

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра физических методов и приборов контроля качества

На правах рукописи

Кузнецова Юлия Алексеевна

ФОТОННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДА ГАДОЛИНИЯ ДЛЯ  
КОНВЕРСИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ: СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА И КВАНТОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук  
Зацепин Анатолий Федорович

Екатеринбург – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ФОТОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ .....	14
1.1 Оптические свойства и энергетическая структура ионов РЗЭ в твердотельных матрицах .....	14
1.2 Фотофизика преобразования УФ и ИК излучений .....	18
1.2.1 Преобразование энергии с понижением частоты ( <i>down-conversion</i> ) .	18
1.2.2 Преобразование энергии с повышением частоты ( <i>up-conversion</i> ) .....	20
1.3 Материалы для конверсии УФ и ИК излучений.....	22
1.3.1 Матрицы конверсионных люминофоров .....	23
1.3.2 Спектрально-люминесцентные характеристики донорно-акцепторных пар РЗЭ в конденсированных средах .....	26
1.3.3 Эффекты пониженной размерности в конверсионных процессах ....	32
1.4 Постановка задачи .....	35
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	37
2.1 Синтез наноструктурного оксида гадолиния .....	37
2.1.1 Наночастицы В-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (моноклинная симметрия) .....	38
2.1.2 Наночастицы С-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кубическая симметрия) .....	39
2.2 Методы аттестации образцов .....	41
2.3 Методы исследования спектрально-люминесцентных свойств .....	43
2.3.1 Спектроскопия оптического отражения .....	43
2.3.2 Люминесцентная спектроскопия .....	44
2.3.3 Криогенные исследования .....	45
2.4 Выводы .....	46

### ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОЧАСТИЦ

Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> И Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er .....	47
3.1 Рентгенофазовый анализ .....	47
3.2 Морфология наночастиц по данным электронной микроскопии .....	51
3.3 Комбинационное рассеяние света .....	54
3.4 Выводы .....	57

### ГЛАВА 4. СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ФОТОФИЗИКА

НЕАКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
4.1 Рентгеновские фотоэлектронные спектры .....	58
4.2 Край фундаментального оптического поглощения .....	64
4.3 Фоточувствительные собственные дефекты .....	71
4.4 Кислородно-дефицитные центры захвата .....	74
4.5 Выводы .....	77

### ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er .....

5.1 Межзонные оптические переходы .....	79
5.2 Фононное размягчение в непрямых оптических переходах .....	84
5.3 Возбуждение и фотолюминесценция ионов Er <sup>3+</sup> .....	87
5.4 Выводы .....	90

### ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ КОНВЕРСИИ

УФ ИЗЛУЧЕНИЯ .....	92
6.1 Механизм и эффективность энергетического транспорта Gd <sup>3+</sup> → Er <sup>3+</sup> .....	92
6.2 Температурное поведение фотолюминесценции .....	99
6.2.1 Прямое возбуждение ионов Er <sup>3+</sup> .....	99
6.2.2 Непрямое возбуждение ионов Er <sup>3+</sup> .....	102

6.2.3 Прямое возбуждение «дефектных» ионов $Gd^{3+}$ .....	109
6.3 Кинетика излучательных релаксаций ионов $Er^{3+}$ .....	115
6.4 Мультимодальное распределение кинетических параметров транспорта энергии .....	120
6.5 Выводы .....	125
ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УФ КОНВЕРТЕРОВ $Gd_2O_3:Er$ .....	127
7.1 Повышение квантовой эффективности конверсии .....	127
7.2 Фотонные наночастицы $Gd_2O_3:Er$ для солнечной энергетики .....	131
7.3 Выводы .....	135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	136
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	138

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес для разработки нового поколения устройств преобразования энергии широко назначения (лазеры, фотосенсоры, светоизлучающие диоды, дисплеи, солнечные ячейки). Особенность энергетической структуры трехвалентных ионов РЗЭ с многообразием метастабильных возбужденных состояний в спектральном диапазоне от ультрафиолета (УФ) до инфракрасной области (ИК) обеспечивает возможность реализации нелинейных оптических процессов (так называемая «*down*» и «*up*»-конверсия), которые могут быть использованы для преобразования УФ и ИК излучений в свет видимого диапазона.

Спектральный диапазон и эффективность преобразования энергии в РЗЭ-содержащих конвертерах в значительной степени определяются выбором материала матрицы и донорно-акцепторных пар. В качестве материала основной решетки весьма перспективными являются оксиды РЗЭ, поскольку они могут быть легированы ионами-лантаноидами в широком диапазоне концентраций и обладают относительно низкой энергией фононов (до 74 мэВ), обеспечивающей низкие значения безызлучательных потерь по сравнению с другими матрицами. Среди оксидов РЗЭ оксид гадолиния представляет особый интерес, обусловленный его отличительными электронно-оптическими, магнитными и ядерными свойствами. Оптическая прозрачность в УФ диапазоне, сильное парамагнитное поведение и высокое сечение захвата тепловых нейтронов обеспечивают широкое применение  $Gd_2O_3$  в качестве материала для преобразования электромагнитной и ядерной энергии. В настоящей работе сделан акцент на оптических свойствах оксида гадолиния применительно к задачам конверсии излучения УФ диапазона.

Эффективность конверсионных процессов во многом определяется степенью дефектности в структуре основной решетки материала. Как правило, собственные дефекты матрицы создают дополнительные каналы для безызлучательной релаксации возбуждения, что приводит к снижению

эффективности передачи энергии в донорно-акцепторных паре и, соответственно, к уменьшению общего квантового выхода конверсии. Однако, имеются данные об обратном эффекте, обусловленном возможностью передачи возбуждения от собственных дефектов матрицы к люминесцирующим центрам ионов-активаторов. Неоднозначный характер влияния дефектности матрицы на конверсионные характеристики материалов требует специального рассмотрения и предоставляет потенциал для реализации принципиально новых путей повышения эффективности преобразования энергии.

Наряду с матрицей, одним из ключевых факторов, определяющих эффективность конверсионных процессов, является выбор ионов-активаторов и их оптимальных концентраций. Ионы  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  наиболее широко используются в качестве активаторов благодаря наличию долгоживущих возбужденных состояний в УФ, видимой и ИК спектральных областях. Вместе с тем, внутриконтинуальные  $4f \rightarrow 4f$  оптические переходы ионов РЗЭ запрещены квантовыми правилами отбора, что приводит к низким значениям сечения поглощения и люминесценции и существенно ограничивает общую эффективность конверсии излучений. Поиск новых способов эффективного возбуждения ионов РЗЭ и сенсбилизации их люминесценции представляет собой одну из ключевых задач, определяющих возможности улучшения функциональных свойств конвертеров.

Таким образом, фундаментальная научная проблема заключается в отсутствии детальной и достоверной информации о дефектной структуре, электронных состояниях, закономерностях переноса энергии в системах на основе РЗЭ, что определяет, в конечном счете, возможности и перспективы реального практического применения материалов данного типа.

**Степень разработанности темы исследования.** Интенсивные спектроскопические исследования оксидных систем на основе РЗЭ проводятся в ведущих научных центрах в России и за рубежом. Известны работы зарубежных и отечественных научных групп, посвященные изучению электронно-оптических свойств материалов, активированных ионами РЗЭ. Результаты фундаментальных

и прикладных исследований спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов, нанопорошков, наночастиц, тонких пленок указывают на возможность создания новых эффективных устройств для преобразования, хранения и передачи энергии (лазеры, светодиоды, дисплеи, фотосенсоры, солнечные ячейки) [1-5].

Несмотря на имеющиеся публикации, до сих пор остаются неясными многие детали влияния локальной атомной структуры, элементного состава, условий синтеза и степени дефектности низкоразмерных оксидных материалов РЗЭ на закономерности и механизмы энергетического транспорта. В частности, в некоторых работах сообщается о возможности возбуждения в матрице наночастиц  $Gd_2O_3$  люминесценции ионов РЗЭ с высокой квантовой эффективностью [6, 7]. Однако, детальный механизм транспорта энергии, а также взаимосвязь между локальной атомной структурой и оптическими свойствами ионов-доноров и ионов-акцепторов возбуждения до сих пор не изучены. Теоретические и экспериментальные данные о поверхностно-размерных эффектах и динамике возбужденных электронных состояний для подобных систем практически отсутствуют.

В целом имеющиеся в настоящее время сведения не позволяют оптимизировать многие практически важные характеристики материалов, такие как световыход, спектральная чувствительность и др. В этой связи существует необходимость системного изучения и анализа энергетической структуры, природы и транспортных свойств элементарных возбуждений, закономерностей диссипативных явлений в оксидах РЗЭ с прецизионным контролем дефектности, размерных характеристик, концентрации внедряемых ионов и стабильности их спектрально-люминесцентных свойств.

**Цель и задачи работы.** Цель диссертационной работы - комплексное исследование энергетической структуры, спектрально-люминесцентных свойств и механизмов эффективного транспорта энергии в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  с учетом размерного фактора и особенностей дефектообразования.

Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1. Получение информации об атомной структуре, дефектности и энергетическом строении (параметры зонной структуры, колебательные состояния) матрицы  $Gd_2O_3$  и активированных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ , синтезированных методами химического соосаждения.

2. Исследование спектрально-люминесцентных свойств ионов-активаторов  $Er^{3+}$  в зависимости от степени континуально-дискретного разупорядочения и типа кристаллической структуры наночастиц  $Gd_2O_3$ .

3. Изучение закономерностей и механизмов преобразования и транспорта энергии в наночастицах  $Gd_2O_3$  с участием оптически активных дефектов и возбужденных состояний.

4. Установление факторов, определяющих квантовую эффективность процессов конверсии УФ излучения в широком диапазоне температур и концентраций ионов-активаторов  $Er^{3+}$ .

5. Разработка рекомендаций к фазовому составу, дефектности матрицы, и концентрации ионов-активаторов, обеспечивающих повышение эффективности преобразования энергии в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  применительно к задаче создания новых систем конверсии УФ излучения.

#### **Научная новизна:**

1. Впервые в фотонных наночастицах  $Gd_2O_3$  установлено существование двух типов (прямых и непрямых) межзонных оптических переходов. Определены значения соответствующих энергетических щелей и значения эффективной энергии фононов, определяющих положение края фундаментального поглощения.

2. В наночастицах  $Gd_2O_3$  обнаружен новый тип точечных дефектов катионной подрешетки – структурно-неэквивалентные ионы  $Gd^{3+}$  с нарушенной кислородной координацией.

3. Впервые в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  обнаружен и исследован новый канал энергетического транспорта ( $Gd^{3+}_{def} \rightarrow Er^{3+}$ ), определены особенности механизмов и значения квантовой эффективности переноса возбуждений.

4. Впервые в активированных наночастицах  $Gd_2O_3$  экспериментально обнаружен индуцированный ионами  $Er^{3+}$  «эффект гигантского фононного размягчения», являющийся фактором повышения эффективности конверсии.

5. Впервые обнаружено бимодальное распределение оптических центров  $Er^{3+}$  по энергиям активации тушения фотолюминесценции наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ .

6. Впервые выявлен многоканальный перенос энергии ( $Gd^{3+}_{def} \rightarrow Er^{3+}$ ) с мультимодальным распределением кинетических параметров возбужденного состояния ионов  $Er^{3+}$ .

7. В качестве возможной практической реализации результатов изучения преобразования УФ излучения предложен прототип новой кремниевой солнечной ячейки с дополнительным конверсионным слоем фотонных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Полученные результаты расширяют имеющиеся представления о физике электронно-оптических явлений и закономерностях конверсионных процессов с участием собственных дефектов матрицы в низкоразмерных оксидных материалах на основе РЗЭ. Установленные качественные и количественные характеристики оптических свойств наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  представляют собой научную основу для разработки новых функциональных устройств преобразования энергии с повышенной эффективностью (лазеры, светодиоды, дисплеи, фотосенсоры, УФ-ИК конвертеры, солнечные ячейки).

2. Развитые в ходе выполнения проекта подходы и методы исследований спектрально-кинетических и люминесцентных свойств могут явиться основой для дальнейшего системного изучения структурно-чувствительных фотоиндуцированных эффектов в низкоразмерных оксидах РЗЭ и стимулировать создание отечественных систем преобразования и детектирования электромагнитных излучений.

3. Предложен прототип новой кремниевой солнечной ячейки с дополнительным конверсионным слоем фотонных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ .

4. Реализована оригинальная технология получения фотонных наночастиц оксида гадолиния (патент РФ № 2700509). Разработан новый способ получения наноразмерных тонкопленочных УФ конвертеров на основе оксида гадолиния.

5. По результатам работы получено 3 свидетельства о государственной регистрации компьютерных программ для моделирования и спектроскопических исследований оптических свойств конденсированных сред.

**Методология и методы исследования.** Наночастицы  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами были получены методами «мокрой» химии с использованием слоистых редкоземельных гидроксидов в качестве промежуточных продуктов. Для аттестации полученных образцов использовались методы рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для исследования зонно-энергетических характеристик и спектрально-люминесцентных свойств наночастиц использовались методы спектроскопии отражения и фотолюминесцентной спектроскопии. Исследования температурных зависимостей оптических свойств образцов и динамики быстропротекающих релаксационных процессов выполнялись в лаборатории «Фотоника и ВУФ-спектроскопия» на специализированном многофункциональном спектроскопическом комплексе McPherson при высоком вакууме и в широком диапазоне температур 8-300 К.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. «Дефектные» ионы  $Gd^{3+}$  с нарушенной координацией по кислороду в структуре нелегированных наночастиц  $Gd_2O_3$  кубической модификации создают в запрещенной зоне дискретные энергетические уровни, что обеспечивает эффект *самоактивированной люминесценции* в УФ области.

