходом  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (~660 нм).

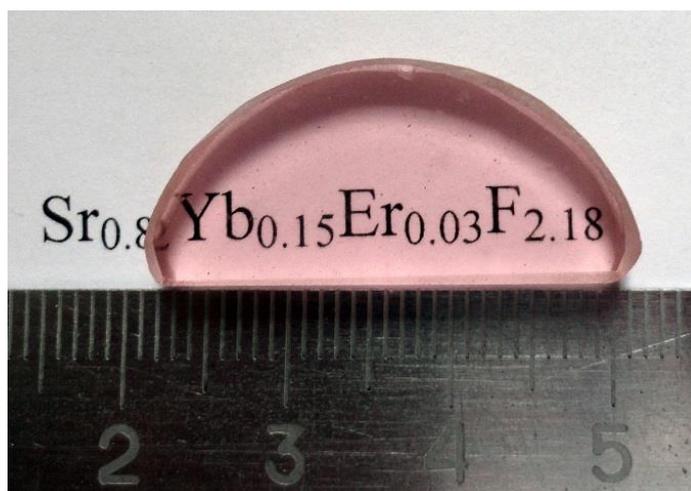
Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции при плотности мощности накачки  $0.6 \text{ Вт/см}^2$  составил 1.29%. Координаты цветности (0.304; 0.651) расположены в зеленой области диаграммы СИЕ.



*Рисунок 3.5.3. Спектр ап-конверсионной люминесценции образца шихты при плотности мощности накачки 0.6 Вт/см<sup>2</sup>.*

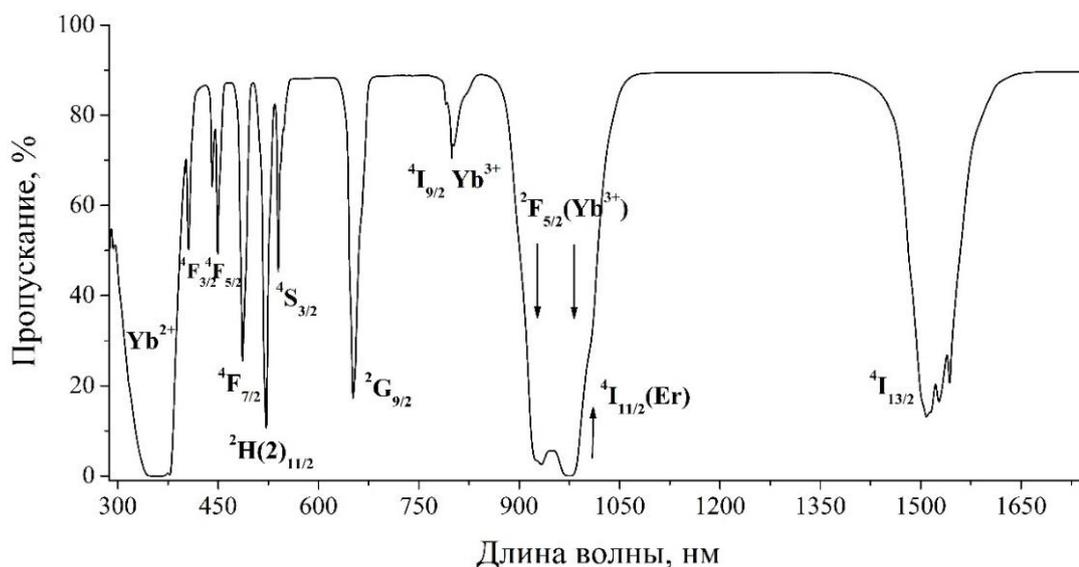
### 3.5.2. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства керамического образца

Методом горячего прессования порошка шихты ( $T = 1000$  °С,  $P = 250$  МПа, вакуум  $10^{-2}$  Торр) была получена оптическая керамика  $Sr_{0.812}Yb_{0.161}Er_{0.027}F_{2.188}$  толщиной 5 мм (рисунок 3.5.4).



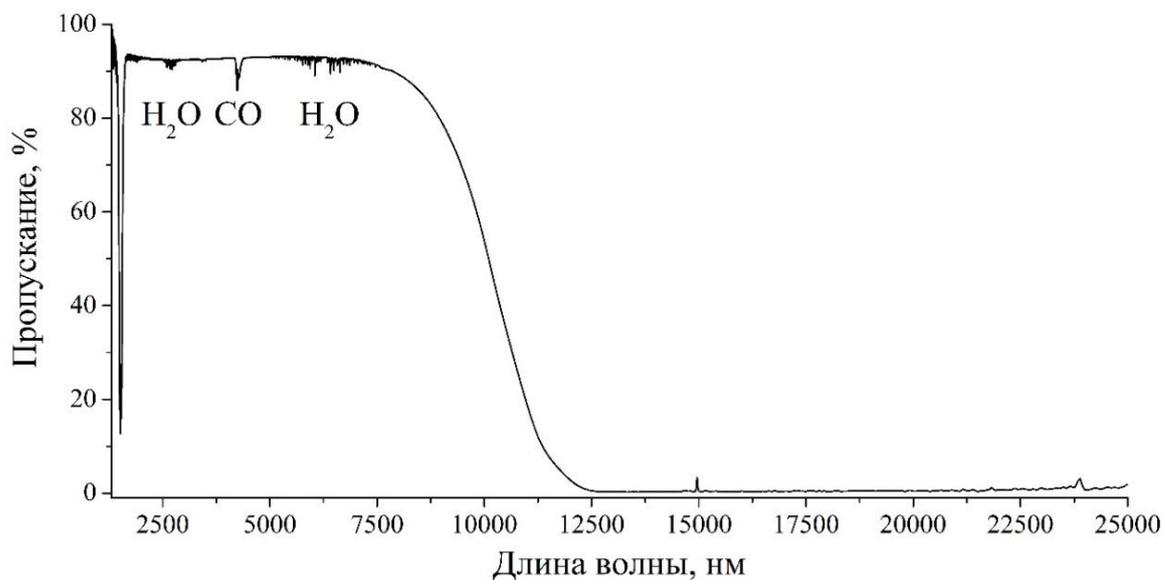
*Рисунок 3.5.4. Образец оптической керамики состава  $Sr_{0.812}Yb_{0.161}Er_{0.027}F_{2.188}$ .*

Пропускание оптической керамики составило более 80 % (рисунки 3.5.5 и 3.5.6). Полосы поглощения соответствуют полосам поглощения иттербия и эрбия.



**Рисунок 3.5.5.** Спектр пропускания оптической керамики в диапазоне 300–1700 нм.

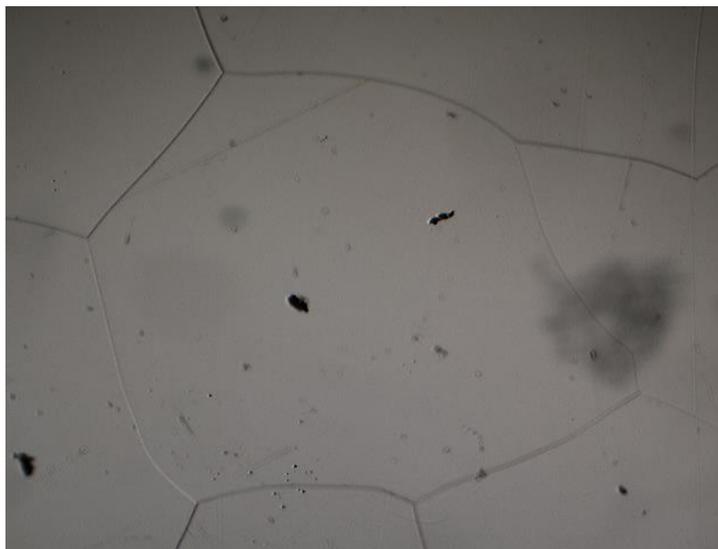
В спектре различимы в основном полосы поглощения эрбия:  $^4I_{13/2}$  ( $\approx 1525$  нм),  $^4I_{11/2}$  ( $\approx 1008$  нм),  $^2G_{9/2}$  ( $\approx 650$  нм),  $^4S_{3/2}$  ( $\approx 540$  нм),  $^2H(2)_{11/2}$  ( $\approx 520$  нм),  $^4F_{5/2}$  ( $\approx 486$  нм),  $^4F_{3/2}$  ( $\approx 406$  нм), полосы поглощения трехвалентного иттербия  $^2F_{5/2}$  ( $\approx 976$  и  $930$  нм),  $^4I_{9/2}$  ( $\approx 802$  нм) [21] и двухвалентного иттербия с интенсивными полосами поглощения около  $355$  нм [128]. Наличие полос поглощения двухвалентного иттербия типично для образцов, полученных высокотемпературными методами и описано на монокристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Yb}$  [129].



