

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

Поступила в редакцию 26.01.2020

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.4'161 + 546.65'161

Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция

©2020 А. А. Александров^{✉,a,b}, М. Н. Маякова^b, В. В. Воронов^b, Д. В. Поминова^b,
С. В. Кузнецов^b, А. Е. Баранчиков^c, В. К. Иванов^c, Е. И. Лысакова^a, П. П. Фёдоров^b

^aРоссийский технологический университет – МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова, пр. Вернадского, 86, Москва 119571, Российская Федерация

^bИнститут общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

^cИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Исследование посвящено созданию люминофора на основе фторида кальция, легированного редкоземельными элементами: 5% Yb, 1% Er, с использованием методики синтеза из раствора в расплаве.

В качестве растворителя использован нитрат натрия NaNO_3 , в качестве фторирующего агента – фторид натрия NaF . Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В ходе работы исследовано влияние параметров синтеза на фазовый состав и морфологию частиц. Было установлено, что для формирования однофазных образцов – твёрдых растворов на основе фторида кальция – необходимо проводить синтез при температуре не ниже 400 °С, оптимальная продолжительность выдержки составила 3 ч. Установлен состав полученных образцов, он отличается от номинального и может быть записан как $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb}, \text{Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$. Показано, что совместное вхождение натрия и ионов редкоземельных элементов повышает границы растворимости фторида натрия во фториде кальция. Энергетический выход люминесценции составил 1.21 %.

По результатам работы был получен новый материал, обладающий ап-конверсионными свойствами.

Ключевые слова: люминофоры, раствор-расплавный синтез, неорганические фториды, ап-конверсия, нанопорошки, редкоземельные элементы.

Для цитирования: Александров А. А., Маякова М. Н., Воронов В. В., Поминова Д. В., Кузнецов С. В., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Лысакова Е. И., Фёдоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(1): 3–10. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>

1. Введение

Антистоксова люминесценция, или ап-конверсия – явление, при котором люминофор в результате взаимодействия с возбуждающим электромагнитным излучением с определённой длиной волны испускает излучение с меньшей длиной волны, и, соответственно, большей энергией. Это явление было независимо откры-

то Овсянкиным, Феофиловым [1] и Озелем [2] в середине 60-х гг. прошлого столетия. С того времени было создано немало ап-конверсионных люминофоров. Одним из самых перспективных классов соединений для создания ап-конверсионных люминофоров являются фториды. Благодаря низкой энергии фононов, механическим и оптическим свойствам, а также высокой изоморфной ёмкости они служат хорошими матрицами для легирования редкоземельными ионами.

✉ Александров Александр Александрович,
e-mail: alexandrov1996@yandex.ru



Из-за высокого энергетического выхода люминесценции среди фторидных матриц наиболее востребованными являются гексагональные модификации NaYF_4 [3] и NaGdF_4 [4], а также фториды щелочноземельных элементов, легированные Yb^{3+} , Er^{3+} [3,5–6].

В настоящее время разработано несколько основных методов синтеза фторидов, включая соосаждение из водных растворов [7–8], гидротермальный [9–10], сольватермальный [5], золь-гель [11], механохимический [12], раствор-расплавный [13], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [6] и термическое разложение прекурсора [14]. Существует также группа методов, в которых ионные жидкости используются в качестве фторирующих агентов, темплатов и среды для проведения реакции [15–16].

Поиск новых ап-конверсионных люминофоров, а также разработка новых методов синтеза является актуальной задачей. Своё применение ап-конверсионные люминофоры находят во многих областях науки и техники [17], создание солнечных батарей [18], термометрия [19]. Из других задач, решаемых с использованием ап-конверсионных материалов, можно выделить визуализацию инфракрасного излучения [20], а также создание люминофоров белого света [21].

Целью настоящей работы являлось получение ап-конверсионного люминофора на основе матрицы фторида кальция со структурой флюорита, легированного редкоземельными элементами (РЗЭ). Ввиду ряда недостатков методики соосаждения из водных растворов [6] была поставлена задача подобрать оптимальные условия синтеза однофазных порошков фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, при синтезе из раствора в расплаве. Выбор соотношения легирующих редкоземельных ионов – 5 мол.% Yb^{3+} и 1 мол.% Er^{3+} обусловлен тем, что наилучший энергетический выход для аналогичной флюоритовой матрицы SrF_2 лежит в диапазоне концентраций Yb^{3+} от 2 мол.% до 12 мол.%, Er^{3+} от 0.25 мол.% до 2.25 мол.% [3, 22].

2. Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы: четырёхводный нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), шестиводный нитрат иттербия $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), пятиводный нитрат эрбия $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ланхит, 99.99 %), нитрат натрия NaNO_3 (Химмед, Х.Ч.) и фторид натрия NaF

(Ланхит, Ч.Д.А.). Вещества использовали без дополнительной очистки.

Образцы были получены посредством методики синтеза из раствора в расплаве [13]. Навески гидратов нитратов кальция и РЗЭ гомогенизируют в агатовой ступке. Затем к смеси добавляют нитрат натрия, который выступает в качестве растворителя и среды, в которой происходит химическая реакция. В полученную смесь добавляют фторид натрия, использующийся в качестве фторирующего агента. Смесь гомогенизируют, переносят в фарфоровый глазурированный тигель, накрывают крышкой и выдерживают при температуре 300 или 400 °С в течение 1 или 3 ч. После остывания тигля реакционную массу извлекают и переносят в полипропиленовый реактор, в котором образцы отмывают от нитратов. Реактор заливают бидистиллированной водой в объёме 900 мл, помещают внутрь якорь магнитной мешалки и перемешивают в течение 30 мин, определяют наличие нитрат-ионов при помощи качественной реакции на дифениламин. В среднем для удаления нитратов достаточно трёх промывок. После последней промывки образцы сушат на воздухе при температуре ~60 °С в течение 4 ч.

Характеризацию полученных образцов осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и люминесцентной спектроскопии. РФА был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advanced (Германия) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Обработку полученных порошковых дифрактограмм проводили с использованием программного обеспечения DifWin и Powder2.0 ($\Delta Q < 10$). Размер частиц и морфологию образцов изучали с помощью РЭМ на электронном растровом микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments XMAX (Великобритания) (80 мм²) для рентгеноспектрального микроанализа. Спектроскопические исследования включали в себя регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и диффузионно-рассеянного возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 300–1000 нм, а также расчёта энергетического выхода (EQ) ап-конверсионной люминесценции. Для проведения измерений была использована схема, состоящая из оптоволоконного спектрометра LESA-01-BIOSPEC (BIOSPEC, Россия), оснащённого программным обеспечением UnoMomento, и модифицированной интегрирующей сферой (Avantes,

Нидерланды), соединённых оптоволоконными световодами [23].

Для проведения измерений образец (порошок, зажатый между двумя покровными стёклами), помещался внутрь интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение от диодного лазера с длиной волны 974 нм фокусировалось на образец таким образом, чтобы плотность мощности на поверхности образца составляла 1 Вт/см². Интегрирующая сфера была предварительно откалибрована с помощью светодиодов с различными длинами волн и известной мощностью, измеренной с помощью прибора LabMax®-ТО (Coherent, США) [24]. Рассеянное лазерное излучение и ап-конверсионная люминесценция собирались оптоволоконными световодами и передавались на спектрометр. Расчёт энергетического выхода люминесценции осуществлялся по формуле:

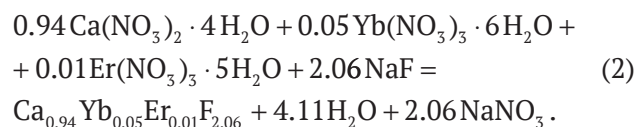
$$EQ = \frac{P_e^S}{P_{974_ab}^S} = \frac{P_e^S}{P_{974_sc}^R - P_{974_sc}^S}, \quad (1)$$

где P_e^S – мощность излучения образца в видимом диапазоне, $P_{974_ab}^S$ – мощность лазера, поглощённая образцом. Последняя равняется разности между $P_{974_sc}^R$ – мощностью рассеянного излучения от непоглощающего образца сравнения и $P_{974_sc}^S$ – мощностью рассеянного излучения от изучаемого образца.