2. «Эффект гигантского размягчения фононов», формирующих край фундаментального поглощения для непрямых оптических переходов, реализуется в присутствии активатора  $Er^{3+}$  и создает физическую основу для минимизации

безызлучательных потерь возбужденных состояний и увеличения квантовой эффективности конверсии УФ излучения.

3. Транспорт энергии УФ возбуждения осуществляется в паре «дефектные» ионы  $Gd^{3+} \rightarrow$  эмиссионные центры  $Er^{3+}$  посредством резонансной передачи по *диполь-квадрупольному* и *обменному* механизмам (в зависимости от концентрации активатора).

4. *Структурная неэквивалентность* позиций «дефектных» центров  $Gd^{3+}$  с дисперсией энергетических параметров обеспечивает *бимодальное распределение* энергии активации тушения фотолюминесценции ионов  $Er^{3+}$ .

5. *Мультимодальный характер распределения* времен жизни возбужденных состояний ионов  $Er^{3+}$  - следствие реализации четырех параллельных каналов транспорта ( $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ ) с различной динамикой переноса энергии в неэквивалентные позиции  $C_2$  и  $S_6$  центров свечения.

**Степень достоверности результатов работы** определяется использованием аттестованных образцов, прецизионного экспериментального оборудования, современных и независимых аналитических методов обработки экспериментальных данных, соответствием известным литературным данным.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на 18 Международных и 3 Всероссийских конференциях, конгрессах, симпозиумах.

Международные: 4<sup>th</sup> International Conference on the physics of optical materials and devices (Будва, Черногория, 2015), 2<sup>nd</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2015), Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy (США, 2016), European Materials Research Society (2016 EMRS Spring Meeting (Страсбург, Франция, 2016), 3<sup>rd</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2016), XXI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 2016), 11<sup>th</sup> International Symposium in SiO<sub>2</sub> Advanced Dielectrics and Related Devices (Ницца, Франция, 2016), III Международная молодежная научная конференция

«Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2016), 4<sup>th</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2017), 39<sup>th</sup> Scientific Federation Conference International Congress and Expo on Condensed Matter Physics (Валенсия, Испания, 2017), The second International Conference on New Material and Chemical Industry (Санья, Китай, 2017), 5<sup>th</sup> International School and Conference Saint-Petersburg OPEN (Санкт-Петербург, 2018), XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 2018), V международная молодежная научная конференция «Физика. Технология. Инновации» (Екатеринбург, 2018), The 12th International Symposium on SiO<sub>2</sub> advanced dielectrics and related devices (Бари, Италия, 2018), EMRS 2018 Spring Meeting (Страсбург, Франция, 2018), The 5<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (Игало, Черногория, 2018), World Congress on Lasers, Optics and Photonics (Барселона, Испания, 2019).

*Всероссийские:* XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2016), 6-й Сибирский семинар по спектроскопии комбинационного рассеяния света (Красноярск, 2017), Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света (Новосибирск, 2018).

**Личный вклад автора.** Цель работы сформулирована научным руководителем, постановка задач выполнена руководителем совместно с автором диссертации.

Автором осуществлен весь комплекс спектроскопических измерений оптического поглощения, отражения и фотолюминесценции, проведены расчеты динамики релаксационных процессов, выполнены анализ и интерпретация экспериментальных результатов, сформулированы выводы. Автор принимал определяющее участие в подготовке научных публикаций и докладов на конференциях.

Синтез и физико-химическая аттестация исследуемых образцов выполнены на кафедре РМиН УрФУ в научной группе профессора, д.х.н. Рычкова В.Н и

доцента, к.х.н. Машковцева М. А. Экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры образцов методами XPS и DFT проведены с.н.с., к.ф.-м.н. Зацепиным Д.А.

**Гранты и премии.** Диссертационная работа выполнена в рамках госзадания 3.1485.2017/4.6 Министерства науки и высшего образования РФ «Дефектная структура, возбужденные состояния и конверсия излучения УФ-ИК диапазона в разупорядоченных оксидах РЗЭ с пониженной размерностью», 2017-2019 гг.

Получены почетный диплом и премия Young Scientist Award на Spring Meeting of the European Materials Research Society, Strasbourg, France, 2018 г.

Доклад автора был признан лучшим в рамках форума молодых ученых на World Congress on lasers, optics and Photonics, Barcelona, Spain, 2019 г.

Автор удостоен стипендии Президента Российской Федерации по приоритетным направлениям модернизации и технологического развития экономики России, 2018 г.

Получен диплом за лучший доклад на 2<sup>nd</sup> International Conference on Optoelectronics, Photonics and Nanostructures, Saint-Petersburg, 2015 г.

**Публикации.** По теме научно-квалификационной работы автором опубликовано 18 статей, индексируемых в международных базах данных WoS, Scopus и входящих в список ВАК, и 20 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 151 страницу, включая 58 рисунков, 21 таблицу и библиографический список из 142 наименований.

# ГЛАВА 1. ФОТОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## 1.1 Оптические свойства и энергетическая структура ионов РЗЭ в твердотельных матрицах

В состав группы редкоземельных элементов (РЗЭ) входят скандий, иттрий, лантан и лантаноиды (14 химических элементов, следующих за La в периодической системе Д.И. Менделеева). Электронная конфигурация лантаноидов может быть записана в общем виде, как  $[Xe]4f^n5d^m6s^2$ , где  $n$  изменяется от 0 до 14, а  $m = 0$  (для элементов от Pr до Yb) или 1 (для Ce, La, Gd и Lu). С ростом порядкового номера РЗЭ происходит постепенное заполнение электронами его внутренней  $4f$ -оболочки. Большинство ионов РЗЭ проявляют характерную степень окисления (+3), обусловленную валентными электронами  $5d^16s^2$  или  $4f^n6s^2$ , однако, некоторые ионы благодаря особенностям структуры электронных оболочек могут дополнительно иметь степени окисления +4 (церий, празеодим) и +2 (самарий, европий, тербий) [8, 9].

Оптические свойства ионов РЗЭ определяются внутриконфигурационными переходами между  $4f^n$ -состояниями и межконфигурационными  $4f-5d$  переходами. Электроны, расположенные на  $4f$ -оболочке иона-активатора РЗЭ экранированы внешними заполненными  $5s$ - и  $5p$ -уровнями от воздействия кристаллического поля матрицы. Данная особенность объясняет узкую ширину линий поглощения и люминесценции, обусловленных  $4f-4f$  переходами, и их практически неизменное спектральное положение при переходе от одной матрицы к другой [8-10]. Схема энергетических уровней ионов РЗЭ однозначно определяется их электронной конфигурацией. По мере возрастания числа  $f$ -электронов значительно увеличивается число электронных состояний (термов) РЗЭ, что способствует усложнению их энергетической структуры. Вывод термов для основных и возбужденных состояний и построение схем энергетических уровней для  $4f^n$  - конфигураций ионов РЗЭ было впервые осуществлено Г. Дике [11]. Диаграмма



внутриконфигурационных переходов в ионах РЗЭ в зависимости от силы внешнего кристаллического поля изложены в теории Джадда-Оффельта [12, 13].

Межконфигурационные  $4f-5d$  переходы в ионах РЗЭ являются разрешенными правилом Лапорта, благодаря чему имеют большие силы осциллятора ( $10^{-5}-10^{-2}$ ), на порядок превышающие значения для внутриконфигурационных переходов. Однако, электроны на внешней  $5d$ -оболочке подвержены сильному влиянию кристаллического поля, что обуславливает появление широких полос в спектрах поглощения и люминесценции [14]. Кроме того, для разных матриц, легированных одним типом ионов РЗЭ, положения спектральных максимумов и полуширина полос поглощения и излучения могут существенно отличаться [15]. Например, с увеличением силы кристаллического поля в локальном окружении иона  $\text{Eu}^{2+}$  в ряду матриц «фториды-оксиды-нитриды-сульфиды» наблюдается уширение полосы люминесценции, обусловленной  $5d-4f$  переходом, и смещение максимума свечения в сторону больших длин волн (рисунок 1.2).

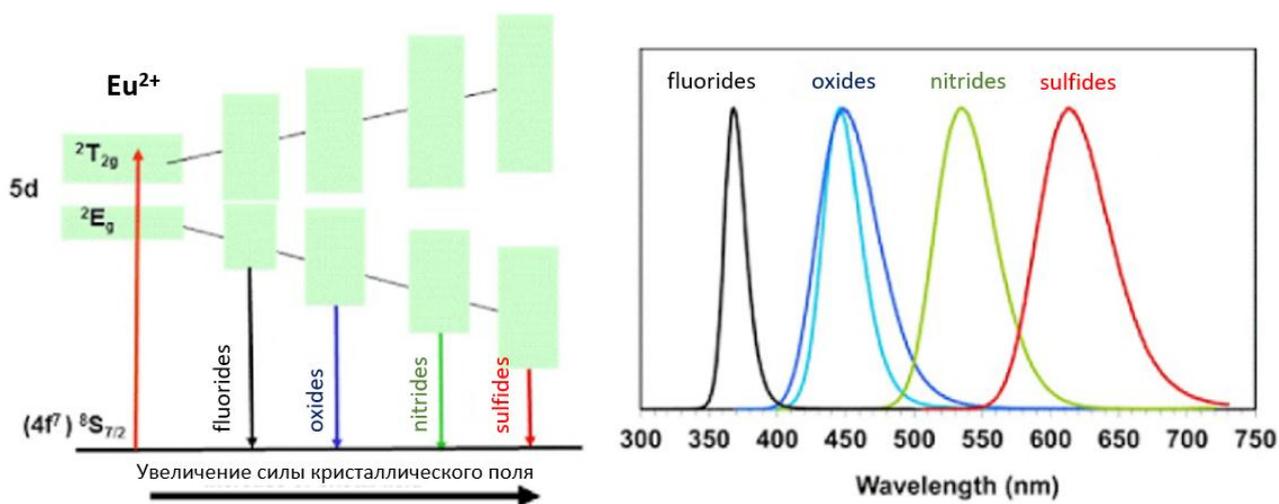


Рисунок 1.2 – Расщепление  $5d$ -уровня иона  $\text{Eu}^{2+}$  кристаллическим полем различных матриц и спектральный сдвиг полосы люминесценции  $5d \rightarrow 4f$ , зарегистрированной при возбуждении УФ излучением [15]

Полосы поглощения, возбуждения и люминесценции двухвалентных и трехвалентных ионов РЗЭ лежат в разных спектральных диапазонах за счет различной энергетической щели между уровнями основной  $4f^n$  и

возбужденной  $4f^n5d$  – конфигурацией. Так, для двухвалентных ионов РЗЭ характерно поглощение в видимой и ближней УФ области, в то время как полосы поглощения трехвалентных ионов РЗЭ расположены в области вакуумного УФ [16, 17]. В настоящее время наряду с экспериментальными исследованиями особенностей межконфигурационных оптических переходов активно развиваются теоретические подходы к расчету  $4f5d$ -состояний лантаноидов в различных матрицах с учетом влияния кристаллического поля основной решетки и электрон-фононного взаимодействия [18].

Особенность электронного строения ионов РЗЭ и многообразие их энергетических уровней в широком спектральном диапазоне от ИК до УФ обеспечивает их распространенное применение в самых различных практических областях. Материалы на основе РЗЭ используются в космической промышленности, лазерных технологиях, оптоэлектронике (светодиоды, жидкокристаллические дисплеи, волоконные усилители) [19, 20]. Особое место РЗЭ-содержащие материалы занимают в устройствах конверсии излучений УФ и ИК диапазонов, необходимых для стратегически важных областей науки и техники, включая оборонную промышленность (тепловизионные датчики, радары, навигационные системы) [21, 22], альтернативную энергетику (солнечные батареи нового поколения) [23-25], медицину (биоимиджинг, биосенсоры, фотодинамическая терапия) [26-28]. Нелинейные оптические процессы преобразования электромагнитного излучения с участием ионов РЗЭ имеют сложный, многостадийный характер и зависят от целого ряда факторов, включая выбор материала матрицы, ионов-активаторов и их концентраций. В следующих разделах на основе имеющихся литературных данных будут более подробно описаны основные механизмы конверсии УФ и ИК излучений, разновидности используемых материалов на основе РЗЭ, достигнутые успехи в оптимизации их свойств и актуальные на сегодняшний день проблемы повышения эффективности преобразования.

## 1.2 Физика процессов преобразования УФ и ИК излучений

### 1.2.1 Преобразование энергии с понижением частоты (*down-conversion*)

Преобразование энергии электромагнитного излучения с понижением частоты в зарубежной литературе получило название «*down-conversion*» [29]. В настоящее время наиболее изучены два процесса, обеспечивающие понижение спектральной частоты: фотолюминесценция и каскадная люминесценция (или мультифотонная эмиссия) [23, 30]. Эти процессы различны как по характеру излучения, так и по значению квантовой эффективности. В первом случае уменьшение энергии испускаемого кванта по сравнению с энергией поглощенного кванта обеспечивается за счет стоксового сдвига, сопровождающегося тепловыми потерями. Значение квантовой эффективности при этом не превышает единицы. Процесс каскадной люминесценции реализуется в две или более стадии, в результате чего на один фотон возбуждения генерируется два фотона излучения, что обеспечивает квантовый выход более единицы. Известны три различных модификации мультифотонной эмиссии: использование электронных состояний основной решетки; последовательная релаксация возбужденных состояний иона-активатора; передача энергии в донорно-акцепторной паре [31, 32].