**Рисунок 3.5.6.** Спектр пропускания оптической керамики в диапазоне 1250–25000 нм.

В ИК-спектре (рисунок 3.5.6) различимы полосы поглощения воды ( $2550$ – $2800$  нм и  $5770$ – $6770$  нм) и  $\text{CO}$  ( $4240$  нм) [130].

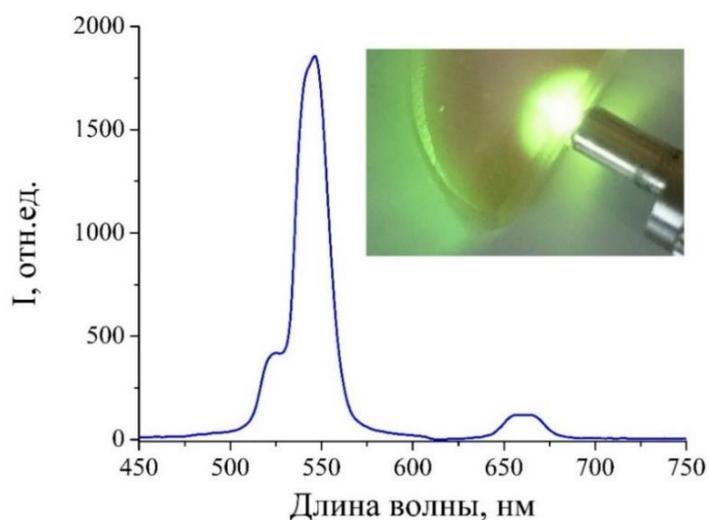
С целью оценки размера зерен полученной керамики, было проведено химическое травление в течение 1.5 ч в растворе концентрированной серной кислоты (рисунок 3.5.7).



*Рисунок 3.5.7. Оптическая микроскопия керамики после травления. Геометрические размеры на фото  $2.03 \times 1.52$  мм.*

На рисунке 3.5.7 представлено одно из зерен в керамике размером  $1.60 \times 1.20$  мм при увеличении  $\times 5$ . Размеры других зерен составляли от  $0.20 \times 0.50$  мм до  $1.60 \times 1.20$  мм.

Для керамики был зарегистрирован спектр ап-конверсионной люминесценции при плотности мощности накачки  $0.5 \text{ Вт/см}^2$  (рисунок 3.5.8) и продемонстрирована люминесценция керамического образца (на вставке).



*Рисунок 3.5.8. Спектр ап-конверсионной люминесценции оптической керамики при плотности мощности накачки  $0.5 \text{ Вт/см}^2$  и ее люминесценция (на вставке).*

Полученный спектр люминесценции похож на спектр, представленный на рисунке 3.5.3, но с увеличенной зелеными компонентами люминесценции.

## ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, методом соосаждения из водных растворов были синтезированы однофазные порошки концентрационных серий твердых растворов  $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$  при различных величинах избытка фтор-агента и разных его типах (HF,  $NH_4F$ , NaF и KF). Методами РФА, СЭМ, РСМА и ДТА/ТГ определено, что дисперсность и морфология порошков фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $R = Yb, Er$ ) зависят от природы фторирующего агента и от суммарной концентрации РЗЭ ( $x+y = 2.5\div 30.0$ ). С увеличением суммарного содержания РЗЭ в твердом растворе размер частиц значительно уменьшается от 80 до 40 нм, а при увеличении температуры термообработки от 45 до 600 °С размеры наночастиц возрастают от 10 до 80 нм.

Преимуществами разработанного метода по сравнению с описанными в литературе являются простота аппаратного оформления, высокая производительность и отсутствие органических растворителей. Однако, порошки фторидов, полученные данным методом, обычно содержат большое количество адсорбированной воды, что существенно влияет на люминесцентные свойства синтезированных наночастиц и может приводить к пирогидролизу. Для предотвращения пирогидролиза порошков, фториды необходимо нагреть в инертной или фторирующей атмосфере для удаления химически и физически адсорбированных молекул воды.

При использовании в качестве фтор-агента HF (12 кр. изб.) характерной особенностью микроструктуры полученного порошка является выраженная неоднородность гранулометрического состава – порошок состоит из крупных ограненных кристаллитов размером до 500 нм и мелких кристаллитов размером около 10 нм, причем состояние морфологической разделенности на большие и малые кристаллиты сохраняется после высокотемпературной обработки при 600 °С. Такое явление может быть связано с реализацией в процессе синтеза неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц [131]. По-видимому, мелкие кристаллиты являются первично образующими частицами, в крупные – продуктом их коллективной агломерации. При использовании других фторирующих агентов морфологическая неоднородность не выявлена. При использовании  $NH_4F$  в качестве фтор-агента образец состоял из частиц размером около 80 нм. При синтезе с NaF и KF в качестве фтор-агентов синтезируются частицы со средним размером 400 нм и 200 нм, соответственно.

Было доказано образование нового флюоритового твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$  при легировании фторида стронция ионами редкоземельных элементов при использовании избытка фторида аммония 114 % и установлены концентрационные границы его существования:  $z = 0.013\div 0.070$  мол.д. Определена система уравнений, описывающих изменение параметра решетки твердого раствора  $Sr_{1-x-z}R_x(NH_4)_zF_{2+x-z}$  от концентрации РЗЭ и  $NH_4^+$ :

$$\begin{cases} a = 5.800 - 0.269 \cdot x - 0.010 \cdot z \\ z = f(x) \approx 0.204 \cdot x + 1.451. \end{cases}$$

Аналогичные твердые растворы – с присутствием одно- и трехвалентных катионов в структуре флюорита – описаны в литературе для систем типа NaF-CaF<sub>2</sub>-RF<sub>3</sub>, R = Y [42], Yb [132], NaF-PbF<sub>2</sub>-BiF<sub>3</sub> [133], NaF-BaF<sub>2</sub>-GdF<sub>3</sub> [134], и приводит к резкому расширению областей гомогенности твердых растворов. Такое замещение по уравнению 4.1



соответствует гетеровалентному сопряженному изоморфизму без изменения числа ионов в элементарной ячейке [135, 136]. Для твердых растворов на основе фторида стронция такой тип изоморфизма ранее не наблюдался.

Выявлено, что твердый раствор Sr<sub>1-x-z</sub>R<sub>x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>z</sub>F<sub>2+x-z</sub> имеет существенное значение для технологии получения нанофторидов, т.к. позволяет предотвратить процесс пирогидролиза наночастиц в процессе термообработки за счет выделяющегося при изоструктурном распаде HF. Методом горячего прессования (T= 1000 °C, P= 250 МПа, вакуум 10<sup>-2</sup> Торр) была получена оптическая керамика Sr<sub>0.82</sub>Yb<sub>0.15</sub>Er<sub>0.03</sub>F<sub>2.18</sub> толщиной 5 мм с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

Для состава Sr<sub>0.935</sub>Yb<sub>0.050</sub>Er<sub>0.015</sub>F<sub>2.065</sub>, синтезированного с фтор-агентом NH<sub>4</sub>F (изб. 7%) был достигнут высокий энергетический выход ап-конверсионной люминесценции 6.73 % при плотности мощности накачки 1 Вт/см<sup>2</sup>. Максимальный квантовый выход (2.8 %) при плотности мощности накачки 10 Вт/см<sup>2</sup> был достигнут для состава Sr<sub>0.96</sub>Yb<sub>0.02</sub>Er<sub>0.02</sub>F<sub>2.04</sub>. При использовании более высокой концентрации NH<sub>4</sub>F (избыток 114 %) было выявлено, что энергетический выход ап-конверсионной люминесценции существенно ниже, нежели чем при использовании 7 % избытка NH<sub>4</sub>F.