3. Результаты и обсуждение

В ходе работы было выполнено несколько синтезов. Образец № 1 по номинальному составу представлял собой индивидуальный фторид

кальция. Остальные синтезы были выполнены с расчётом на получение продукта с номинальным составом $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$, по уравнению:



Условия синтеза и практический выход представлены в табл. 1.

Рентгенограммы синтезированных образцов представлены на рис. 1, а результаты расчёта параметров решётки и величин областей когерентного рассеяния (ОКР) – в табл. 2.

Пики кубической фазы проиндексированы для всех рентгенограмм, они отнесены к флюоритовой фазе – фториду кальция (карточка JCPDS # 35-0816). Второй и третий образцы содержат, помимо кубической, примесь гексагональной фазы. На рентгенограммах образцов № 4 и № 5 имеют место пять пиков, появляется пик (200), погашенный в индивидуальном фториде кальция. Пики кубической фазы уширены. Для расчёта размеров ОКР было использовано уравнение Селякова–Шеррера.

Параметры кубической фазы образцов № 2 и № 3 совпадают с параметрами индивидуального фторида кальция $a = 5.463 \text{ \AA}$. Образцы № 4 и № 5 – однофазные. Параметр решётки кубической фазы в них должен увеличиваться, поскольку в кристаллическую решётку входят ионы редкоземельных элементов [25]. Однако параметры решётки образцов № 4 и № 5 оказались меньше, чем параметр решётки индивидуального CaF_2 . Данный факт указывает на вхожде-

Таблица 1. Условия синтеза и практический выход образцов

Номер образца	Шифр образца	Температура отжига, °С	Продолжительность отжига, ч	Соотношения исходных реагентов, мол. $(\text{M}, \text{Ln})(\text{NO}_3)_x:\text{NaF}:\text{NaNO}_3$	Практический выход, масс. %
1	F1804	300	1	1:3:2	87.0
2	F1814	300	1	1:3:2	86.2
3	F1826	300	3	1:3:2	91.2
4	F1699	400	1	1:3:10	77.2
5	F1836	400	3	1:3:2	76.0

Таблица 2. Результаты РФА

Номер образца	Параметр решётки a (кубической фазы), \AA	Размеры ОКР, нм
1	5.460(1)	32
2	5.463(2)	24
3	5.464(1)	24
4	5.452(1)	23
5	5.455(1)	41

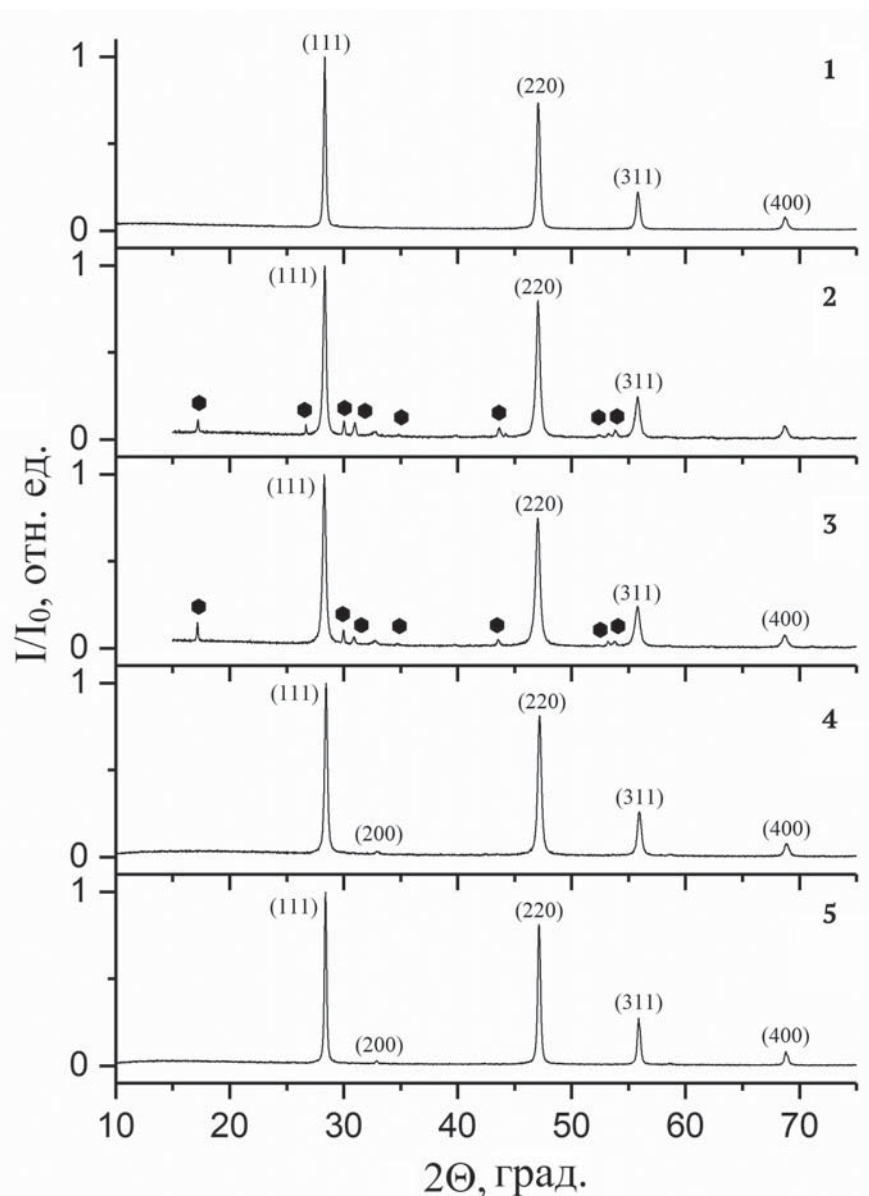
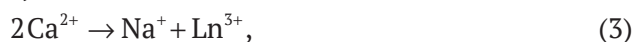