*Down-конверсия* с участием состояний матрицы основана на генерации нескольких электронно-дырочных пар при поглощении кванта с энергией, кратной величине запрещенной зоны материала [33]. Излучательная рекомбинация электронно-дырочных пар происходит на энергетических уровнях иона-активатора с образованием двух или более квантов. Для реализации такого процесса запрещенная зона матрицы должна быть больше 3 эВ, чтобы обеспечивать прозрачность для видимого света. Следовательно, падающий квант должен обладать энергией не менее 6 эВ для создания как минимум двух электронно-дырочных пар [34]. На практике высокий квантовый выход (более 200 %) достигается при поглощении излучения с энергией 15 эВ и выше. Так, для оксида иттрия, допированного европием, зарегистрирована квантовая

эффективность 240 % при возбуждении 23 эВ [35]. Данный механизм конверсии целесообразен при необходимости преобразования глубокого УФ в видимый свет и требует монохроматического источника возбуждения, поэтому практическое применение такого процесса конверсии весьма ограничено.

Гораздо большее распространение на практике получила каскадная люминесценция с участием энергетических состояний ионов-активаторов [24, 31, 36]. Мультифотонная эмиссия может быть реализована в пределах отдельного люминесцентного центра при последовательной релаксации высокоэнергетичного возбужденного состояния через метастабильный промежуточный возбужденный уровень с испусканием двух фотонов (рисунок 1.3 (а)). Однако, конкурирующие переходы в УФ и ИК области спектра могут значительно снизить квантовую эффективность конверсии. Одним из наиболее эффективных люминофоров, работающих по данному механизму, был обнаружен  $\text{LaCl}_3:\text{Ho}^{3+}$ . Максимальное значение квантового выхода конверсии УФ излучения для этого материала составило 180 %, при этом только 1/6 испускаемых фотонов были зарегистрированы в области видимого света, в то время как более половины квантов излучения приходилось на ИК область [30].

На рисунке 1.3 (б-г) показаны механизмы *down-конверсии* с участием двух типов ионов-активаторов, формирующих донорно-акцепторные пары. Преобразование излучения в случае донорно-акцепторного взаимодействия осуществляется за счет процессов кросс-релаксации и резонансной передачи энергии между двумя ионами [37-39]. Кросс-релаксация происходит, когда возбужденный ион-донор передает часть своей энергии иону-акцептору в основном состоянии, в результате чего оба иона оказываются в некотором промежуточном возбужденном состоянии [40]. Последующий переход обоих ионов в основное состояние сопровождается испусканием двух квантов (рисунок 1.3 (б-г)). Более сложный механизм взаимодействия донора и акцептора включает в себя совокупность процессов кросс-релаксации и резонансной передачи энергии, что приводит к излучению двух фотонов ионом-акцептором на один квант, поглощенный ионом-донором (рисунок 1.3 (б)).

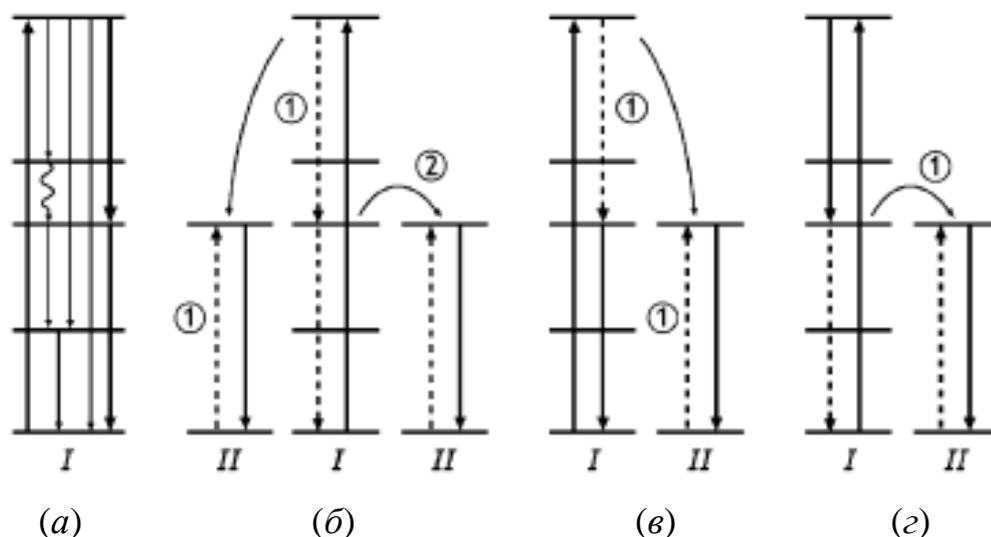


Рисунок 1.3 – Энергетические схемы, демонстрирующие различные механизмы преобразования излучения с понижением частоты при участии ионов-активаторов I и II. Цифрами 1 и 2 обозначены процессы кросс-релаксации и резонансной передачи энергии в донорно-акцепторной паре, соответственно [37]

### 1.2.2 Преобразование энергии с повышением частоты (*up-conversion*)

Преобразование излучения с повышением частоты, известное в зарубежной литературе как «*up-conversion*», в русскоязычных источниках получило название «антистоксова люминесценция» [41]. Основная идея реализации этого нелинейного оптического процесса состоит в последовательном поглощении ионом-активатором двух или более фотонов с дальнейшим испусканием одного кванта света с энергией, превышающей энергию возбуждения [42, 43]. На рисунке 1.4 схематично показаны основные механизмы *up-конверсии* с участием одного и двух ионов-активаторов в порядке уменьшения эффективности преобразования. Самый простой *up-конверсионный* процесс задействует только один тип иона-активатора и реализуется при последовательном каскадном поглощении ионом нескольких фотонов с переходом в высокое возбужденное состояние и последующей излучательной релаксацией (рисунок 1.4 (б)). Наиболее эффективный *up-конверсионный* процесс (*energy transfer up-conversion* – ETU) требует наличия ионной пары, в которой акцептор последовательно поглощает кванты энергии, полученные от донора, и переходит в высокое возбужденное

состояние с дальнейшим излучением фотона с более низкой длиной волны (рисунок 1.4 (а)). Схожий процесс «кооперативной *ир*-конверсии» заключается в одновременной передаче энергии иону-акцептору от двух или более близлежащих ионов-доноров (рисунок 1.4 (в)). Описанные процессы являются наиболее распространенными и характеризуются высокими значениями эффективности, поскольку в них задействованы реальные энергетические уровни ионов-активаторов.

В качестве второго класса *ир*-конверсионного преобразования выделяют процессы, реализующиеся с участием квази-виртуальных энергетических уровней: кооперативная люминесценция, генерация второй гармоники и двухфотонное поглощение (рисунок 1.4 (г-е)). Такие процессы характеризуются низкой эффективностью и требуют высокой мощности возбуждающего излучения, поэтому их практическое применение ограничено [44, 45].

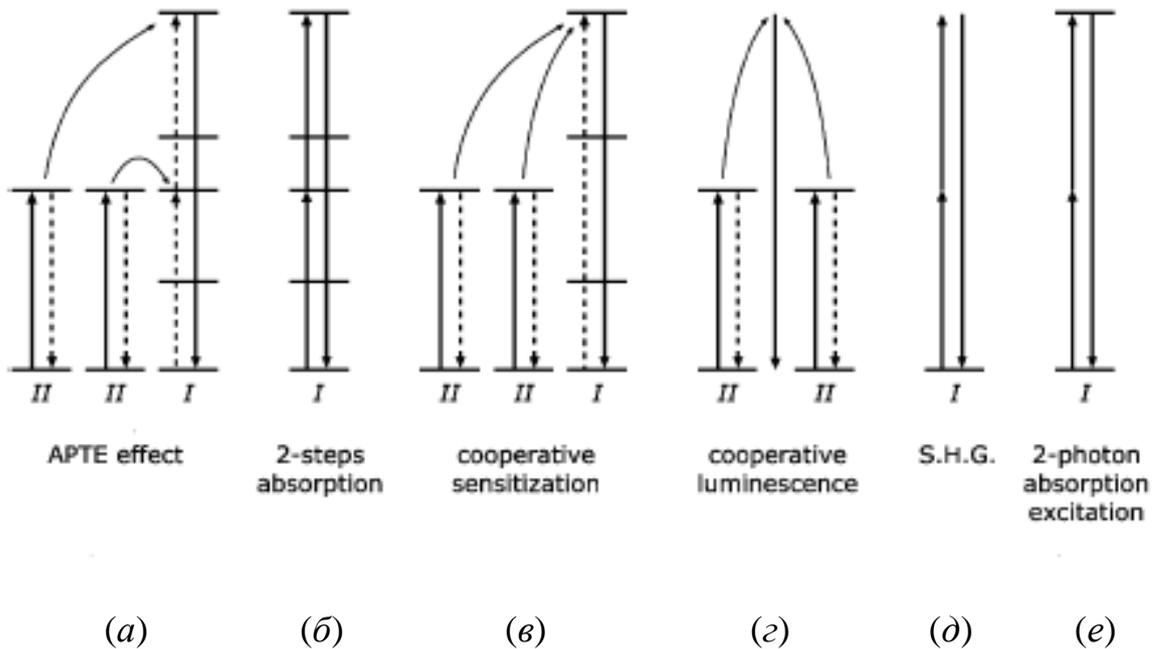


Рисунок 1.4 – Энергетические схемы, демонстрирующие различные *ир*-конверсионные процессы на основе донорно-акцепторного взаимодействия ионов-активаторов I и II [44]

### 1.3 Материалы для конверсии УФ и ИК излучений

Эффективность процессов передачи энергии в паре ионов в первую очередь определяется перекрытием спектральных областей излучения донора и поглощения акцептора [46, 47]. В идеальном случае разница между энергиями возбужденного и основного состояний донора и акцептора должна быть одинаковой. При этом условии скорость резонансной передачи энергии в донорно-акцепторной паре будет максимальной. При несоответствии энергетических положений возбужденных уровней донора и акцептора передача энергии в паре ионов в ряде случаев может осуществляться с участием колебаний решетки посредством испускания нескольких фононов. Такой процесс носит название «phonon-assisted transfer», и его вероятность  $W_{PAT}$  определяется выражением [48, 49]:

$$W_{PAT} = W_{PAT}(0)e^{-\beta\Delta E},$$

где  $\Delta E$  - энергетическая щель между уровнями донора и акцептора,  $W_{PAT}(0)$  и  $\beta$  - константы, зависящие от свойств матрицы и силы электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, чем меньше энергетический зазор между уровнями ионов и чем больше энергия фононов матрицы, тем более вероятен такой процесс передачи энергии в донорно-акцепторной паре.

Еще один фактор, влияющий на эффективность передачи энергии – расстояние между донором и акцептором, которое зависит от симметрии матрицы и концентрации ионов-активаторов. Функция зависимости скорости передачи энергии  $W_{ET}$  в донорно-акцепторной паре от расстояния между ионами  $R$  имеет вид [50, 51]:

$$W_{ET} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R_0}{R} \right)^n,$$

где  $\tau$  - время жизни возбужденного состояния донора,  $R_0$  - расстояние между ионами, при котором вероятность передачи энергии составляет 50 %,  $n$  – показатель мультипольности взаимодействия, равный 6, 8, 10 для случаев диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадрупольно-квадрупольного

взаимодействий, соответственно. С увеличением концентраций ионов-активаторов донорно-акцепторное расстояние уменьшается, что приводит к росту эффективности передачи энергии в ионной паре. Однако, рост концентрации ионов имеет и противоположный эффект, связанный с явлением концентрационного тушения [52, 53]. При большом количестве близлежащих оптически активных центров возможна многоступенчатая кросс-релаксационная миграция возбуждения между ионами одного типа с последующей передачей на нелюминесцирующие центры и их безызлучательной релаксацией. В этой связи одно из условий эффективной передачи энергии между ионами является поиск их оптимальных концентраций, достаточных для реализации донорно-акцепторного взаимодействия и не вызывающих эффект концентрационного тушения.

Исходя из вышеизложенного, эффективность процессов *down-* и *up-конверсии* определяется целым рядом факторов, включая правильный выбор матрицы, ионов-активаторов и их концентраций. Данный раздел посвящен анализу имеющихся в литературе сведений о спектрально-люминесцентных свойствах наиболее распространенных материалов, используемых для конверсии УФ и ИК излучений.

### 1.3.1 Матрицы конверсионных люминофоров

Одним из первоочередных требований к матрице конверсионных материалов является ее оптическая прозрачность для  $4f-4f$  переходов в ионах РЗЭ. В этой связи в качестве материалов матрицы как правило используются диэлектрики с шириной запрещенной зоны более 5 эВ. Оптические свойства ионов-активаторов РЗЭ (в частности, квантовый выход люминесценции) в значительной степени определяются их локальным атомным окружением в матрице. Низкая симметрия решетки матрицы обуславливает большую силу кристаллического поля в локальном окружении иона-активатора, что в свою очередь частично снимает запрет на переходы внутри  $4f$ -оболочки. Например, эффективность *up-конверсии* в паре  $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$  в матрице  $\text{NaYF}_4$  с гексагональной кристаллической структурой на порядок превышает эффективность

преобразования в материале с более симметричной кубической фазой матрицы [54]. Среди ионов РЗЭ активатор  $\text{Eu}^{3+}$ , используемый в конверсионных материалах с люминесценцией в красной области спектра, является наиболее чувствительным к локальному окружению в матрице. Запрет по четности на электрический дипольный переход  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  частично снимается, если ион занимает в решетке позицию без центра инверсии. В высокосимметричных матрицах доминирует излучение, обусловленное разрешенным магнитным дипольным переходом  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , нечувствительным к локальной симметрии активатора [55].