Структура флюорита является рыхлой, в ней катионы занимают места плотнейшей кубической *fcc* упаковки, анионы занимают места в центрах тетраэдрических пустот, а октаэдрические пустоты остаются вакантными. Во всех известных случаях изоморфизма в структуре флюорита катионная подрешетка остается полностью заполненной. Замещение двухвалентного катиона на трехвалентный



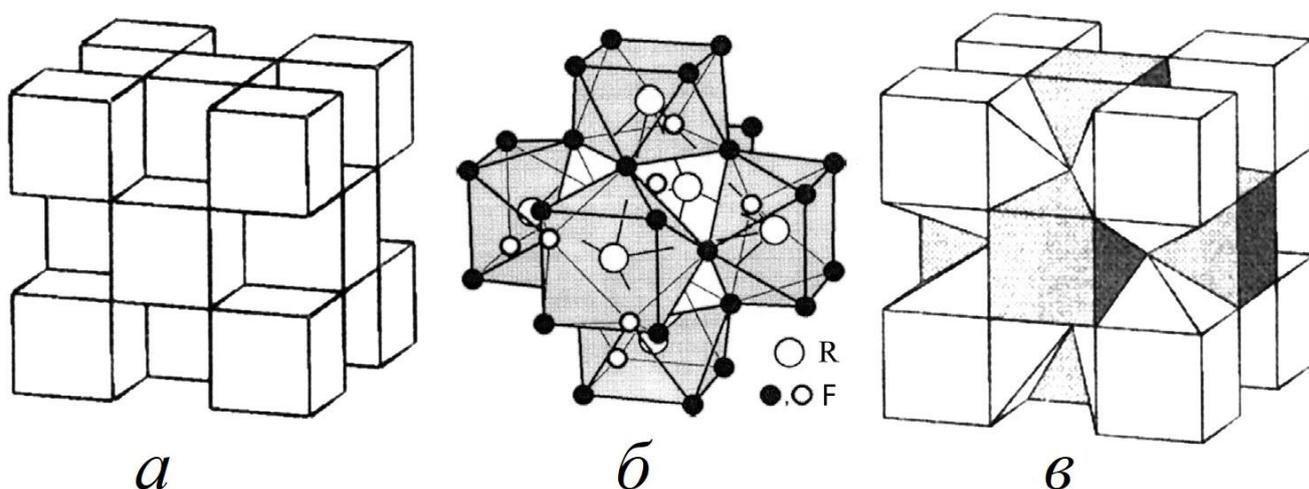
сопровождается внедрением дополнительных фтор-ионов в имеющиеся пустоты решетки, что приводит к кластерообразованию дефектов и стабилизации решетки.

Высокий энергетический выход, достигнутый в матрице фторида стронция, может быть связан с образованием кластеров типа R<sub>6</sub>F<sub>36</sub> и R<sub>6</sub>F<sub>37</sub> в твердом растворе на основе фторида

стронция [63, 124], см. рисунок 4.1. Такие кластеры образованы восьмивершинными полиэдрами [RF<sub>8</sub>] (томпсоновская антипризма) и естественным образом встраиваются в решетку типа флюорита [137]. Схема изоморфных замещений в данных твердых растворах описывается уравнением:



Группировка Yb и Er в кластеры приводит к фиксации близкого расстояния между катионами РЗЭ, что является необходимым условием обмена энергиями между ними. Сложная концентрационная зависимость световых люминесценции (рисунок 3.1.13) свидетельствует о том, что, по-видимому протекает несколько конкурирующих механизмов АК, преобладание которых меняется при взаимном изменении концентраций Yb и Er.



**Рисунок 4.1.** Элемент кристаллической решетки CaF<sub>2</sub> – (а), кластер R<sub>6</sub>F<sub>37</sub> – (б) и его положение в кристаллической решетке флюорита – (в) [63, 124].

Разработан и успешно верифицирован алгоритм расчета координат цветности механических смесей ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm, который позволяет плавно изменять координаты цветности получаемой смеси. Зависимость координат цветности механической смеси люминофоров от массового содержания исходных порошковых люминофоров имеет линейный характер. Механическое смешение двух исходных люминофоров позволяет получать широкий диапазон результирующих цветов люминесценции: от сине-фиолетового до белого, зелено-желтого и красно-оранжевого цвета в зависимости от цветности исходных компонентов. Синтез образцов с различным содержанием иттербия-эрбия и иттербия-тулия позволяет варьировать координаты цветности исходных компонентов и тем самым расширять цветовую гамму. Было обнаружено, что механические смеси двух ап-конверсионных люминофоров SrF<sub>2</sub>:Yb:Er и SrF<sub>2</sub>:Yb:Tm обладают существенно большими величинами

энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (3.5 %) нежели люминофор с совместным легированием  $\text{SrF}_2:\text{Yb:Er:Tm}$  (0.10 %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационного исследования были получены следующие основные результаты:

1. Разработаны методики синтеза однофазных твёрдых растворов на основе  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Er}:\text{Tm}$ ) методом соосаждения из водных растворов при использовании  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{KF}$  в качестве фтор-агентов. Показано, что использование  $\text{HF}$  в качестве фтор-агента приводит к образованию двухфазных образцов.

2. Открыт новый твердый раствор  $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$  при легировании фторида стронция ионами редкоземельных элементов при использовании избытка фторида аммония 114%, который имеет существенное значение для технологии получения нанофторидов, т.к. позволяет предотвратить процесс пирогидролиза наночастиц в процессе термообработки за счет выделяющегося при изоструктурном распаде  $\text{HF}$ .

3. Определены составы люминофоров, демонстрирующие высокие величины интенсивности ап-конверсионной люминесценции, не уступающие мировым аналогам:

– Наибольшие величины энергетического выхода зафиксированы для составов  $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:1.5\% \text{Er}^{3+}$  (6.73 %,  $P = 1 \text{ Вт/см}^2$ ) и  $\text{SrF}_2:5\% \text{Yb}^{3+}:0.1\% \text{Tm}^{3+}$  (1.59 %,  $P = 1 \text{ Вт/см}^2$ ).

– Наибольшая величина квантового выхода определена для состава  $\text{SrF}_2:2\% \text{Yb}^{3+}:2\% \text{Er}^{3+}$  (2.8 %,  $P = 10 \text{ Вт/см}^2$ ).

4. Разработан и верифицирован алгоритм вариации координат цветности на основе механических смесей ап-конверсионных люминофоров  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Er}$  и  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}$ . Показано, что интенсивность люминесценции белого света на основе механических смесей существенно выше (3.5 %), чем интенсивность индивидуального твёрдого раствора  $\text{Sr}_{0.785}\text{Yb}_{0.200}\text{Er}_{0.010}\text{Tm}_{0.005}\text{F}_{2.215}$  (0.10 %).