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных образцов. Точками обозначены пики гексагональной фазы со структурой NaYF_4 . Обозначения образцов соответствуют табл. 1

ние в кристаллическую решётку ионов с меньшим ионным радиусом, что может иметь место, поскольку в системе присутствует большое количество натрия. По данным РСМА, приведённым в табл. 3, в образцах действительно присутствует натрий, причём в количестве, соизмеримом с содержанием редкоземельных ионов. Содержание эрбия находится на уровне погрешности метода исследования.

Таким образом, однофазные образцы имеют состав, отличный от номинального. Имеет место вхождение натрия в решётку, сопряжённое с вхождением РЗЭ. Изоморфные замещения могут быть записаны как



где $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$. Такое совместное вхождение расширяет границы изоморфизма для иона натрия. В системе $\text{NaF} - \text{CaF}_2$ максимальная растворимость составляет 2.2 мол.% [26]. Гетеровалентный изоморфизм такого типа распространён в системах $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{LnF}_3$ [27-28].

Для образцов №3, №4 и №5 были сделаны микрофотографии РЭМ, они приведены на рисунках 2-4.

Таблица 3. Результаты РСМА по катионам, в пересчёте на атомные проценты

Номер образца	Na, ат.%	Ca, ат.%	Yb, ат.%
4	6	88	6
5	6	88	6

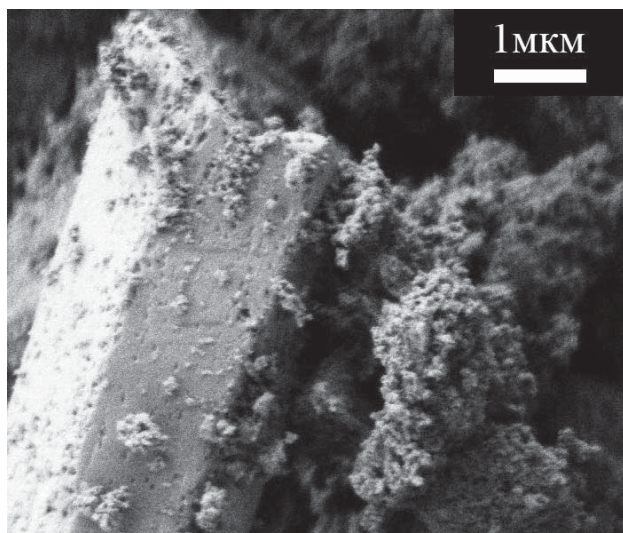


Рис. 2. Микрофотография РЭМ образца № 3

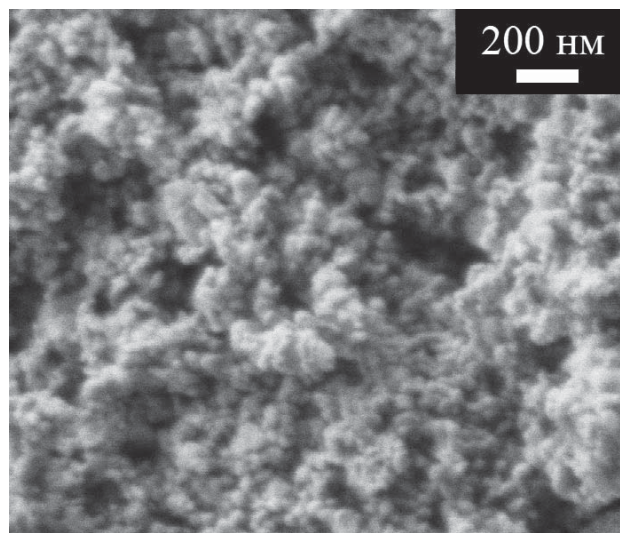


Рис. 3. Микрофотография РЭМ образца № 4

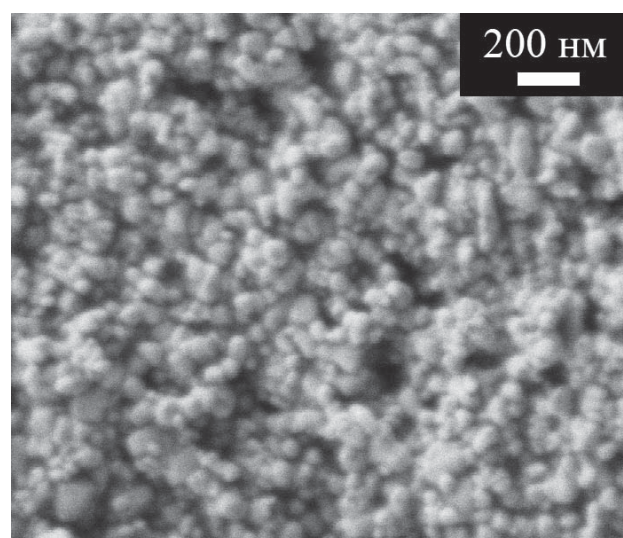


Рис. 4. Микрофотография РЭМ образца № 5