Снижение эффективности конверсии в РЗЭ-содержащих материалах зачастую обусловлено эффектом мультифононной релаксации – одновременным излучением нескольких фононов при переходе электрона с возбужденного состояния на низлежащий энергетический уровень. Вероятность данного процесса экспоненциально уменьшается с числом фононов, требуемых для преодоления энергетического зазора между двумя соседними уровнями. Таким образом, чем меньше энергия фононов в матрице, тем менее вероятен эффект мультифононной релаксации, а центр свечения будет обладать большим временем жизни и большей квантовой эффективностью свечения. В таблице 1.1 приведены значения максимальной энергии фононов для основных неорганических материалов [4]. Большое количество работ посвящено исследованию конверсионных свойств фторидных матриц, легированных ионами РЗЭ [56-58]. Низкие частоты колебаний решетки обеспечивают длительные времена жизни возбужденных состояний ионов-активаторов и относительно высокую эффективность *down*- и *up*-конверсии. Особое место занимают гибридные галидные перовскиты, которые нашли широкое применение в солнечной энергетике [59, 60]. Несмотря на перечисленные выше преимущества, практическое использование галидных материалов ограничено из-за их низкой эксплуатационной стабильности, обусловленной термической и фотохимической деградацией. В этой связи все больше исследований посвящается оксидным материалам, обладающим высокой химической и термической стабильностью. Однако, большая энергия фононов в

Таблица 1.1 – Максимальные значения энергий  $\hbar\omega$  оптических фононов для основных неорганических материалов на основе РЗЭ [4]

Материал	$\hbar\omega$ , мэВ
Бораты	174
Фосфаты	136
Силикаты	124
Теллуриды	74
Оксиды	74
Фториды	62
Халькогениды	37
Бромиды	25

оксидных матрицах требует поиска новых способов повышения эффективности конверсии, что является одним из интенсивно развивающихся направлений исследований в настоящее время.

Среди оксидов РЗЭ, используемых в качестве матрицы конверсионных материалов, оксид гадолиния представляет особый интерес, вызванный отличительными магнитными свойствами. Благодаря наличию семи неспаренных электронов на  $4f$ -валентной оболочке иона  $Gd^{3+}$ , оксид гадолиния демонстрирует сильное парамагнитное поведение, что обуславливает его применение в биомедицинских областях. Одним из активно развивающихся направлений в настоящее время является исследование конверсионных свойств  $Gd_2O_3$ , легированного ионами РЗЭ, для магниторезонансной томографии, компьютерной томографии и люминесцентной диагностики [61, 62].

Одним из способов повышения эффективности преобразования энергии является контроль примесного состава и степени дефектности матрицы конверсионного материала. Примесные ионы, вводимые в матрицу на этапе синтеза, зачастую проявляют себя в качестве центров тушения. Особое внимание необходимо уделять контролю содержания  $OH^-$  - групп, поскольку они обладают

большими колебательными частотами ( $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ ) и существенно увеличивают вероятность безызлучательной релаксации возбуждения. Собственные дефекты основной решетки (вакансии, междоузлия) могут проявлять себя как активные оптические центры подобно примесным ионам. Кроме того, они могут находиться в различных зарядовых состояниях и занимать различные позиции в кристаллической решетке, поэтому их роль в конверсионном преобразовании может быть двойной. Как правило, собственные дефекты матрицы выступают в роли электронных или дырочных центров захвата (ловушки) и создают дополнительные каналы для безызлучательной релаксации возбуждения. Локализация эффективных носителей заряда на ловушках приводит к снижению эффективности передачи энергии в донорно-акцепторных паре и, соответственно, к уменьшению общего квантового выхода конверсии. С другой стороны, собственные дефекты матрицы могут выступать в роли центров люминесценции. В работе [63] было показано, что широкие интенсивные полосы свечения в голубой и зеленой областях спектра в  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  обусловлены рекомбинацией электронов на кислородно-дефицитных центрах с различными зарядовыми состояниями. Таким образом, влияние дефектности матрицы на конверсионные характеристики материалов носит неоднозначный характер. В этой связи исследование природы дефектов и их участия в конверсионных механизмах РЗЭ-содержащих материалов представляет важную задачу и позволит определить новые пути повышения эффективности преобразования энергии.

### **1.3.2 Спектрально-люминесцентные характеристики донорно-акцепторных пар РЗЭ в конденсированных средах**

Выбор ионов-активаторов и их концентраций определяет спектральный состав и эффективность *down-конверсионной* и *up-конверсионной* люминесценции. Среди первых материалов для преобразования энергии с понижением частоты были исследованы фториды и фосфаты, легированные ионами  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  [64-68]. Энергетическая структура этих ионов обеспечивает возможность каскадной люминесценции с излучением квантов света в синей, красной и

зеленой спектральных областях. Основная проблема заключается в том, что наибольший выход люминесценции приходится на область ближнего УФ, которой соответствует излучение первого кванта при релаксации высокого возбужденного состояния на метастабильный энергетический уровень [69]. Эта особенность, характерная для всех каскадно-излучающих ионов, существенно ограничивает квантовую эффективность конверсии в видимой области спектра. В качестве решения проблемы было предложено использовать пары ионов, между которыми возможна передача энергии [70]. Ион  $Gd^{3+}$  представляется подходящим для роли донора, поскольку энергия его УФ излучения, соответствующего полосе 312 нм и переходу  ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ , может быть передана с большой эффективностью другим РЗЭ ионам с их последующей видимой люминесценцией [71, 72]. В качестве ионов-акцепторов наибольший квантовый выход люминесценции продемонстрировали ионы  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  [72-74]. Использование донорно-акцепторного взаимодействия в парах  $Gd^{3+}-Er^{3+}$ ,  $Gd^{3+}-Tb^{3+}$  и  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  обеспечивает *down-конверсию* УФ излучения в зеленую и красную область спектра. Для ряда материалов ( $LiGdF_4:Eu$ ,  $Y_2O_3:Gd$ ,  $Eu$ ) значение квантовой эффективности конверсии достигает 190 % [70, 75].

Конверсия излучений на основе взаимодействия ионов РЗЭ осуществляется за счет электронных внутриконтинуальных  $4f-4f$  переходов, которые являются запрещенными правилом Лапорта и, соответственно, имеют низкую силу осциллятора [76]. Это накладывает существенное ограничение на общую эффективность процесса преобразования энергии. Для решения данной проблемы было предложено введение в матрицу дополнительного иона, выполняющего роль сенситизатора [77]. Основная идея состоит в поглощении УФ излучения ионом-сенситизатором, который впоследствии передает часть возбуждения иону-донору и излучает квант видимого света. Ион-донор в свою очередь ответственен за передачу энергии акцептору с его дальнейшей видимой люминесценцией. Для сенситизации конверсии в паре  $Gd^{3+}-Eu^{3+}$  авторы работ [64, 78] использовали ионы  $Pr^{3+}$  и  $Tm^{3+}$ . Вместе с тем реализация эффективного обмена энергией в данной связке ионов накладывает ограничения на концентрацию

сенсibilизатора. При некоторых критических значениях концентрации  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  был обнаружен резкий рост вероятности обратной передачи энергии от донора к сенсibilизатору, что приводило к снижению эффективности конверсии. Для пары  $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  подходящее применение в качестве сенсibilизатора нашел ион  $\text{Er}^{3+}$  благодаря возможности кросс-релаксационной передачи энергии иону-донору  $\text{Gd}^{3+}$ , который в свою очередь передает возбуждение акцептору  $\text{Tb}^{3+}$ , обеспечивающему люминесценцию в зеленой области спектра [66]. Большое значение сечения поглощения для перехода  $4f-4f$  в сенсibilизаторе  $\text{Er}^{3+}$  обеспечивает относительно высокую общую квантовую эффективность конверсии (более 110 %) в материалах с ионной связкой  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$ . В качестве сенсibilизаторов *down-конверсии* большое распространение получили также ион  $\text{Ce}^{3+}$  и двухвалентный ион  $\text{Eu}^{2+}$  благодаря наличию широких полос в спектрах поглощения, обусловленных межконфигурационными  $4f-5d$  переходами с большими значениями силы осциллятора [79-81]. Ион  $\text{Ce}^{3+}$  обычно используется в качестве дополнительного активатора для пары  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  по механизму, аналогичному описанному выше для случая сенсibilизации трехвалентными ионами РЗЭ. Двухвалентный  $\text{Eu}^{2+}$  находит применение в роли донора для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  благодаря возможности многостадийной передачи УФ излучения одновременно к двум активаторам, что обеспечивает высокие значения эффективности конверсии.

Основным требованием к ионам, обеспечивающим преобразование энергии с повышением частоты, является наличие метастабильного возбужденного состояния в ИК-области с длительным временем жизни. При условии одинакового энергетического зазора между тремя и более электронными уровнями иона-активатора возможен процесс многоступенчатого поглощения фотонов одинаковой частоты. Дальнейшая релаксация высокоэнергетического возбужденного состояния обеспечивает люминесценцию в видимой области спектра. Энергетическая структура ионов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  наилучшим образом удовлетворяет указанным требованиям, благодаря чему данные активаторы получили широкое распространение в *up-конверсионных*

материалах [82]. Наибольшее число работ посвящено исследованию *up-конверсионных* свойств  $\text{Er}^{3+}$ , поскольку данный ион обладает большим количеством энергетических уровней, которые могут быть задействованы для преобразования энергии [83-86]. При последовательном поглощении двух, трех и четырех фотонов с длиной волны 1500 нм возможны переходы иона  $\text{Er}^{3+}$  в возбужденные состояния  ${}^4I_{13/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4H_{9/2}$ , соответственно (рисунок 1.5). Излучательная релаксация возбуждений обеспечивает люминесценцию в зеленой и красной областях спектра. Аналогичный механизм *up-конверсии* реализуется в ионах  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  при поглощении квантов с длиной волны 1000, 1170 и 1800 нм и излучении в голубой и красной областях спектра [70, 71].

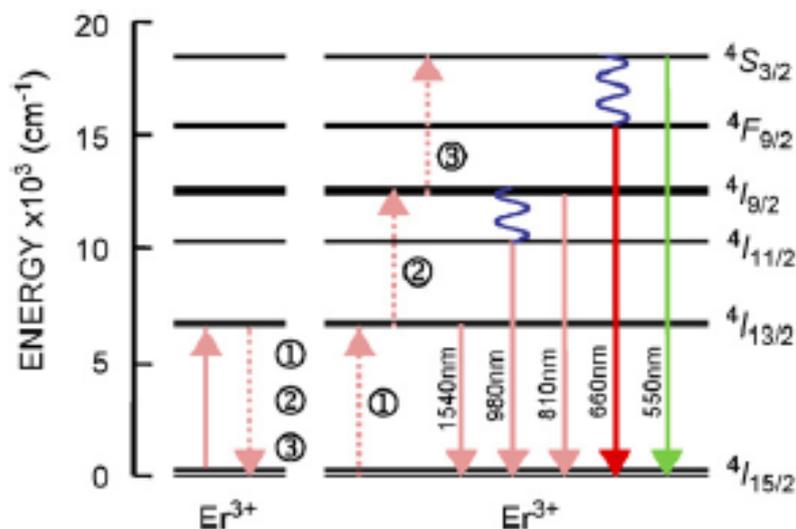


Рисунок 1.5 – Схема процесса трехстадийного *up-конверсионного* преобразования ИК-излучения в видимую область для иона  $\text{Er}^{3+}$  [84]

Как и в случае *down-конверсионного* преобразования, серьезным фактором, ограничивающим эффективность *up-конверсии*, являются низкие сечения поглощения ионов РЗЭ для запрещенных  $4f-4f$  переходов [76]. В качестве универсального подхода для повышения эффективности поглощения в матрицу материала вводят дополнительный ион, выполняющий роль сенсibilизатора. Основное требование, учитываемое при выборе конкретного иона, - наличие метастабильного уровня, имеющего одинаковое энергетическое положение с возбужденным состоянием активатора. Наиболее известной парой является связка ионов  $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ , в которой ионы  $\text{Yb}^{3+}$  благодаря большому значению сечения

поглощения  $1.2 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> на длине волны 980 нм используются в качестве сенсibilизатора [87-92]. Двухстадийная передача энергии  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  обеспечивает переход активатора  $\text{Er}^{3+}$  в высокое возбужденное состояние  $^4\text{F}_{7/2}$  с последующей безызлучательной релаксацией на низлежащие уровни  $^4\text{S}_{3/2}$  и  $^4\text{F}_{9/2}$  и характерной зеленой и красной люминесценцией при 520, 540 и 650 нм (рисунок 1.6).