5. Методом горячего прессования ( $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 250 \text{ МПа}$ , вакуум  $10^{-2}$  Торр) была изготовлена оптическая керамика ( $\text{Sr}_{0.82}\text{Yb}_{0.15}\text{Er}_{0.03}\text{F}_{2.18}$ ) с коэффициентом пропускания более 80 % в спектральном диапазоне 0.42–7.00 мкм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Lyapin, A.A. Upconversion luminescence of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$  and  $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_x\text{F}_{2.02+x}$  powders under excitation by infrared laser / A.A. Lyapin, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, A.P. Merkulov, M.V. Chernov, Y.A. Ermakova, A.A. Luginina, P.P. Fedorov // *Laser Physics Letters*. – 2017. – Vol. 14, № 7. – P. 076003.
2. Przybylska, D. Upconverting  $\text{SrF}_2$  nanoparticles doped with  $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ions – optimization of synthesis method, structural, spectroscopic and cytotoxicity studies / D. Przybylska, A. Ekner-Grzyb, B. Grzeskowiak, T. Grzyb // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 8669.
3. Sun, L. Tailored lanthanide-doped upconversion nanoparticles and their promising bioapplication prospects / L. Sun, R. Wei, J. Feng, H. Zhang // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2018. – Vol. 364. P. 10–32.
4. Wolfbeis, O.S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging / O.S. Wolfbeis // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – P. 4743–4768.
5. Multifunctional upconversion nanoparticles based on  $\text{NaYGdF}_4$  for laser induced heating, non-contact temperature sensing and controlled hyperthermia with use of pulsed periodic laser excitation / D.V. Pominova, A.N. Ryabova, I.D. Romanishkin, P.V. Grachev, I.A. Burmistrov, S.V. Kuznetsov // *Proc. SPIE 10716, Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX*, 107161B. 26 April 2018.
6. Weissleder, R. A clearer vision for in vivo imaging / R. Weissleder // *Nature Biotechnology*. – 2001. – Vol. 19. – P. 316-317.
7. Li, J. Invisible luminescent inks and luminescent films based on lanthanides for anti-counterfeiting / J. Li, D. Xia, M. Gao, L. Jiang, S. Zhao, G. Li // *Inorganica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 526. – P. 120541.
8. Woidasky, J. Inorganic fluorescent marker materials for identification of post-consumer plastic packaging / J. Woidasky, I. Sander, A. Schau, J. Moesslein, P. Wendler, D. Wacker, G. Gao, D. Kirchenbauer, V. Kumar, D. Busko, I. A. Howard, B. S. Richards, A. Turshatov, S. Wiethoff, C. Lang-Koetz // *Resources, Conservation & Recycling*. – 2020. – Vol. 161. – P. 104976.
9. Runowski, M. Lifetime nanomanometry – high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals –  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  / M. Runowski, J. Marciniak, T. Grzyb, D. Przybylska, A. Shyichuk, B. Barszcz, A. Katrusiak, S. Lis // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9, № 41. – P. 16030–16037.
10. Madirov E.E., An up-concentration luminophore with high quantum yield and brightness based on  $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  single crystals / E. E. Madirov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, T.

- Bergfeldt, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2021. – Vol. 9. – P. 3493 – 3503.
11. Yagoub, M.Y.A. Structural, surface and luminescent properties of SrF<sub>2</sub>:Eu annealed thin films / M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee // *Vacuum*. – 2021. – Vol. 191. – P. 110362.
  12. Przybylska, D. Synthesis and up-conversion of core/shell SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>@SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Nd<sup>3+</sup> nanoparticles under 808, 975, and 1532 nm excitation wavelengths / D. Przybylska, T. Grzyb // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 831. – P. 154797.
  13. Ryszczyńska, S. NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-conversion of SrF<sub>2</sub>:Ho<sup>3+</sup> nanoparticles under 1156 nm excitation / S. Ryszczyńska, T. Grzyb // *Methods Applications Fluorescence*. – 2022. – Vol. 10. – P. 024001.
  14. Richards, B.S. Photon upconversion for photovoltaics and photocatalysis: a critical review / B.S. Richards, D. Hudry, D. Busko, A. Turshatov, I.A. Howard // *Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 121. – P. 9165–9195.
  15. Radzhabov, E.A. Upconversion of infrared radiation in Er<sup>3+</sup>-doped alkaline-earth fluorides / E.A. Radzhabov, R.Y. Shendrik // *Optics Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 128. – P. 1752–1757.
  16. Karimov, D.N. Upconversion nanoparticles: synthesis, photoluminescence properties, and applications / D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Koval'chuk, V.Ya. Panchenko // *Nanotechnologies in Russia*. – 2020. – Vol. 15. – P. 655–678.
  17. Krahl, T. Novel aspects in the chemistry of the non-aqueous fluorolytic sol–gel synthesis of nanoscaled homodisperse MgF<sub>2</sub> sols for antireflective coatings / T. Krahl, D. Broßke, K. Scheurell, B. Lintner, E. Kemnitz // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4, № 7. – P. 1454–1466.
  18. Joseph, R.E. Bright constant color upconversion based on dual 980 and 1550 nm excitation of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> and β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> micropowders – considerations for persistence of vision displays / R.E. Joseph, D. Hudry, D. Busko, D. Biner, A. Turshatov, K. Krämer, B.S. Richards, I.A. Howard // *Optical Materials*. – 2021. – Vol. 111. – P. 110598.
  19. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre / F. Auzel // *CR Acad. Sci. Paris*. – 1966. – Vol. 262. – P. 1016-1019.
  20. Ovsyankin, V.V. Mechanism of summation of electronic excitation in activated crystals / V.V. Ovsyankin, P.P. Feofilov // *JETP Letters*. – 1966. – Vol. 3. – P. 494–497.
  21. Dieke, G.H. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths / G.H. Dieke, H.M. Crosswhite // *Applied Optics*. – 1963. – Vol. 2. – P. 675–686.
  22. Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters / N. Bloembergen // *Physical Review Letters*. – 1959. – Vol. 2, № 3. – P. 84–85.

23. Auzel, F. Upconversion and anti-stokes process with f and d ions in solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, № 1. – P. 139–174.
24. Kano, T.  $\text{NaLnF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$  (Ln:Y, Gd, La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors / T. Kano, H. Yamamoto, Y. Otomo // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1972. – Vol. 119, № 11. – P. 1561–1564.
25. Kaiser, M. Power-dependent upconversion quantum yield of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  nano- and micrometer-sized particles – measurements and simulations / M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, I. Hyppänen, T. Soukka, U. Resch-Genger // *Nanoscale*. – 2017. – Vol. 9, № 28. – P. 10051–10058.
26. Etchart, I. Oxide phosphors for efficient light upconversion:  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$  (Ln = Y, Gd) / I. Etchart, A. Huignard, M. Berard, M.N. Nordin, I. Hernandez, R.J. Curry, W.P. Gillin, A.K. Cheetham // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20. – P. 3989–3994.
27. Pokhrel, M. Highly efficient NIR to NIR and VIS upconversion in  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  doped in  $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$  (M = Gd, La, Y) / M. Pokhrel, G.A. Kumar, D.K. Sardar // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Vol. 1. № 38. – P. 11595–11606.
28. Reig, D.S. Upconversion properties of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$  single crystals / D.S. Reig, B. Grauel, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, D. Busko, I. A. Howard, B.S Richards, U. Resch-Genger, S. Kuznetsov, A. Turshatov, C. Würth // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – P. 4093–4101.
29. 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. – Vol. 463. – P. 1061–1065.
30. Уилкинсон, Г.П. Спектры КР ионных, ковалентных и металлических кристаллов. Применение спектров комбинационного рассеяния (под ред. А. Андерсона) / Г.П. Уилкинсон. – Москва: Мир. 1977. – 408 с.
31. Fedorov, P.P. Nanofluorides / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – Vol. 132, № 12. – P. 1012–1039.
32. Yakovenchuk, V.N. Strontiofluorite,  $\text{SrF}_2$ , a new mineral species from the Khibiny Massif, Kola Peninsula, Russia / V.N. Yakovenchuk, G.Y. Ivanyuk, Y.A. Pakhomovsky, E.A. Selivanova, J.A. Korchak, A.P. Nikolaev // *The Canadian Mineralogist*. – 2010. – Vol. 48, № 6. – P. 1487–1492.
33. Sobolev, B.P. The rare earth trifluorides. Part 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystal / B.P. Sobolev. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 502 p. ISBN 84-7283-610-X.
34. Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. – Москва: Химия, 1987. – 320 с.