На рис. 2 видна стержнеобразная частица гексагонального сечения с размерами порядка нескольких микрон, которую окружают агломерированные мелкие частицы (несколько десятков нанометров) без определённой огранки, что косвенно подтверждает двухфазность образца № 3. Морфологическая однородность и высокая дисперсность частиц образцов № 4 и № 5 следует из микрофотографий, приведённых на рис. 3 и рис. 4. Видно, что частицы в образце № 5 несколько крупнее, чем в образце № 4, что согласуется с результатами расчётов ОКР. При этом средние размеры частиц в обоих образцах не превышают 120 нм.

Спектры люминесценции образцов № 4 и № 5 приведены на рис. 5.

В спектрах люминесценции образцов присутствуют зелёные (510–575 нм) и красная (625–670 нм) полосы, соответствующие излучательным переходам ионов эрбия ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Значения энергетического выхода составили 0.02 % для образца № 4 и 1.21 % для образца № 5. Разница в величинах энергетического выхода может быть связана с тем, что частицы в образце № 5 более крупные (из-за большего времени синтеза), что приводит к увеличению отношения объёма частиц к поверхности.

На основании полученных данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, при температуре 300 °С формируются двухфазные образцы, а с повышением температуры исчезает гексагональная фаза $NaLnF_4$, где $Ln = (Yb, Er)$. Образцы, полученные при 400 °С, по данным РФА однофазны. При этом рассчитанные параметры решётки меньше, чем у фторида кальция, несмотря на вхождение в кристаллическую решётку ионов РЗЭ. Предположение о вхождении в решётку ионов натрия было подтверждено результатами РСМА, содержание натрия измеримо с содержанием Yb^{3+} и Er^{3+} . Таким образом, при обработке методики был получен новый материал $CaF_2 : Na^+, Yb^{3+}, Er^{3+}$, обладающий ап-конверсионными свойствами.