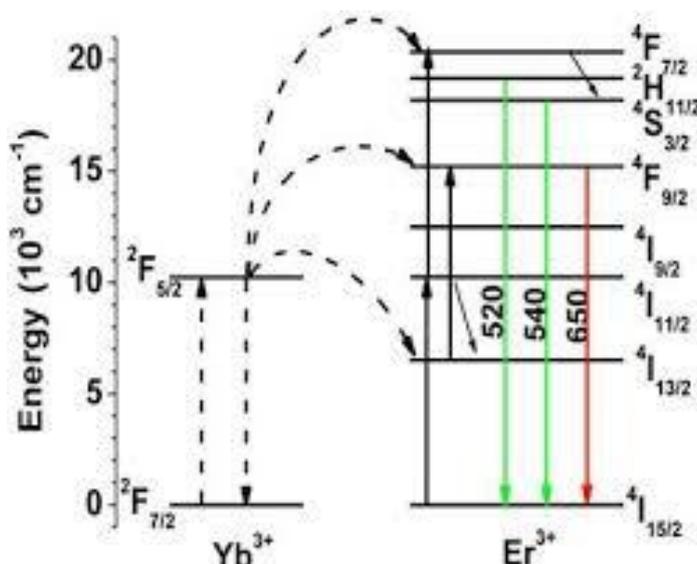


Рисунок 1.6 – Энергетическая диаграмма, демонстрирующая механизм сенсibilизации *up-конверсионной* люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  [92]

Основной недостаток сенсibilизации ионами РЗЭ заключается в линейчатом характере их спектров поглощения, что ограничивает спектральный состав ИК-излучения, возможного для преобразования. Гораздо более широкий диапазон длин волн поглощения могут обеспечить ионы переходных металлов за счет разрешенных переходов в пределах *d*-оболочки. Главное требование, предъявляемое к таким ионам, - наибольшее спектральное перекрытие полос люминесценции и поглощения сенсibilизатора и активатора, соответственно. В работах [93, 94] было продемонстрировано использование ионов  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  для повышения эффективности *up-конверсии* в оптических центрах  $\text{Er}^{3+}$ .

Спектральные характеристики и эффективность конверсионных материалов в значительной степени определяются выбором концентраций ионов-активаторов.

С одной стороны, рост концентраций ионов обеспечивает увеличение скорости передачи энергии в донорно-акцепторной паре и, соответственно, общей эффективности конверсии. С другой стороны, при некотором критическом значении концентрации резко возрастает вероятность кросс-релаксационной миграции возбуждения между центрами одного типа с последующей безызлучательной потерей поглощенной энергии на центрах тушения. Эффект «концентрационного тушения» ограничивает значения концентраций ионов РЗЭ, которые обычно составляют не более 1-2 %. Вместе с тем для некоторых ионов, выполняющих роль сенсibilизаторов, допустимо увеличение концентраций на один порядок. Например, ион  $\text{Yb}^{3+}$ , широко используемый для сенсibilизации *ир-конверсионного* преобразования, имеет очень простую энергетическую структуру уровней, благодаря чему оказывается в меньшей степени подверженным кросс-релаксационной потере возбуждения. В ряде работ, посвященных исследованию *ир-конверсионных* свойств РЗЭ-содержащих материалов, концентрация ионов  $\text{Yb}^{3+}$  составляла до 60 %.

Эффект «концентрационного тушения» может быть частично нивелирован благодаря уменьшению числа структурных нарушений и примесей в матрице, формирующих центры безызлучательной релаксации. Выбор материала матрицы, имеет важное значение для получения эффективных конверсионных люминофоров. Основные требования к типу кристаллической структуры, фононному спектру, размерности и степени дефектности основной решетки более подробно описаны в следующем подразделе.

Литературные данные, представленные в разделах 1.3.1 и 1.3.2, обобщены в таблице 1.2, которая содержит сведения об элементном составе и спектральном диапазоне преобразования энергии в основных материалах для *down-* и *ир-конверсии*, наиболее детально исследованных в настоящее время.

Таблица 1.2 – Конверсионные материалы на основе РЗЭ для преобразования  
УФ и ИК излучений в видимый свет

<i>Down-конверсия</i>			
Материал	Возбуждение (нм)	Люминесценция (нм)	Источник
GdF <sub>3</sub> :Pr, Eu	160	400-700	[64]
LiGdF <sub>4</sub> Eu	195	593-636	[53]
BaF <sub>2</sub> :Gd <sup>+</sup> , Eu	202	570-640	[72]
LiFdF <sub>4</sub> :Er, Tb	145	522-550	[66]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Tb	250	450-600	[56]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er	380	520-620	[57]
Фосфатные стекла: Tb, Eu	378	600-650	[72]
<i>Up-конверсия</i>			
Материал	Возбуждение (нм)	Люминесценция (нм)	Источник
YF <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	1490	410-800	[44]
SrCl <sub>2</sub> :Tm <sup>3+</sup>	1064	700-715	[23]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	980	550-670	[74]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S:Yb <sup>3+</sup> , Tm <sup>3+</sup>	980	490-700	[23]
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup>	980	555-670	[90]
NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup>	980	410-655	[83]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Er <sup>3+</sup>	975, 1540	550-660	[69]
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Eu <sup>3+</sup>	980	520-660	[6]

### 1.3.3 Эффекты пониженной размерности в конверсионных процессах

При переходе в нанометровый диапазон оптические свойства вещества претерпевают существенные изменения по сравнению со свойствами объемного аналога в результате квантово-размерного эффекта. Увеличение соотношения поверхность/объем приводит к модификации электронной структуры материала и изменению плотности электронных и фононных состояний. При уменьшении

размера частиц край фундаментального поглощения сдвигается в высокоэнергетичную область, обуславливая увеличение величины запрещенной зоны. Различия в координационном окружении атомов в объеме и на поверхности наночастиц обуславливают различную структуру их энергетических уровней. Высокая плотность поверхностных дефектов в наночастицах приводит к появлению дополнительных электронных состояний, локализованных в области прозрачности матрицы. Поверхностные дефекты, как правило, выполняют роль центров захвата свободных носителей заряда и являются эффективными тушителями люминесценции. Чем меньше размер наночастиц, тем более вероятен процесс передачи энергии возбуждения ионов-активаторов к поверхностным центрам тушения с их последующей безызлучательной релаксацией. Кроме того, неполное координационное окружение ионов-активаторов, локализованных на поверхности наночастиц, способствует уменьшению силы кристаллического поля и снижению силы осциллятора для  $4f-4f$  переходов. Уменьшение эффективности конверсии в наночастицах по сравнению с их объемными аналогами было обнаружено для ряда РЗЭ-содержащих материалов [95, 96].

С уменьшением размера наночастиц в значительной степени меняются колебательные свойства материала, определяющие силу электрон-фононного взаимодействия. Атомы, расположенные на поверхности наночастиц, вследствие неполного координационного окружения, как правило, имеют большую частоту колебаний по сравнению с атомами в объеме материала. Так называемые «поверхностные фононы» ответственны за увеличение силы электрон-фононного взаимодействия в наночастицах по сравнению с объемными аналогами. Данная особенность приводит к уменьшению времен жизни возбужденных состояний ионов-активаторов и росту вероятности их безызлучательных релаксаций, что вызывает уменьшение общей эффективности конверсии.

Наряду с отрицательными факторами влияния квантово-размерного эффекта на люминесцентные свойства конверсионных материалов имеются данные о его противоположных проявлениях. В ряде работ было показано, что

путем уменьшения размера наночастиц можно управлять спектральным составом излучения и тем самым настраивать необходимую длину волны и интенсивность люминесценции. В низкоразмерных материалах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  было обнаружено, что при уменьшении размера наночастиц наряду с уменьшением эффективности передачи энергии в донорно-акцепторной паре наблюдается существенное увеличение квантового выхода *ир-конверсионной* люминесценции в красной области спектра (рисунок 1.7). Увеличение числа поверхностных дефектных состояний и электрон-фононного взаимодействия приводит к росту вероятности безызлучательной релаксации возбуждения с уровня  $^2\text{H}_{11/2}$ , ответственного за зеленую люминесценцию, на уровень  $^4\text{F}_{9/2}$ , с которого осуществляется излучательный переход в красной области спектра [97].

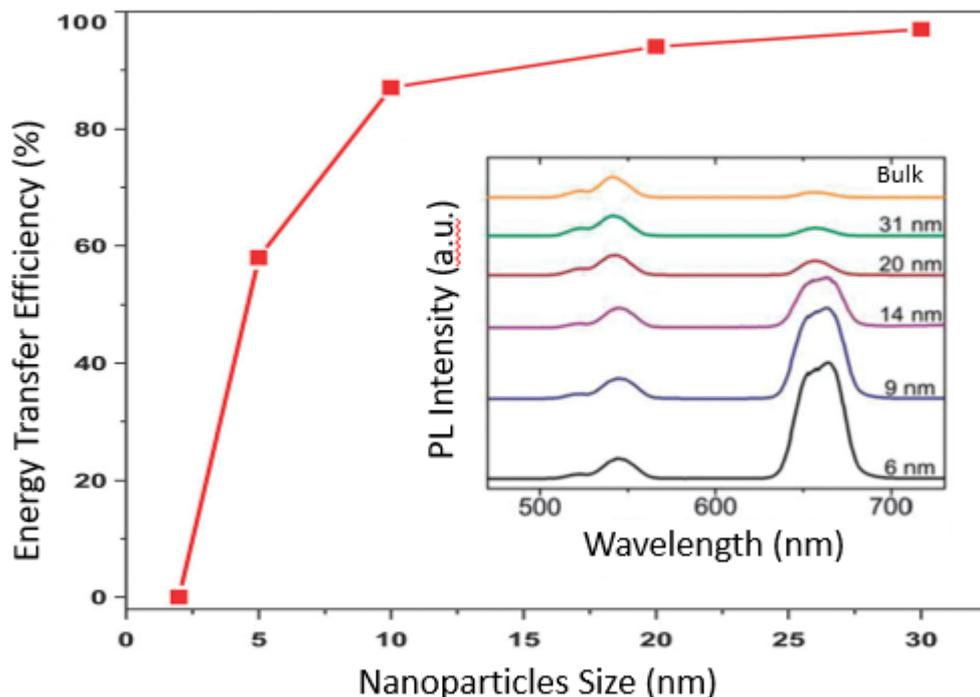


Рисунок 1.7 – Зависимость эффективности передачи энергии в паре  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  от размера наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Вставка: влияние размера наночастиц на спектральный состав и интенсивность *ир-конверсионной* люминесценции [97]

Квантово-размерный эффект оказывает сложное и неоднозначное влияние на оптические свойства наночастиц, что создает дополнительные сложности для использования низкоразмерных материалов применительно к задачам конверсии

излучения. В этой связи поиск новых матриц и активаторов, изучение и модификация их оптических свойств и определение путей повышения эффективности конверсии в наноматериалах является одной из первоочередных исследовательских задач в области оптоэлектроники на данный момент.

#### 1.4 Постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что низкоразмерные оксидные материалы на основе РЗЭ представляют собой перспективный класс материалов для конверсии УФ и ИК излучений в видимый свет. Одним из активно развивающихся направлений в настоящее время является исследование конверсионных свойств оксида гадолиния благодаря его оптической прозрачности в УФ диапазоне, низкой энергии фононов и возможности легирования ионами РЗЭ в больших концентрациях. Многообразие энергетических уровней ионов РЗЭ в спектральном диапазоне от УФ до ИК области предоставляет возможность для реализации *down*- и *up*-конверсионных процессов. Различные комбинации ионов, выполняющих роль доноров и акцепторов, позволяют управлять люминесцентными свойствами материала и настраивать спектральный диапазон преобразования для конкретных практических задач. Среди ионов РЗЭ ион  $\text{Er}^{3+}$  занимает особое место благодаря наличию метастабильных возбужденных состояний в УФ области и интенсивной, долгоживущей люминесценции в видимой области спектра. Однако, главной проблемой использования РЗЭ-содержащих преобразователей является низкая эффективность конверсии, обусловленная целым рядом факторов (низкие силы осциллятора запрещенных  $4f-4f$  переходов в ионах РЗЭ, эффект концентрационного тушения, наличие в структуре матрицы неконтролируемых примесей и дефектов, поверхностные центры тушения в наночастицах и т.д.).

Несмотря на определенные успехи в оптимизации и улучшении люминесцентных свойств оксидных материалов на основе РЗЭ (введение ионов-сенситизаторов, совершенствование технологий синтеза особо чистых матриц), резерв для повышения эффективности конверсии до сих пор остается до конца не

исчерпанным. Фундаментальная научная проблема заключается в отсутствии детальной и достоверной информации о дефектной структуре, электронных состояниях, закономерностях переноса энергии в оксидных системах на основе РЗЭ, что определяет, в конечном счете, возможности и перспективы реального практического применения материалов данного типа. В этой связи сформулированы следующие задачи диссертационной работы:

1. Получение информации об атомной структуре, дефектности и энергетическом строении (параметры зонной структуры, колебательные состояния) матрицы  $Gd_2O_3$  и активированных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ , синтезированных методами химического соосаждения.

2. Исследование спектрально-люминесцентных свойств ионов-активаторов  $Er^{3+}$  в зависимости от степени континуально-дискретного разупорядочения и типа кристаллической структуры наночастиц  $Gd_2O_3$ .

3. Изучение закономерностей и механизмов преобразования и транспорта энергии в наночастицах  $Gd_2O_3$  с участием оптически активных дефектов и возбужденных состояний.

4. Установление факторов, определяющих квантовую эффективность процессов конверсии УФ излучения в широком диапазоне температур и концентраций ионов-активаторов  $Er^{3+}$ .

5. Разработка рекомендаций к фазовому составу, дефектности матрицы, и концентрации ионов-активаторов, обеспечивающих повышение эффективности преобразования энергии в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  применительно к задаче создания новых систем конверсии УФ излучения.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Синтез наноструктурного оксида гадолиния

Согласно диаграмме фазовых переходов (рисунок 2.1), оксиды РЗЭ характеризуются тремя структурными типами в области температур до 2000°C: гексагональный (А), моноклинный (В) и кубический (С) [98]. Для оксида гадолиния наиболее характерна низкотемпературная кубическая модификация и высокотемпературная моноклинная структура. Методы синтеза различных полиморфов  $Gd_2O_3$  существенно отличаются и требуют особых технологических подходов. Образцы наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$  синтезированы на кафедре РМиН, ФТИ, УрФУ в научной группе Рычкова В.Н - Машковцева М. А.