35. Никольский, Б.П. Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений / Б.П. Никольский. – 3-е изд. испр. – Ленинград-Москва: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
36. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И.Г. Рысс. – Москва: ГОСХИМИЗДАТ, 1956. – 718 с.
37. Singh, R. Preparation of BaF<sub>2</sub> films by metalorganic chemical vapor deposition / R. Singh, S. Sinha, P. Chou, N.J. Hsu, F. Radpour // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 66. – P. 6179–6181.
38. Grass, R.N. Flame synthesis of calcium-, strontium-, barium fluoride nanoparticles and sodium chloride / R.N. Grass, W.J. Stark // *Chemical Communications*. – 2005. – Vol. 13. – P. 1767–1769.
39. Zhang, C. Mesoporous SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Ce, Tb, Yb, Er) hierarchical microspheres: hydrothermal synthesis, growing mechanism, and luminescent properties / C. Zhang, Z. Hou, R. Chai, Z. Cheng, Z. Xu, C. Li, L. Huang, J. Lin. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114, № 15. – P. 6928–6936.
40. Каминский, А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. – Москва: Наука, 1975. – 256 с.
41. Kuznetsov, S.V. Synthesis and quantum yield investigations of the Sr<sub>1-x-y</sub>Pr<sub>x</sub>Yb<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> luminophores for photonics / S.V. Kuznetsov, V.Yu. Proydakova, O.A. Morozov, V.G. Gorieva, M.A. Marisov, V.V. Voronov, A.D. Yapyrintsev, V.K. Ivanov, A.S. Nizamutdinov, V.V. Semashko, P.P. Fedorov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2018. – Vol. 9, № 5. – P. 663–668.
42. Sobolev, B.P. The rare earth trifluorides. Part 1. The high temperature chemistry of the rare earth trifluorides / B. P. Sobolev. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 530 p. ISBN 84-7283-518-9.
43. Бацанова, Л.Р. Фториды редкоземельных элементов / Л.Р. Бацанова // *Успехи Химии*. – 1971, – Т. 40, вып. 6. – С. 945–979.
44. Sobolev, B.P. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides. II. Interaction of LnF<sub>3</sub> with MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba), change in structural type in the LnF<sub>3</sub> series, and thermal characteristics / B.P. Sobolev, P.P. Fedorov, K.B. Seiranian, N.L. Tkachenko // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1976. – Vol. 17, № 1–2. – P. 201–212.
45. Федоров, П.П. Морфотропные переходы в ряду трифторфторидов редкоземельных элементов / П.П. Федоров, Б.П. Соболев // *Кристаллография*. – 1995. – Т. 40, № 2. – С. 315–321.
46. Савчук, Р.Н. Восстановление фторидов редкоземельных элементов цирконием / Р.Н. Савчук, П.Г. Нагорный, Н.М. Компаниченко, А.А. Омельчук // *Журнал Неорганической химии*. – 2003. – Т. 48, № 10. – С. 1596–1600.
47. Спицын, В.И. Реакция между редкоземельными трифторидами и тетрафторидом ксенона / В.И. Спицын, Ю.М. Кисилев, Л.И. Мартыненко // *Журнал Неорганической химии*. – 1974. – Т. 19, № 11. – С. 3194–3195.

48. Kuznetsov, S.V. Optical fluoride nanoceramics / S.V. Kuznetsov A.A. Aleksandrov, P.P. Fedorov // *Inorganic Materials*. – 2021. – Vol. 57. – P. 555–578.
49. Thoma, R.E. The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems / R.E. Thoma, H. Insley, G. M. Hebert // *Inorgananic Chemistry*. – 1966. – Vol. 5, № 7. – P. 1222–1229.
50. Thoma R.E., Herbet G.M., Insley H., Weaver C.F. // in *Proceedings of the 3-rd Conference of Rare Earth Research*, Gordon and Breach, New York, 21–24 April 1963. – p. 290.
51. Mooney, J.B. Some properties of single crystal lanthanum trifluoride / J.B. Mooney // *Infrared Physics*. – 1966. – Vol. 6, № 3. – P. 153–157.
52. Дейчман, Э.Н. / Э.Н. Дейчман, И.В. Тананаев // *Журнал Аналитической Химии*. –1962. – Т. 17. – С. 250.
53. Раков, Э.Г. Пирогидролиз неорганических фторидов / Э.Г. Раков, В.В. Тесленко. – Москва: Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
54. Смагина, Е.И. Механизм дегидратации и гидролиза редкоземельных фторидов / Е.И. Смагина, В.С. Куцев, И.Е. Крауз // *Труды «ГИРЕДМЕТ»: Изучение разделения и очистки редкоземельных элементов*. – Москва, 1968. – Т. 20. –С. 58–68.
55. Warf, J.C., Pyrohydrolysis in determination of fluoride and other halides / J.C. Warf, W.C. Cline, R.D. Tevebaugh // *Analytical Chemistry*. – 1954, – Vol. 26, № 2. – P. 342–346.
56. Banks, C.V. J.W. The determination of fluorine in rare-earth fluorides by high temperature hydrolysis / C.V. Banks, K.E. Burke, O`Laughlin // *Analytica Chimica Acta*. – 1958. – Vol.19. –P. 230 – 243.
57. Кузнецов, С.В. Неорганические фториды 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.
58. Messier, D.R. Kinetics of hydrolysis of single crystal  $\text{CaF}_2$  from 1000° to 1120 °C / D.R. Messier // *Journal of Electrochemical Society*. – 1968. – Vol. 115, № 4. – P. 397–401.
59. Inagaki, T. Development of  $\text{CeF}_3$  crystal for high-energy electromagnetic calorimetry / T. Inagaki, Y. Yoshimura, Y. Kanda, Y. Matsumoto, K. Minami // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2000. – Vol. 443, № 1. – P. 126–135.
60. Fedorov, P.P., Osiko V.V. Crystal growth of fluorides. In: *Bulk crystal growth of electronic, optical and optoelectronic materials*. Ed. P. Capper // *Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications*. John Wiley & Son, Ltd. – 2005. – P. 339–356.
61. Sobolev, B.P. Phase diagrams of the  $\text{SrF}_2 - (\text{Y}, \text{Ln})\text{F}_3$  systems part I. —X-ray characteristics of phases / B.P. Sobolev, K.B. Seiranian, L.S. Garashina, P.P. Fedorov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1979. – Vol. 28, № 1. – P. 51–58.