Во-вторых, применение РЭМ позволило описать морфологию частиц однофазных порошков – частицы обладают сферической формой с высокой степенью однородности и узким диапазоном распределения частиц по размерам. При увеличении продолжительности выдержки рост частиц продолжается, размеры частиц составляют 60–120 нм, из-за этого растёт соотношение

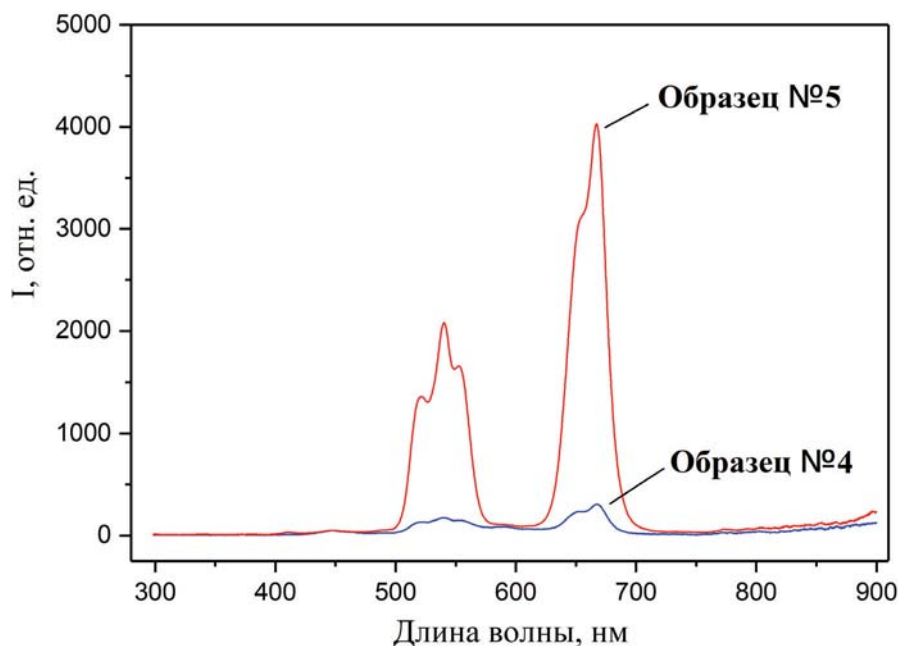


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов № 4 и № 5. Накачка образцов производилась лазером с длиной волны 974 нм

объёма к площади поверхности, что приводит к лучшим показателям люминесценции.

Спектры люминесценции подтверждают ап-конверсионные свойства материала. При возбуждении инфракрасным лазером с длиной волны 974 нм в видимой части спектра наблюдаются две полосы люминесценции: в зелёной и красной областях. Значение энергетического выхода люминесценции ниже, чем у аналогичного материала, полученного соосаждением из водных растворов: 1.21 % против 3.11 % [8]. Одним из факторов, определяющих такое поведение образцов, является вхождение натрия в кристаллическую решётку. Вместе с тем методика синтеза из раствора в расплаве обладает несколькими преимуществами. Протекание пирогидролиза замедлено, в частности данные РСМА подтверждают отсутствие примеси кислорода в образцах. Раствор-расплавный метод прост в исполнении, не требует работы с опасными реактивами, такими как плавиковая кислота, и не требует прецизионного соблюдения условий синтеза для воспроизведения результатов. Также не требуется дополнительная термическая обработка для удаления адсорбированной воды.

4. Выводы

В ходе работы были отработаны условия получения порошка фторида кальция, легированного ионами иттербия и эрбия с ап-конверсионными свойствами. Был получен однофазный об-

разец состава $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb}, \text{Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$, отличного от номинального. Зафиксировано вхождение ионов натрия в кристаллическую решётку образовавшегося твёрдого раствора. При этом совместное вхождение натрия и ионов РЗЭ повышает границы растворимости фторида натрия во фториде кальция 6 мол.% против 2.2 мол.% по литературным данным. Установлено влияние параметров синтеза на морфологию и фазовый состав частиц. При 300 °С формируются двухфазные образцы ($\text{CaF}_2 + \text{NaLnF}_4$), при 400 °С – однофазные. Увеличение длительности выдержки приводит к росту размеров частиц. Однофазный образец проявляет ап-конверсионные свойства, при накачке лазером с длиной волны 974 нм в спектре детектируются зелёная и красная полосы люминесценции. Данный материал может найти своё применение в различных биомедицинских приложениях, благодаря проявляемым им ап-конверсионным люминесцентным свойствам.