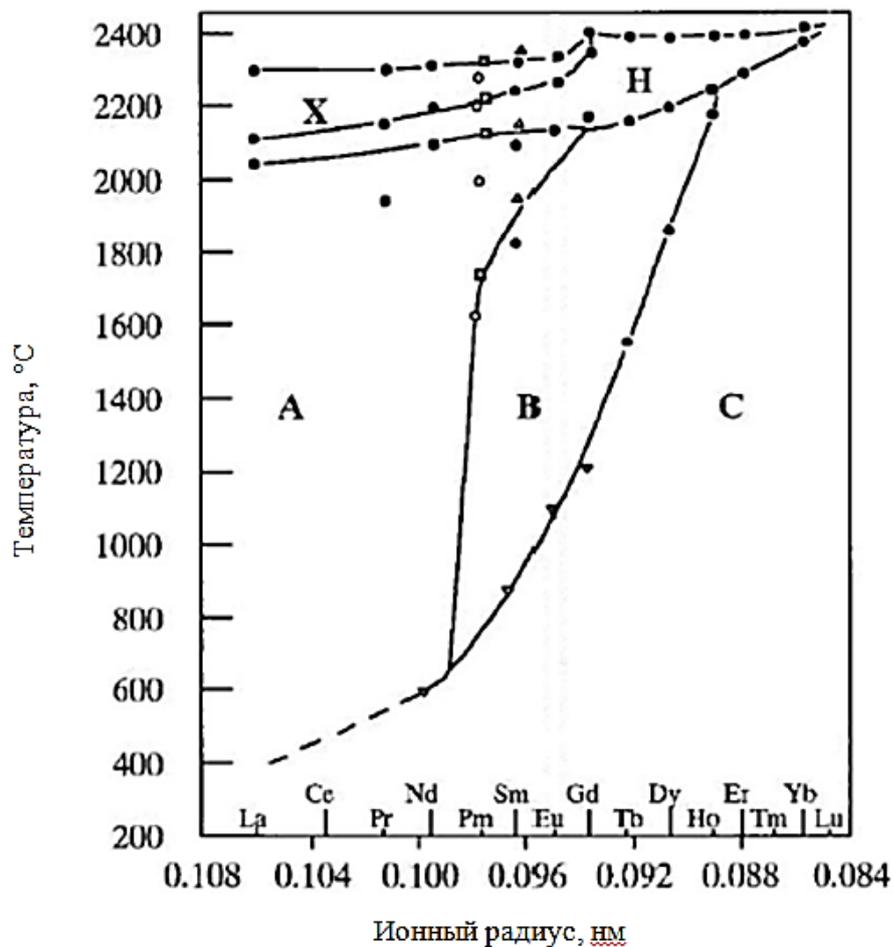


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма оксидов РЗЭ [98]

### 2.1.1 Наночастицы В-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (моноклинная симметрия)

Наибольшее распространение для синтеза низкоразмерных разупорядоченных оксидов РЗЭ с моноклинной кристаллической структурой приобрели методы сжигания, основанные на термообработке смесей исходных компонентов, взятых в легко разлагаемой форме, и «горючего», в качестве которого обычно используют такие органические соединения, как глицин, мочевины и др. В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить оксидные материалы в мелкодисперсном состоянии [99]. Частным случаем метода сжигания является метод Печини. В методе Печини исходными веществами для синтеза оксида служат водные растворы нитратов металлов, в которые добавляют органическое вещество, которое образует комплексные соединения с металлами и вступает в окислительно-восстановительную реакцию с нитрат-ионами в качестве восстановителя. Полученный раствор упаривают до состояния плава, при дальнейшем нагреве инициируется самораспространяющаяся окислительно-восстановительная реакция между компонентами плава, в процессе которой происходит формирование частиц оксида.

Основной трудностью при синтезе низкоразмерных разупорядоченных оксидов РЗЭ высокотемпературной модификации методом Печини является высокая неоднородность продукта, в том числе присутствие в синтезированных образцах примеси низкотемпературных фаз оксидов РЗЭ. Выбор оптимальных условий синтеза с точки зрения получения высокотемпературной модификации оксида гадолиния с минимальным содержанием примеси кубической (низкотемпературной) модификации включал в себя варьирование температуры синтеза, содержания органического реагента и варьирование источников нагрева. Было установлено, что наилучшая фазовая чистота полученного материала достигается при использовании глицина в качестве органического топлива при стехиометрическом соотношении окислительных и восстановительных

компонентов в плаве и муфельной печи в качестве источника для инициации реакции. Раствор нитрата гадолиния, полученный растворением навески порошка  $Gd_2O_3$  в азотной кислоте, смешивали с глицином и подвергали упариванию до получения плава нитрата гадолиния и органического прекурсора. Реакционную смесь помещали в тигель и инициировали самораспространяющуюся окислительно-восстановительную реакцию. Для стабилизации процесса горения дополнительно использовался нитрат аммония. Мольные соотношения реагентов рассчитывались по реакциям (2.1-2.3):



После протекания реакции, образец оксида гадолиния подвергали дополнительной термической обработке при  $600^\circ C$  для удаления сорбированных газов и разложения непрореагировавших соединений.

### 2.1.2 Наночастицы C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кубическая симметрия)

Для синтеза наноструктурного оксида гадолиния с кубической симметрией кристаллической решетки был выбран метод, включающий получение в качестве промежуточного продукта слоистых редкоземельных гидроксидов (СРГ). СРГ - относительно новый класс анионных неорганических многослойных материалов с общей формулой  $Me_2(OH)_{6-m}[An]_{m/n} \cdot xH_2O$ , где: Me – катион РЗЭ(III), An – анион(I-II),  $1 \leq m \leq 2$  [100, 101]. СРГ являются структурным аналогом слоистых двойных гидроксидов и представляют собой составленные параллельно друг другу двумерные «бесконечные» слои положительно заряженных гидроксокомплексов металлов, которые разделены межслойным пространством, содержащим компенсирующие положительный заряд анионы и молекулы кристаллизационной воды. Основным преимуществом данного класса веществ является сохранение слоистой структуры вплоть до температуры обжига  $500^\circ C$ ,

причем термическое разложение слоистых гидроксидов приводит к формированию разупорядоченных наноразмерных оксидов РЗЭ. Среди методов синтеза СРГ наибольшее применение нашли гидротермальная обработка смеси водных растворов солей редкоземельных элементов (III) с растворами щелочей или аммония [102] и гомогенное осаждение с образованием осадителя в ходе реакции разложения [103]. На рисунке 2.2 представлена схема синтеза наночастиц оксида гадолиния с кубической структурой.



Рисунок 2.2 – Схема синтеза наночастиц оксида гадолиния с использованием гидротермальной обработки [104]

На первой стадии навеску порошка оксида гадолиния с чистотой не менее 99.9% растворяют в азотной кислоте. К полученному раствору нитрата гадолиния по каплям добавляют водный раствор аммиака, поддерживая постоянное значение рН на уровне 9. В ходе осаждения происходит формирование осадка гидроксонитрата гадолиния по реакции:



Образующуюся коллоидную суспензию гидроксонитрата гадолиния помещают в автоклав и выдерживают при температуре 140 °С в течение 24 часов. После гидротермальной обработки твердую фазу отделяют центрифугированием и подвергают сушке при температуре 120 °С в течение 4 часов. Дальнейшее разложение гидроксонитрата гадолиния с образованием наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  проводят при температуре 600 °С в течение 3 часов.

Синтез наночастиц  $Gd_2O_3$ , активированных ионами  $Er^{3+}$  проводился по аналогичной методике с использованием растворов нитратов  $Gd(NO_3)_3$  и  $Er(NO_3)_3$ , смешанных в необходимых пропорциях. Перечень синтезированных образцов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Перечень синтезированных образцов низкотемпературной модификации наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$

Номер образца	Содержание РЗЭ в образце, % мольный	
	Gd	Er
1	100	0
2	99,75	0,25
3	99,5	0,5
4	99	1
5	98	2
6	96	4
7	92	8

## 2.2 Методы аттестации образцов

Дифракционный анализ фазового состава, расчет параметров решетки и областей когерентного рассеяния синтезированных образцов выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра XPert Pro MPD с  $CuK\alpha$ -излучением, твердотельным детектором Pixel, фильтрацией вторичного  $\beta$ -излучения и полноценным анализом Ритвельда с использованием программного обеспечения XPert High-Score Plus.

Спектроскопия комбинационного рассеяния использовалась в качестве дополнительного метода аттестации фазового состава полученных образцов. Экспериментальные данные были получены с помощью спектрометра LabRam HR Evolution Horiba, оснащенного дифракционной решеткой 1800 штр/мм, при возбуждении He-Ne лазером (632,8 нм) и спектральном разрешении  $1\text{ см}^{-1}$ .

Сканирующая электронная микроскопия использована для исследования морфологии наночастиц и оценки их среднего размера. Изображения получены с использованием микроскопа Carl Zeiss AURIGA™ CrossBeam, оснащенный катодом Шоттки в качестве источника электронов и работающем в режиме автоэлектронной эмиссии с ускоряющим напряжением 5 кВ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для экспериментального исследования электронной структуры наночастиц  $Gd_2O_3$ . Спектры электронных состояний получены к.ф.-м.н. Д.А.Зацепиным на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Thermo Scientific™ K-Alpha+™. Возбуждение спектров осуществлялось рентгеновским Al K $\alpha$  монохроматическим излучением при давлении в камере не хуже  $5 \times 10^{-6}$  Па. Диаметр пятна рентгеновского излучения на образце составлял 300 мкм. Измерения проводились с шагом развертки 0,28 эВ и энергией пропускания анализатора 200 эВ в режиме быстрого обзорного сканирования и 50 эВ в режиме записи спектров.

Моделирование электронной структуры выполнено методом теории функционала плотности (DFT) с использованием псевдопотенциального кода SIESTA [105], обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Бурка-Эрнзерхофа [106] и обменно-корреляционного потенциала, учитывающего дипольную коррекцию [107]. Все атомные позиции, постоянные решетки, а также силы и суммарные энергии были оптимизированы. Для моделирования структуры идеальной и кислородно-дефицитной объемной кубической фазы использована сверхъчейка из 40 атомов, а для расчета поверхности – слой этой же сверхъчейки, вытянутый вдоль оси (толщина среза составила 9,5 нм). Расчет электронной структуры моноклинной фазы в объеме и на поверхности выполнен аналогичным образом с использованием сверхъчейки из 15 атомов и толщиной поверхностного слоя 0,86 нм.

## 2.3 Методы исследования спектрально-люминесцентных свойств

### 2.3.1 Спектроскопия оптического отражения

Спектры оптического отражения при комнатной температуре были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35, оборудованного интегрирующей сферой (рисунок 2.3). Измерения проводились в спектральном диапазоне 200-1100 нм. Спектрофотометр оснащен двумя автоматически переключающимися источниками излучения – дейтериевой лампой, работающей в диапазоне длин волн 200-340 нм и галогенной лампой накаливания, работающей в области длин волн 340-1100 нм. Спектральная ширина щели при измерениях составляла 0,5 нм. Разрешающая способность составляла не менее 0,3 нм.

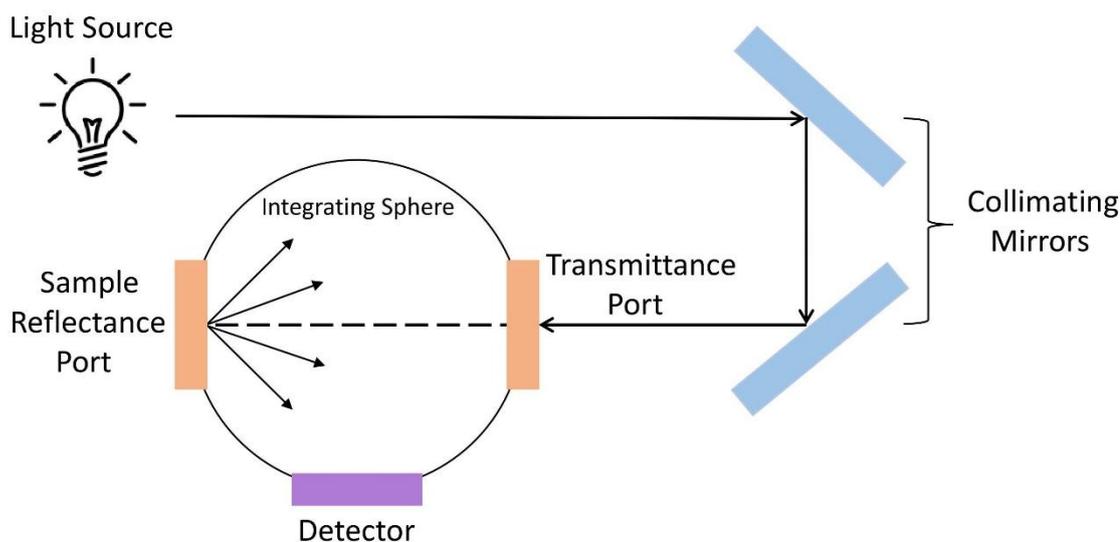


Рисунок 2.3 – Схема оптического тракта в спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35

Запись спектров производилась путем автоматического сканирования по длине волны с шагом 1 нм. Управление прибором, получение и обработка данных осуществлялось с помощью персонального компьютера и программного обеспечения UV WinLab.