62. Fedorov, P.P. Low-temperature phase formation in the SrF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub> system / P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov, V.V. Voronov, M.N. Mayakova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104, № 6. – P. 2836–2848.
63. Fedorov, P.P. Association of point defects in non-stoichiometric M<sub>1-x</sub>R<sub>4</sub>F<sub>2+x</sub> fluorite-type solid solutions / P.P. Fedorov // *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*. – 1991. – Vol. XII, № 2. – P. 349–381.
64. Glazunova, T.Yu. Synthesis of calcium, strontium, and barium fluorides by thermal decomposition of trifluoroacetates / T.Yu. Glazunova, A.I. Boltalin, P.P. Fedorov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – Vol. 51, № 7. – P. 983–987.
65. Quan, Z. Uniform colloidal alkaline earth metal fluoride nanocrystals: nonhydrolytic synthesis and luminescence properties / Z. Quan, D. Yang, P. Yang, X. Zhang, H. Lian, X. Liu, J. Lin // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47, № 20. – P. 9509–9517.
66. Du, Y.P. Uniform alkaline earth fluoride nanocrystals with diverse shapes grown from thermolysis of metal trifluoroacetates in hot surfactant solutions / Y.P. Du, X. Sun, Y.W. Zhang, Z.G. Yan, L.D. Sun, C.H. Yan // *Crystal Growth & Design*. – 2009. – Vol. 9, № 4. – P. 2013–2019.
67. Jin, Y. Preparation and optical properties of SrF<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanospheres / Y. Jin, W. Qin, J. Zhang // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2008. – Vol. 129, № 6. – P. 515–518.
68. Peng, J. Hydrothermal synthesis and luminescence properties of hierarchical SrF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln = Er, Nd, Yb, Eu, Tb) micro/nanocomposite architectures / J. Peng, S. Hou, X. Liu, J. Feng, X. Yu, Y. Xing, Z. Su // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47, № 2. – P. 328–332.
69. Sun, J. Facile synthesis of well-dispersed SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> upconversion nanocrystals in oleate complex systems / J. Sun, J. Xian, H. Du // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, № 8. – P. 3592–3595.
70. Sun, J. Hydrothermal synthesis of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> micro-/nanocrystals with multiform morphologies and upconversion properties / J. Sun, J. Xian, X. Zhang, H. Du // *Journal of Rare Earths*. – 2011. – Vol. 29, № 1. – P. 32–38.
71. Pedroni, M. Water (H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O) dispersible NIR-to-NIR upconverting Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> doped MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr) colloids: influence of the host crystal / M. Pedroni, F. Piccinelli, T. Passuello, S. Polizzi, J. Ueda, P. Haro-González, L. Martinez Maestro, D. Jaque, J. García-Solé, M. Bettinelli, A. Speghini // *Crystal Growth & Design*. – 2013. – Vol. 13, № 11. – P. 4906–4913.
72. Quintanilla, M. Intense ultraviolet upconversion in water dispersible SrF<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanoparticles: the effect of the environment on light emissions / M. Quintanilla, I. X. Cantarelli, M. Pedroni, A. Speghini, F. Vetrone // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2015. – Vol. 3. – P. 3108–3113.

73. Yagoub, M.Y.A. The effects of Eu-concentrations on the luminescent properties of SrF<sub>2</sub>:Eu nanophosphor / M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, L.L. Noto, J.H. O'Connell, M.E. Lee, E. Coetsee // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 156. – P. 150–156.
74. Li, A.-H. Upconversion-luminescent/magnetic dual-functional sub-20 nm core-shell SrF<sub>2</sub>:Yb,Tm@CaF<sub>2</sub>:Gd heteronanoparticles / A.-H. Li, M. Lü, J. Yang, X. Cui, Z. Sun // *Dalton Transactions*. – 2016. – Vol. 45. – P. 5800–5807.
75. Xie, J. Hydrothermal synthesis and upconversion luminescent properties of Sr<sub>2</sub>LaF<sub>7</sub> doped with Yb<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> nanophosphors / J. Xie, J. Bin, M. Guan, H. Liu, D. Yang, J. Xue, L. Liao, L. Mei // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 200. – P. 133–140.
76. Du, S. A broad-range temperature sensor dependent on the magnetic and optical properties of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> / S. Du, Y. Wang // *CrystEngComm*. – 2019. – Vol. 21. – P. 1452–1457.
77. Zhang, X. Solvothermal synthesis of well-dispersed MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba) nanocrystals and their optical properties / X. Zhang, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19, № 7. – P. 075603–075611.
78. Quan, Z. SrF<sub>2</sub> hierarchical flowerlike structures: solvothermal synthesis, formation mechanism, and optical properties / Z. Quan, D. Yang, C. Li, P. Yang, Z. Cheng, J. Yang, D. Kong, J. Lin // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44, № 5. – P. 1009–1016.
79. Chen, D. Modifying the size and shape of monodisperse bifunctional alkaline-earth fluoride nanocrystals through lanthanide doping / D. Chen, Y. Yu, F. Huang, P. Huang, A. Yang, Y. Wang // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, № 29. – P. 9976–9978.
80. del-Castillo, J. Upconversion photonics in solvothermal Sr<sub>2</sub>YbF<sub>7</sub>:Tm<sup>3+</sup>@Sr<sub>2</sub>YF<sub>7</sub> core-shell nanocrystals for enhanced photocatalytic degradation of pollutants / J. del-Castillo, J. Méndez-Ramos, P. Acosta-Mora, A.C. Yanes // *Journal of Luminescence*. – 2022. – Vol. 241. – P. 118490.
81. Федоров, П.П. Синтез порошка NaYF<sub>4</sub> методом мягкой химии / П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, И.В. Яроцкая, В.В. Арбенина // *Журнал Неорганической Химии*. – 2008. – Т. 53, № 11, С. 1802–1806.
82. Кузнецов, С.В. Получение нанопорошков твердых растворов M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (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 // *Журнал Неорганической Химии*. – 2007. – Т. 52, № 3. – С. 364–369.
83. Лугинина, А.А. Синтез ультрадисперсных порошков Sr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> со структурой флюорита / А.А. Лугинина, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Осико, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков // *Неорганические Материалы*. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 617–624.
84. Mayakova, M.N. Synthesis of SrF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions / M.N. Mayakova, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, A.E. Baranchikov, P.P. Fedorov // *Mendeleev Communications*. – 2014. – Vol. 24, № 6. – P. 360–362.

85. Yan, Y. Efficient energy transfer, multi-colour emitting and temperature sensing behavior of single-phase Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> co-doped strontium fluoride phosphors / Y. Yan, Y. Tan, D. Li, F. Luan, D. Guo // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 211. – P. 209–217.
86. Yagoub, M.Y.A. Luminescent behaviour of SrF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub> crystals doped with Eu ions under different annealing temperatures / M.Y.A. Yagoub, H.C. Swart, E. Coetsee // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 858. – P. 157741.
87. Lyapin, A.A. Tunable upconversion luminescence of SrF<sub>2</sub>:Er,Tm phosphors / A.A. Lyapin, S.V. Gushchin, S.V. Kuznetsov, A.S. Ermakov, P.A. Ryabochkina, V.Yu. Proydakova, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1410. – P. 012121.
88. Kuznetsov, S.V. Synthesis and luminescence of Sr<sub>1-x-y</sub>Yb<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>F<sub>2+x+y</sub> solid solutions for photonics / S.V. Kuznetsov, A.S. Nizamutdinov, V.Yu. Proydakova, E.I. Madirov, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, V.G. Gorieva, M.A. Marisov, V.V. Semashko, P.P. Fedorov // *Inorganic Materials*. – 2019. – Vol. 55. – P. 1031–1038.
89. Heise, M. Luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> doped CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> and PbF<sub>2</sub> powders prepared by high-energy ball milling / M. Heise, G. Scholz, T. Krahl, E. Kemnitz // *Solid State Sciences*. – 2019. – Vol. 91. – P. 113–118.
90. Jacob, D.S. Are ionic liquids really a boon for the synthesis of inorganic materials? A general method for the fabrication of nanosized metal fluorides / D.S. Jacob, L. Bitton, J. Grinblat, I. Felner, Y. Kolytyn, A. Gedanken // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18, № 13. – P. 3162–3168.
91. Rakov, N. Er:SrF<sub>2</sub> luminescent powders prepared by combustion synthesis / N. Rakov, R.B. Guimaraes, D.F. Franceschini, G.S. Maciel // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 135, № 2–3. – P. 317–321.
92. Rakov, N. Managing optical heating via Al<sup>3+</sup>-doping in Er<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub> powder phosphors prepared by combustion synthesis / N. Rakov, R.B. Guimarães, G.S. Maciel // *Dalton Transactions*. – 2019. – Vol. 48, № 14. – P. 4589–4595.
93. Park, C. Effective up-conversion behaviors for Er<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>-doped SrF<sub>2</sub> phosphors synthesized by flux-assist method / C. Park, S. Park // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 31. – P. 832–837.
94. Ritter, B. Core-shell metal fluoride nanoparticles via fluorolytic sol-gel synthesis – a fast and efficient construction kit / B. Ritter, P. Haida, T. Krahl, G. Scholz, E. Kemnitz // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2017. – Vol. 5, № 22. – P. 5444–5450.
95. Ritter, B. Novel and easy access to highly luminescent Eu and Tb doped ultra-small CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> nanoparticles – structure and luminescence / B. Ritter, P. Haida, F. Fink, T. Krahl, K. Gawlitza, K. Rurack, E. Kemnitz // *Dalton Transactions*. – 2017. – Vol. 46, № 9. – P. 2925–2936.