Благодарности

Исследования проводились на оборудовании ЦКП ИОФРАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах. *Письма в ЖЭТФ*. 1966;3(12): 494–497. Режим доступа: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/782/article_12079.pdf
2. Auzel F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre. *C. R. Acad. Sci. B*. 1966;262: 1016–1019.
3. Fedorov P. P., Kuznetsov S. V., Osiko V. V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications. In: Tressaud A., Poeppelmeier K. (eds.) *Photonic and electronic properties of fluoride materials: Progress in fluorine science series*. Amsterdam: Elsevier; 2016. p. 7–31. DOI: <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00002-7>
4. Kostiv U., Rajsiglova L., Luptakova D., Pluhacek T., Vannucci L., Havlicek V., Engstova H., Jirak D., Slouf M., Makovicky P., Sedlacek R., Horak D. Biodistribution of upconversion/magnetic silica-coated $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles in mouse models. *RSC Adv*. 2017;7: 45997–46006. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra08712h>
5. Zhao J., Zhu Y.-J., Chen F. Microwave-assisted solvothermal synthesis and upconversion luminescence of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals. *J. Colloid Interface Sci*. 2015;440: 39–45. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.031>
6. Rakov N., Maciel G. S., Xiao M. Upconversion fluorescence and its thermometric sensitivity of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ co-doped SrF_2 powders prepared by combustion synthesis. *Electron. Mater. Lett*. 2014;10(5): 985–989. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-014-4030-9>
7. Zhiping Z., Yingsen Y., Quamin S., Xiaotang L., Bingfu L., Yun Y. Preparation and characterization of $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ up-conversion phosphor. *Sci. Adv. Mater*. 2017;9(3-4): 523–527. DOI: <https://doi.org/10.1166/sam.2017.2334>
8. Вахренёв Р. Г., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Рябова А. В., Поминова Д. В., Воронов В. В., Фёдоров П. П. Исследование синтеза и люминесцентных характеристик фторида кальция, легированного иттербием и эрбием, для биомедицинских приложений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 487–493. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/157>
9. Yu. S., Zhi Y., Su H. Hydrothermal synthesis and upconversion properties of $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2014;14: 3380–3386. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.7991>
10. Ansaru A. A., Yadav R., Rai S. B. Physicochemical properties of greatly enhanced photoluminescence of aqueous dispersible upconversion $\text{CaF}_2:\text{Yb}/\text{Er}$ nanoparticles. *Photochem. Photobiol. Sci*. 2017;16: 890–896. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6pp00448b>
11. Rehmer A., Scheurell K., Kemnitz E. Formation of nanoscopic CaF_2 via a fluorolytic sol-gel process for antireflective coatings. *J. Mater. Chem. C*. 2015;3: 1716–1723. DOI: <http://doi.org/10.1039/c4tc02510e>
12. Ritter B., Krahl T., Scholz G., Kemnitz E. Local Structures of Solid Solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0...0.5$) with fluorite structure prepared by sol-gel and mechanochemical syntheses. *J. Phys. Chem. C*. 2016;120(16): 8992–8999. DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01834>
13. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a new medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6: 1–17. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
14. Ha J.-W., Sohn E.-H., Park I. J., Lee S.-B. Preparation of CaF_2 microspheres by thermal decomposition of trifluoroacetate precursor in molten salt medium. *Mater. Lett*. 2017;209: 357–359. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.08.029>
15. Chen C., Sun L.-D., Li Z.-X., Li L.-L., Zhong J., Zhang Y.-W., Yan C.-H. Ionic liquid-based route to spherical NaYF_4 nanoclusters with the assistance of microwave radiation and their multicolor upconversion luminescence. *Langmuir*. 2010;26(11): 8797–8803. DOI: <http://doi.org/10.1021/la904545a>
16. Guo H., Guo Y., Noh H. M., Moon B. K., Park S. H., Jeong J. H., Kim K. H. Elaboration, structure and luminescence of sphere-like $\text{CaF}_2:\text{RE}$ sub-microparticles by ionic liquids based hydrothermal process. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2016;16: 1146–1150. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10800>
17. Deng X., Dai Y., Liu J., Zhou Y., Ma P., Cheng Z., Chen Y., Deng K., Li X., Hou Z., Li C., Lin J. Multifunctional hollow $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ -poly(2-Aminoethyl methacrylate) microspheres for Pt(IV) pro-drug delivery and tri-modal imaging. *Biomaterials*. 2015;50: 154–163. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2015.01.040>
18. Liang L., Liu Y., Bu C., Guo L., Sun W., Nuang N., Peng T., Sebo B., Pan M., Liu W., Guo S., Zhao X.-Z. Highly uniform, bifunctional core/double shell structured $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+} @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$ hexagonal sub microprisms for high performance dye sensitized solar cells. *Adv. Mater*. 2013;25: 2174–2180. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201204847>
19. Balabhadra S., Debasu M. L., Brites C. D. S., Ferreira R. A. S. Upconverting nanoparticles working as primary thermometers in different media. *J. Phys. Chem. C*. 2017;121: 13962–13968. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04827>
20. Рожнова Ю. А., Кузнецов С. В., Воронов В. В., Федоров П. П. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного Ho^{3+} и Er^{3+} , для визуализаторов двухмикронного излучения. *Конденсированные среды и межфазные*