### 2.3.2 Люминесцентная спектроскопия

Спектры фотолюминесценции и возбуждения при комнатной температуре регистрировались с помощью спектрометра Perkin Elmer LS 55. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, работающая в импульсном режиме с частотой 50 Гц. Спектрометр оснащен двумя монохроматорами схемы Монка-Джиллисона, обеспечивающими рабочий диапазон длин волн 200-900 нм. Точность установки длины волны составляет  $\pm 1$  нм. Спектральная ширина щели входного и выходного монохроматоров устанавливалась 2,5 нм. В качестве детектора использовался высокоточный фотоумножитель R-928, обеспечивающий соотношение сигнал/шум лучше, чем 750/1. Разрешающая способность составляла не менее 0,5 нм. Запись кривых затухания люминесценции проводилась в динамическом режиме с пошаговым изменением времени задержки ( $\Delta t = 20$  мкс). Управление прибором осуществлялось с помощью персонального компьютера и программного обеспечения FL WinLab (рисунок 2.4).

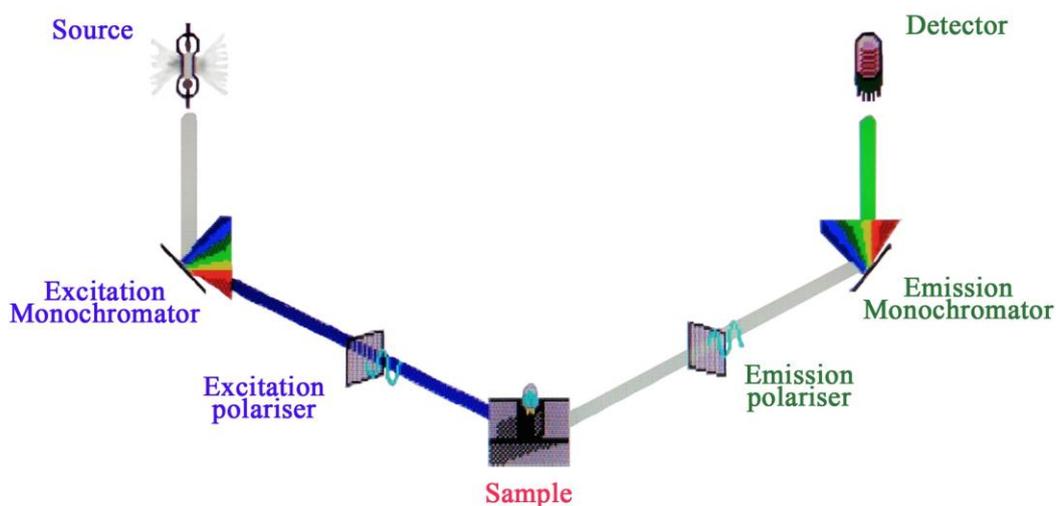


Рисунок 2.4 – Схема проведения фотолюминесцентных измерений на спектрометре Perkin Elmer LS 55

Спектры термолюминесценции регистрировались на установке кафедры экспериментальной физики ФТИ УрФУ с помощью ФЭУ-39 в спектрально-интегрированном режиме в области 300-600 нм при постоянной скорости нагрева 0,3 К/с. Температура образцов контролировалась при помощи платинового термометра сопротивления HRTS-5760-B-T-1-12. Образцы предварительно подвергались воздействию рентгеновского излучения дозой 50 кР при комнатной температуре.

### 2.3.3 Криогенные исследования

Температурные зависимости спектров поглощения и люминесценции были получены при помощи спектроскопического комплекса McPherson VuVAS 1000 PL (рисунок 2.5). Установка оснащена высокопроизводительными вакуумными монохроматорами The Model 225, сфокусированным дейтериевым источником света, камерой для образцов с возможной фиксацией нескольких объектов,

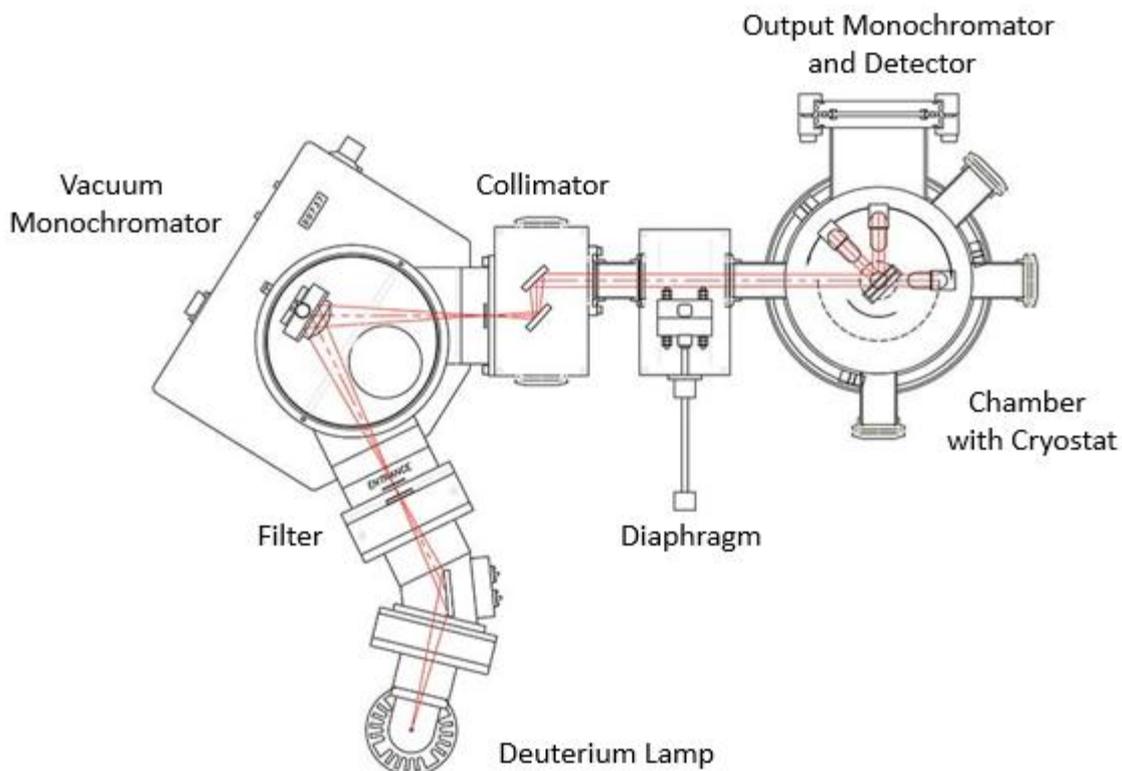


Рисунок 2.5 – Схема оптического тракта в спектроскопическом комплексе McPherson VuVAS 1000 PL

набором детекторов и системой турбомолекулярных насосов, обеспечивающей вакуум на уровне  $10^{-4}$  Па. Измерения при низких температурах осуществлялись с помощью гелиевого криостата Janis CCS-450. Температура образцов варьировалась в диапазоне 8-300 К и контролировалась при помощи термометра сопротивления.

Спектральные щели входного и выходного монохроматоров составляли 0,5 нм, точность установки длины волны – 0,1 нм. Разрешающая способность составляла не менее 0,1 нм. Рабочий диапазон длин волн составлял 120-500 нм для режима оптического поглощения и 300-800 нм для режима фотолюминесценции. Аппаратурные возможности экспериментального комплекса позволяют получить детальную информацию о динамике короткоживущих возбужденных состояний.

## **2.4 Выводы**

1. Для исследования были выбраны образцы наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами, полученные методами «мокрой» химии с использованием слоистых редкоземельных гидроксидов в качестве промежуточных продуктов.

2. Для аттестации полученных образцов использовались методы рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3. Для исследования зонно-энергетических характеристик и спектрально-люминесцентных свойств образцов использовались экспериментальные методы спектроскопии оптического поглощения-отражения и фотолюминесцентной спектроскопии.

4. Исследование температурных зависимостей оптических свойств образцов в диапазоне температур 8-300 К реализовано на спектроскопическом многофункциональном вакуумном комплексе McPherson.

## ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ НАНОЧАСТИЦ $Gd_2O_3$ И $Gd_2O_3:Er$

### 3.1 Рентгенофазовый анализ

Данные рентгенофазового анализа синтезированных образцов  $Gd_2O_3$ , показаны на рисунках 3.1 и 3.2. Положение рефлексов на рентгенограмме образца, полученного методом химического осаждения, полностью соответствует стандартной карте из рентгенографической базы данных для кубической модификации C- $Gd_2O_3$  JSPDS no. 12-0797. Рассчитанный параметр элементарной ячейки составляет 10.82 Å, средний размер частиц – 50 нм. Образец, синтезированный методом сжигания, демонстрирует доминирующую моноклинную модификацию B- $Gd_2O_3$  (JSPDS no. 43-1015) с параметрами  $a = 14,07$  Å,  $b = 3,57$  Å,  $c = 8,75$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$  и содержит незначительную долю кубической фазы (не более 2 ат. %). Наличие примеси кубической фазы связано с тем, что практически невозможно полностью исключить нежелательное появление более энергетически выгодной кубической структурной модификации даже при использовании оптимизированных технологических подходов. Средний размер частиц для моноклинного полиморфа по формуле Шеррера составил 94 нм.

Рентгенограммы образцов наночастиц  $Gd_2O_3$ , активированных ионами  $Er^{3+}$  с различной концентрацией, показаны на рисунке 3.3. Все дифракционные сигналы полностью соответствуют стандартной карте JSPDS no. 12-0797 для  $Gd_2O_3$  с кубической структурой (пространственная группа Ia-3), что указывает на однофазность полученных образцов  $Gd_2O_3:Er$ . Введение ионов  $Er^{3+}$  во всем диапазоне исследуемых концентраций в решетку кубического полиморфа  $Gd_2O_3$  не приводит к формированию каких-либо дополнительных фаз. Значения параметра элементарной ячейки и среднего размера частиц для всех образцов представлены в таблице 3.1. С увеличением концентрации ионов  $Er^{3+}$  наблюдается систематическое уменьшение как параметра решетки, так и среднего

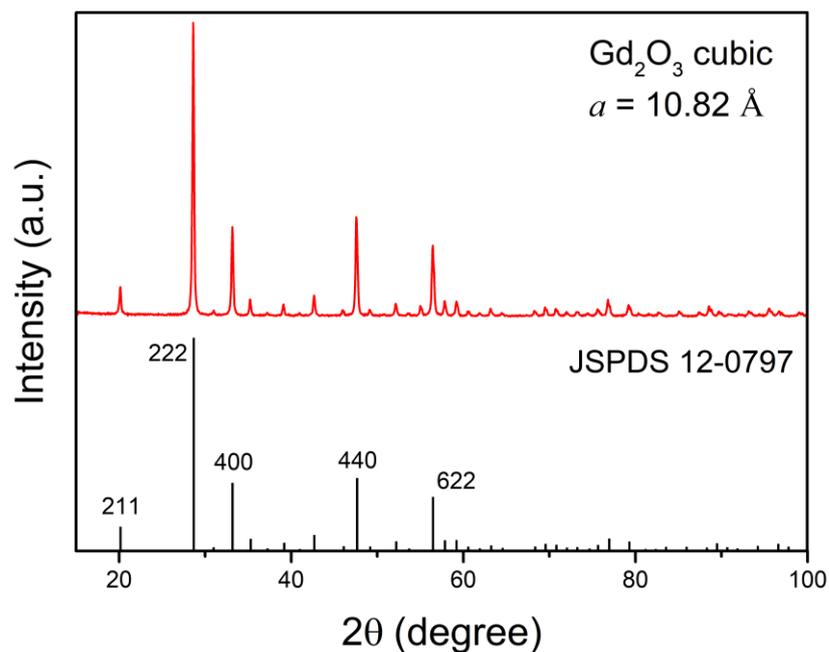


Рисунок 3.1 – Рентгенограмма образца наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с кубической кристаллической структурой. Положения рефлексов идентифицированы с помощью стандартной карты JSPDS 12-0797

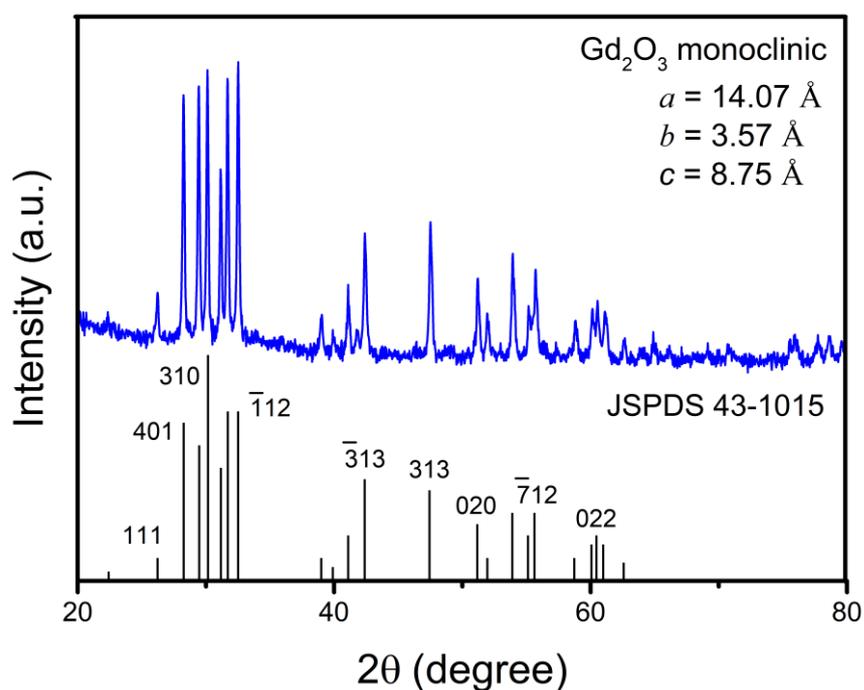


Рисунок 3.2 – Рентгенограмма образца наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с моноклинной кристаллической структурой. Положения рефлексов идентифицированы с помощью стандартной карты JSPDS 43-1015