96. Krahl, T. Toward luminescent composites by phase transfer of  $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles capped with hydrophobic antenna ligands / T. Krahl, F. Beer, A. Relling, K. Gawlitza, K. Rurack, E. Kemnitz // *Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and More.* – 2020. – Vol. 6, № 7. – P. 1086–1095.
97. Yusenko, K.V. Local structure of europium-doped luminescent strontium fluoride nanoparticles: comparative X-ray absorption spectroscopy and diffraction study / K.V. Yusenko, A. Kabelitz, A. Schökel, R. Wagner, C. Prinz, E. Kemnitz, A. Guilherme Buzanich // *Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and More.* – 2021. – Vol. 7, № 11. – P. 1221–1229.
98. Wang, M. Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications / M. Wang, G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine.* – 2011. – Vol. 7, № 7. – P. 710–729.
99. Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters / X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu // *Chemical Society Reviews.* – 2013. – Vol. 42. – P. 173–201.
100. Yao, J. Upconversion luminescence nanomaterials: a versatile platform for imaging, sensing, and therapy / J. Yao, C. Huang, C. Liu, M. Yang // *Talanta.* – 2020. – Vol. 208. – P. 120157.
101. Auzel, F.E. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer / F.E. Auzel // *Proceedings of the IEEE.* – 1973. – Vol. 61, № 6. – P. 758–786.
102. Chivian, J.S. The photon avalanche: a new phenomenon in  $\text{Pr}^{3+}$ -based infrared quantum counters / J.S. Chivian, W.E. Case, D.D. Eden // *Applied Physics Letters.* – 1979. – Vol. 35, № 2. – P. 124.
103. Haase, M. Upconverting nanoparticles / M. Haase, H. Schäfer // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2011. – Vol. 50. – P. 5808–5829.
104. Chen, G.Y. Bright white upconversion luminescence in rare-earth-ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals / G.Y. Chen, Y. Liu, Y.G. Zhang, G. Somesfalean, Z.G. Zhang, Q. Sun, F.P. Wang // *Applied Physics Letters.* – 2007. – Vol. 91. – P. 133103.
105. Zhang, C. Controllable and white upconversion luminescence in  $\text{BaYF}_5:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) nanocrystals / C. Zhang, P. Ma, C. Li, G. Li, S. Huang, D. Yang, M. Shang, X. Kang, J. Lin // *Journal of Materials Chemistry.* – 2011. – Vol. 21, № 3. – P. 717–723.
106. Tang, J. Study on optical properties and upconversion luminescence of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glass for highly sensitive temperature measuring / J. Tang, M. Sun, Y. Huang, J. Gou, Y. Zhang, G. Li, Y. Li, Y. Man, J. Yang // *Optical Materials Express.* – 2017. – Vol. 7, № 9. – P. 3238–3250.
107. Zhang, M. Study on upconversion and thermal properties of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Ta}_2\text{O}_5$  glasses / M. Zhang, H. Wen, X. Pan, J. Yu, H. Shao, F. Ai, H. Yu, M. Tang, L. Gai // *Materials.* – 2018. – Vol. 11, № 8. – P. 1352.

108. Yu, Z. Upconversion white-light emitting of  $Tm^{3+}$  and  $Er^{3+}$  codoped oxyfluoride and its achieving mechanism / Z. Yu, Q. Yang, C. Xu, Y. Liu // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44, № 7. – P. 1576–1580.
109. Liu, Y. White upconversion of rare-earth doped ZrO nanocrystals and its dependence on size of crystal particles and content of  $Yb^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  / Y. Liu, C. Xu, Q. Yang // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105, № 8. – P. 084701.
110. Гергель, А.В. Векторная графика в подготовке лекций и научных публикаций. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Векторная графика в подготовке лекций и научных публикаций» / А.В. Гергель, В.Е. Турлапов. – Нижний Новгород, 2006. – 82 с.
111. Wright, W.D. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours / W.D. Wright // *Transactions of the Optical Society*. – 1928. – Vol. 30. – P. 141–164.
112. Guild, J. The colorimetric properties of the spectrum / J. Guild // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. – 1931. – Vol. 230. – P. 149–187.
113. Джадд, Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки. – Москва: МИР, 1978 г. Пер. с англ.; Под ред. Л.Ф. Артюшина.
114. Шикин, А.В. Компьютерная графика. Полигональные модели / А.В. Шикин, Л.В. Боресков. – Москва: Диалог-МИФИ, 2001. – 464 с.
115. Ryabova, A.V. Spectroscopic research of upconversion nanomaterials based on complex oxide compounds doped with rare-earth ion pairs: benefit for cancer diagnostics by upconversion fluorescence and radio sensitive methods / A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.A. Krut'ko, M.G. Komova, V.B. Loschenov // *Photonics & Lasers in Medicine*. – 2013. – Vol. 2, № 2. – P. 117–128.
116. Boyer, J.-C. Absolute quantum yield measurements of colloidal  $NaYF_4:Er^{3+},Yb^{3+}$  upconverting nanoparticles / J.-C. Boyer, F.C.J.M. Veggel // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2. – P.1417–1419.
117. Shaw, M. Evaluating the 1931 CIE color-matching functions / M. Shaw, M. Fairchild // *Color Research & Application*. – 2002. – Vol. 27, № 5. – P. 316–329.
118. Rozhnova, Yu.A. New  $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$  ( $R = Yb, Er$ ) solid solution as precursor for high efficiency up-conversion luminophor and optical ceramics on the base of strontium fluoride / Yu.A. Rozhnova, S.V. Kuznetsov, A.A. Luginina, V.V. Voronov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, R.P. Ermakov, V.A. Usachev, N.E. Kononenko, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov // *Materials Chemistry Physics*. – 2016. – Vol. 172. – P. 150–157.
119. Ermakova, Yu.A. Synthesis of  $SrF_2:Yb:Er$  ceramic precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and  $NH_4F$  / Yu.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yaprntsev, V.K. Ivanov, N.Yu. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov // *Dalton Transactions*. – 2022. – Vol. 51. – P. 5448.

120. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallographica*. – 1976. – Vol. 32, № A. – P. 751–767.
121. Раков, Э.Г. Фториды аммония. Итоги науки и техники, серия «Неорганическая химия» / Э.Г. Раков. – Москва: ВИНТИ, 1988. – Т. 15. – 156 с.
122. Rozhnova, Yu.A. White light luminophores based on  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated strontium fluoride powders / Yu.A. Rozhnova, A.A. Luginina, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pomonova, V.V. Arbenina, V.V. Osiko, P.P. Fedorov // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol.148, № 1–2. – P. 201–207.
123. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учеб. для вузов / Ю.Я. Харитонов. – 2-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., 2003. – 615 с. – ISBN 5-06-003835-1.
124. Kazanskii, S.A. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites / S.A. Kazanskii, A.I. Ryskin, A.E. Nikiforov, A.Y. Zaharov, M.Y. Ougrumov, G.S. Shakurov // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 1. – P. 014127.
125. Ермакова, Ю.А. Синтез и характеристика порошков  $\text{SrF}_2:\text{Yb}:\text{Tm}$  / Ю.А. Ермакова, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, Р.П. Ермаков, П.П. Федоров // *Конденсированные среды и межфазные границы* // – 2017. – Т. 9. – С. 57–67.
126. Cao, C. Up-conversion white light of  $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tri-doped  $\text{CaF}_2$  phosphors / C. Cao, W. Qin, J. Zhang, Y. Wang, G. Wang, G. Wei, P. Zhu, L. Wang, L. Jin // *Optics Communications*. – 2008. – Vol. 281, № 6. – P. 1716–1719.
127. Ermakova, Yu.A. Algorithm for calculation of up-conversion luminophores mixtures chromaticity coordinates / Yu.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, S.V. Kuznetsov // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2020. – Vol. 237. – P. 109607.
128. Kaczmarek, S.M. Optical study of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$  conversion in  $\text{CaF}_2$  crystals / S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, M. Ito, G. Boulon, G. Leniec // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2005. – Vol. 17, № 25. – P. 3771–3786.
129. Angervaks, A.E. Di- and trivalent ytterbium distributions along a melt-grown  $\text{CaF}_2$  crystal / A.E. Angervaks, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin, E.A. Garibin, M.A. Krutov, P.E. Gusev, A.A. Demidenko, S.V. Kuznetsov, E.V. Chernova, P.P. Fedorov // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol .50. – P. 733–737.
130. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds / K. Nakamoto. – New York: John Wiley & Sons, 1986. – ISBN 0-471-01066-9.
131. Иванов, В.К. Ориентированное сращивание частиц: 100 лет неклассического механизма роста кристаллов / В.К. Иванов, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико // *Успехи Химии*. – 2014. – Т. 83, № 12. – С. 1204–1222.

132. Федоров, П.П. Фазовая диаграмма системы NaF-CaF<sub>2</sub>-YbF<sub>3</sub> / П.П. Федоров, А.В. Раппо // Журнал Неорганической Химии. – 2008. – Т. 53, № 7. – С. 1210–1213.
133. Бучинская, И.И. Дифторид свинца и его взаимодействие с другими неорганическими фторидами / И.И. Бучинская, П.П. Федоров // Успехи Химии. – 2004. – Т. 73, № 4. – С. 404–434.
134. Павлова, Л.Н. Упорядочение гетеровалентного твердого раствора флюоритовой структуры в системе NaF-BaF<sub>2</sub>-GdF<sub>3</sub> / Л.Н. Павлова, П.П. Федоров, Л.А. Ольховая, Д.Д. Икрами, Б.П. Соболев // Кристаллография. – 1993. – Т. 38, –№ 2. – С. 164–169.
135. Урусов, В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. – Москва: Наука, 1977.
136. Fedorov, P.P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell / P.P. Fedorov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2000. – Vol. 45. – P. S268–S291 (Suppl. 3).
137. Bevan, D.J.M. A new structural principle in anion-excess fluorite-related superlattices / D.J.M. Bevan, O. Greis, J. Strähle // Acta Crystallographica Section A. – 1980. – Vol. 36, № 6. – P. 889–890.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1



*The CRC 1349 'Fluorine-Specific Interactions' in cooperation with Solvay Fluor GmbH (Hannover, Germany), proudly awards the Berlin Young Talents Award for Fluorine Chemistry 2020 to*

***Yulia A. Ermakova***

*for her work on novel SrF<sub>2</sub>-based nanocrystalline up-conversion luminophores*

Prof. Dr. Hasenstab-Riedel  
Speaker of CRC 1349, Freie Universität Berlin

Dr. Sebastian Gutmann  
Deputy Fluor Specialties Manager, Solvay Hannover

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК



ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ ИМ. А.М. ПРОХОРОВА

## ПОЧЁТНАЯ ГРАМОТА

### НАГРАЖДАЕТСЯ

авторский коллектив работников ИОФ РАН - победитель конкурса лучших публикаций ИОФ РАН 2022 года в составе:

*Ермаковой Юлии Александровны,  
Поминовой Дарьи Вячеславовны,  
Воронова Валерия Вениаминовича,  
Табачковой Натальи Юрьевны,  
Федорова Павла Павловича  
и Кузнецова Сергея Викторовича*

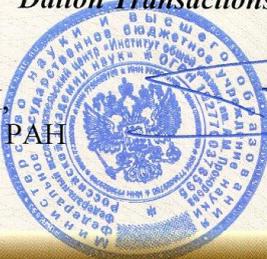
за работы, опубликованные в статье:

*Yu.A. Ermakova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov,  
N.Yu. Tabachkova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov*

*"Synthesis of SrF<sub>2</sub>:Yb:Er ceramics precursor powder by co-precipitation from aqueous solution with different fluorinating media: NaF, KF and NH<sub>4</sub>F"*

*Dalton Transactions, 51(2022), 5448-5456.*

Директор ИОФ РАН,  
член-корреспондент РАН



С.В. Гарнов

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3



ООО «ЛАНХИТ»

105118, г. Москва, ш. Энтузиастов, д. 34 тел: +7 (499) 948-23-44

email: [sales@lanhit.ru](mailto:sales@lanhit.ru) web: [www.lanhit.ru](http://www.lanhit.ru) ИНН 7719021010 КПП 772001001

Утверждаю  
Директор ООО «ЛАНХИТ»  
*Чувилкина Е.Л.*  
«21» ноября 2023 г.



Акт  
Об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Ермаковой Юлии Александровны

Комиссия в составе: председатель Чувилкина Е.Л., члены комиссии: Гасанов А.А., Андреева О.И. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Синтез и свойства эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного иттербием, эрбием и тулием» были использованы ООО «ЛАНХИТ» в технологических процессах синтеза порошков фторидов щелочноземельных и редкоземельных металлов.

Проведенные систематические исследования по способам синтеза сложных фторидов с использованием различных фторирующих агентов и предложенные технологические приемы, изложенные в диссертации, были успешно применены для синтеза аналогичных типов порошков фторидов. ООО «ЛАНХИТ» были получены опытные партии сложных фторидов стронция и бария с добавлением иттербия, эрбия, европия.

Использование результатов диссертационной работы позволяет синтезировать люминофоры на основе сложных фторидов с меньшим содержанием кислородных микропримесей по сравнению с ранее использованными технологическими картами.

Председатель комиссии:

*Чувилкина Е.Л.* /Чувилкина Е.Л., к.т.н./

Члены комиссии:

*Гасанов А.А.* /Гасанов А.А., к.х.н./

*Андреева О.И.* /Андреева О.И., к.х.н./

# ПРИЛОЖЕНИЕ 4

## ООО «ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ»

Юр.адрес: .: 192177, СПб, 3-й Рыбацкий проезд, д. 3, Литер В, помещение 11  
Поч. и факт. Адр.: 192177, СПб, 3-й Рыбацкий проезд, д. 3, Литер В, помещение 11  
ИНН 7811493085 КПП 781101001 ПФР 088-010-077181  
ОГРН 1117847191571 ОКПО 91982580  
ОКВЭД 73.10 26.15.81 33.40 72.20 72.40 74.20.14 74.30.4  
С 2017 года 26.70.7

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО «Оптические материалы»

А.А.Демиденко  
« 20 » ноября 2023г.

АКТ

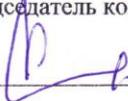
Об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы  
Ермаковой Юлии Александровны

Комиссия в составе: председатель: Генеральный директор ООО «Оптические материалы» А.А.Демиденко, члены комиссии: заместитель генерального директора Е.А.Гарибин, начальник производства М.А Крутов составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Синтез и свойства эффективных ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного иттербием, эрбием и тулием» используются ООО «Оптические материалы» в технологическом процессе получения фторидной оптической керамики на основе фторида стронция.

Синтезированные порошки были успешно апробированы в качестве шихты для получения оптической керамики с коэффициентом пропускания более 80% в видимом диапазоне света.

Использование представленных в работе материалов позволяет синтезировать широкий круг оптических керамик для применения в лазерной технике.

Председатель комиссии:

 /А.А.Демиденко/

Члены комиссии:

 /Е.А.Гарибин/

 /М.А.Крутов/