границы. 2016;18(3): 408–413. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/150>

21. Rozhnova Yu. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Ermakov R. P., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Arbenina V. V., Osiko V. V., Fedorov P. P. White light luminophores based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -coactivated strontium fluoride powders. *Mater. Chem. Phys.* 2014;148: 201–207. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.032>

22. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I. A., Richards B. S., Turshatov A. Up-conversion quantum yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution. *J. Mater. Chem. C.* 2018;6: 598–604. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>

23. Yasyrkina D. S., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Fedorov P. P. Dependence of quantum yield of up-conversion luminescence on the composition of fluorite-type solid solution $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2013;4(5): 648–656. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/dependence-of-quantum-yield-of-up-conversion-luminescence-on-the-composition-of-fluorite-type-solid-solution-nay-1-x-yyb-xer-yf-4>

24. Ryabova A. V., Pominova D. V., Krut'ko V. A., Komova M. G., Loschenov V. B. Spectroscopic research of upconversion nanomaterials based on complex oxide compounds doped with rare-earth ion pairs: Benefit for cancer diagnostics by upconversion fluorescence and radio sensitive methods. *Photon Lasers Med.* 2013;2: 117–128. DOI: <https://doi.org/10.1515/plm-2013-0013>

25. Федоров П. П., Соболев Б. П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита. *Кристаллография.* 1992;37(5): 1210–1219.

26. Федоров П. П., Маякова М. Н., Кузнецов С. В., Маслов В. А., Сорокин Н. И., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Пыntenков А. А., Усламина М. А., Нищев К. Н. Фазовая диаграмма системы $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ и электропроводность твердого раствора на основе CaF_2 . *ЖНХ.* 2016;61(11): 1529–1536. DOI: <https://doi.org/10.1134/S003602361611005X>

27. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. P.1. The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides.* Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2000. 521 p.

Информация об авторах

Александров Александр Александрович, магистрант, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Российская Федерация; ст. лаб., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: alexandrov1996@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7874-7284>.

Маякова Мария Николаевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: mn.mayakova@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0713-5357>.

Воронov Валерий Вениаминович, к. ф.-м. н., зав. лаб., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: voronov@lst.gpi.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5029-8560>.

Поминова Дарья Вячеславовна, к. ф.-м. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: pominovadv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3634-8709>.

Кузнецов Сергей Викторович, к. х. н., в. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: kouznetzovsv@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7669-1106>.

Баранчиков Александр Евгеньевич, к. х. н., зав. лаб., Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.baranchikov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2378-7446>.

Иванов Владимир Константинович, д. х. н., чл.-корр. РАН, директор Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: van@igic.ras.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2343-2140>.

Лысакова Елена Иосифовна, к. х. н., доцент, Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Российская Федерация; e-mail: elenalysakova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6298-5712>.

Федоров Павел Павлович, д. х. н., зав. отдела, Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.