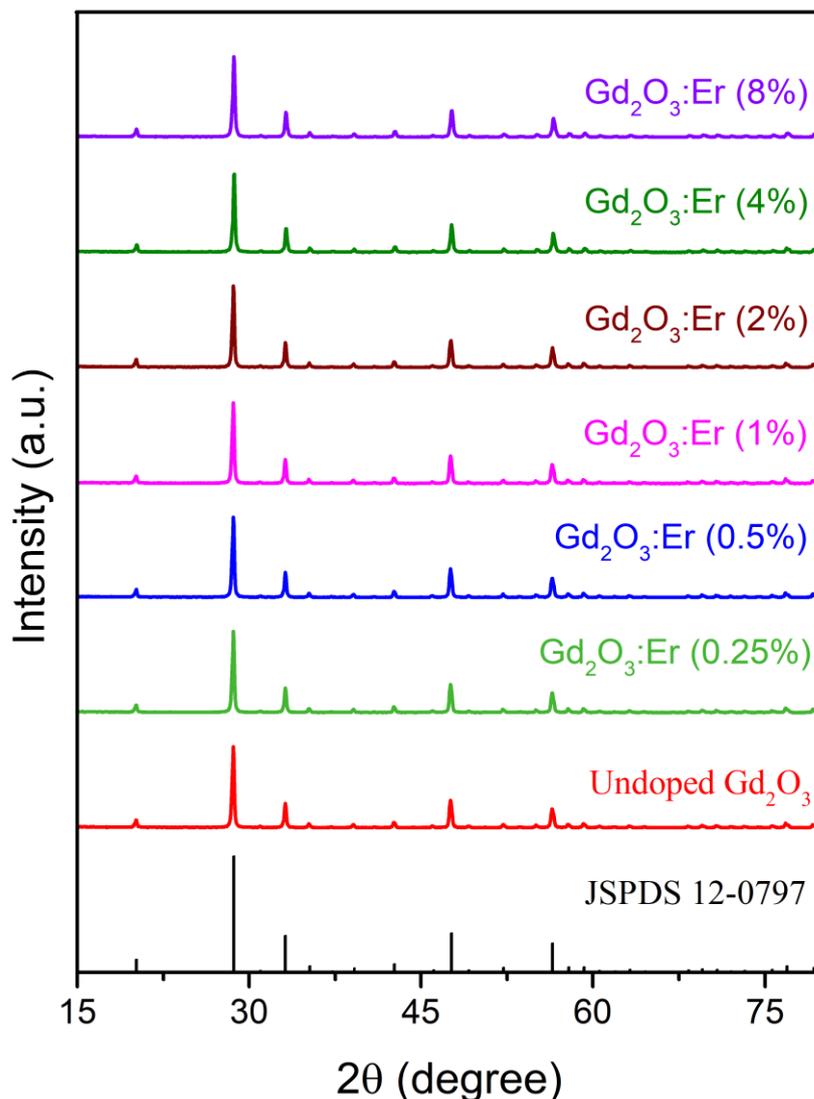


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образцов наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активированных ионами Er<sup>3+</sup> с различной концентрацией (0-8 %). Положения рефлексов идентифицированы с помощью стандартной карты JSPDS 12-0797 для кубической модификации Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

размера частиц. Отличительная особенность состоит в линейной зависимости параметра решетки матрицы от концентрации иона-активатора (рисунок 3.4), соответствующей закону Vegard для системы Gd<sub>2-x</sub>Er<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [108]:

$$a = a_{Gd_2O_3} (1 - X) + a_{Er_2O_3} X, \quad (3.1)$$

где  $a$  - параметр решетки активированных наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er;  $a_{Gd_2O_3}$  и  $a_{Er_2O_3}$  -

Таблица 3.1 – Параметр решетки и средний размер наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  с различными концентрациями. Данные получены на основе анализа рентгеновских дифрактограмм

Концентрация $\text{Er}^{3+}$ , %	Параметр решетки, Å	Средний размер частиц, нм
0	10.813	50
0.25	10.812	49
0.5	10.811	49
1	10.810	47
2	10.808	46
4	10.804	43
8	10.793	41

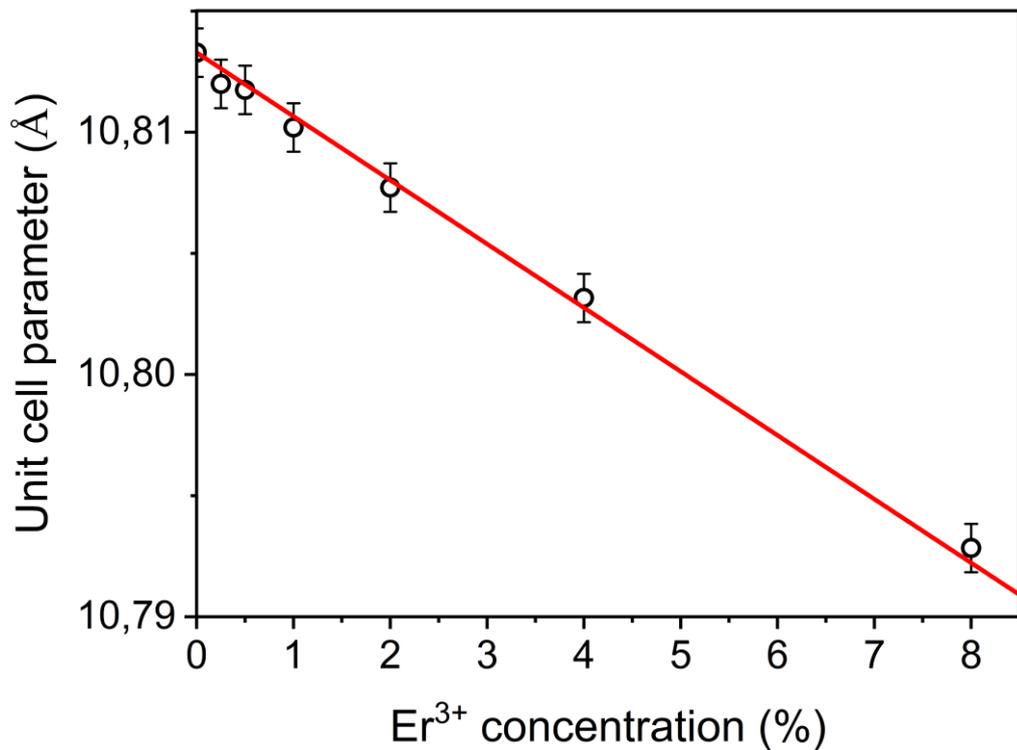


Рисунок 3.4 – Зависимость параметра элементарной ячейки наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  от концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  (точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация по закону Vegарда [108])

параметры решеток неактивированных матриц  $Gd_2O_3$  и  $Er_2O_3$  (10.813 и 10.550 Å, соответственно [109]);  $X$  – мольная доля  $Er_2O_3$  в твердом растворе  $Gd_{2-x}Er_xO_3$ . Сжатие решетки  $Gd_2O_3$  при введении активатора  $Er^{3+}$  обусловлено различием ионных радиусов  $Gd^{3+}$  (0.938 Å) и  $Er^{3+}$  (0.881 Å). Ионы  $Er^{3+}$  входят в матрицу по принципу изовалентного замещения катионных позиций ионов  $Gd^{3+}$ , обладающих большим ионным радиусом, что приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки  $Gd_2O_3$ .

Полученные данные указывают на то, что введение ионов  $Er^{3+}$  в матрицу  $Gd_2O_3$  не приводит к изменению её фазы, однако, способствует уменьшению параметра решетки и среднего размера частиц.

### **3.2 Морфология наночастиц по данным электронной микроскопии**

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что образцы оксида гадолиния, синтезированные разными методами, имеют значительные различия в морфологии. На рисунке 3.5 представлены изображения сканирующей электронной микроскопии оксида гадолиния кубической модификации, синтезированного методом термического разложения слоистых гидроксонитратов. Кубический полиморф С- $Gd_2O_3$  представлен рыхлыми агрегатами глобулярной формы близкой к сферической с четкими краями и относительно узким распределением по размеру в масштабе от 5 до 15 мкм. В свою очередь, агрегаты состоят из хаотично ориентированных пластинчатых частиц размером порядка 200 нм и толщиной на уровне 50 нм.

Моноклинная модификация оксида гадолиния В- $Gd_2O_3$ , полученная методом сжигания, характеризуется отдельными агрегатами осколочной формы без четких границ и с широким разбросом размеров – от нескольких единиц до нескольких сотен микрометров. В свою очередь, агрегаты состоят из плотноупакованных частиц глобулярной формы с размером на уровне 100 нм (рисунок 3.6).

Столь выраженное различие свойств образцов связано с режимом формирования оксидных фаз: частицы С- $Gd_2O_3$  формировались при термическом разложении пространственно разнесенных слоев гидроксонитратов при

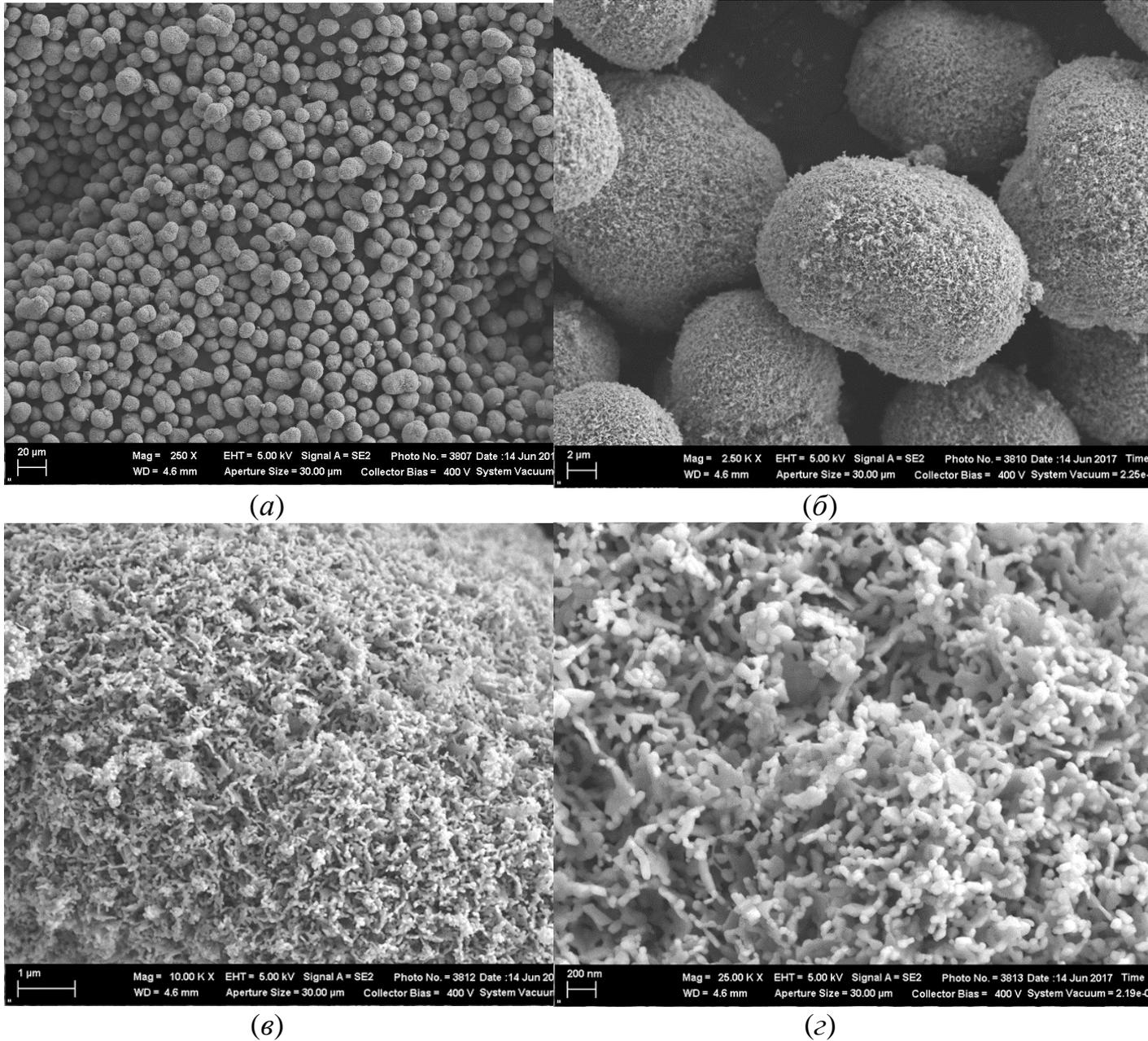


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения кубической модификации оксида гадолиния, увеличение: (а) -250 раз, (б) – 2500 раз, (в) – 10000 раз, (г) – 25000 раз

относительно низких температурах и скоростях нагрева, в то время как первичные частицы  $\text{V-Gd}_2\text{O}_3$  формировались во взрывном режиме при температуре, существенно превышающей  $1000^\circ\text{C}$ , что обусловило высокую степень рекристаллизации.

Образцы наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  характеризуются морфологией, схожей с

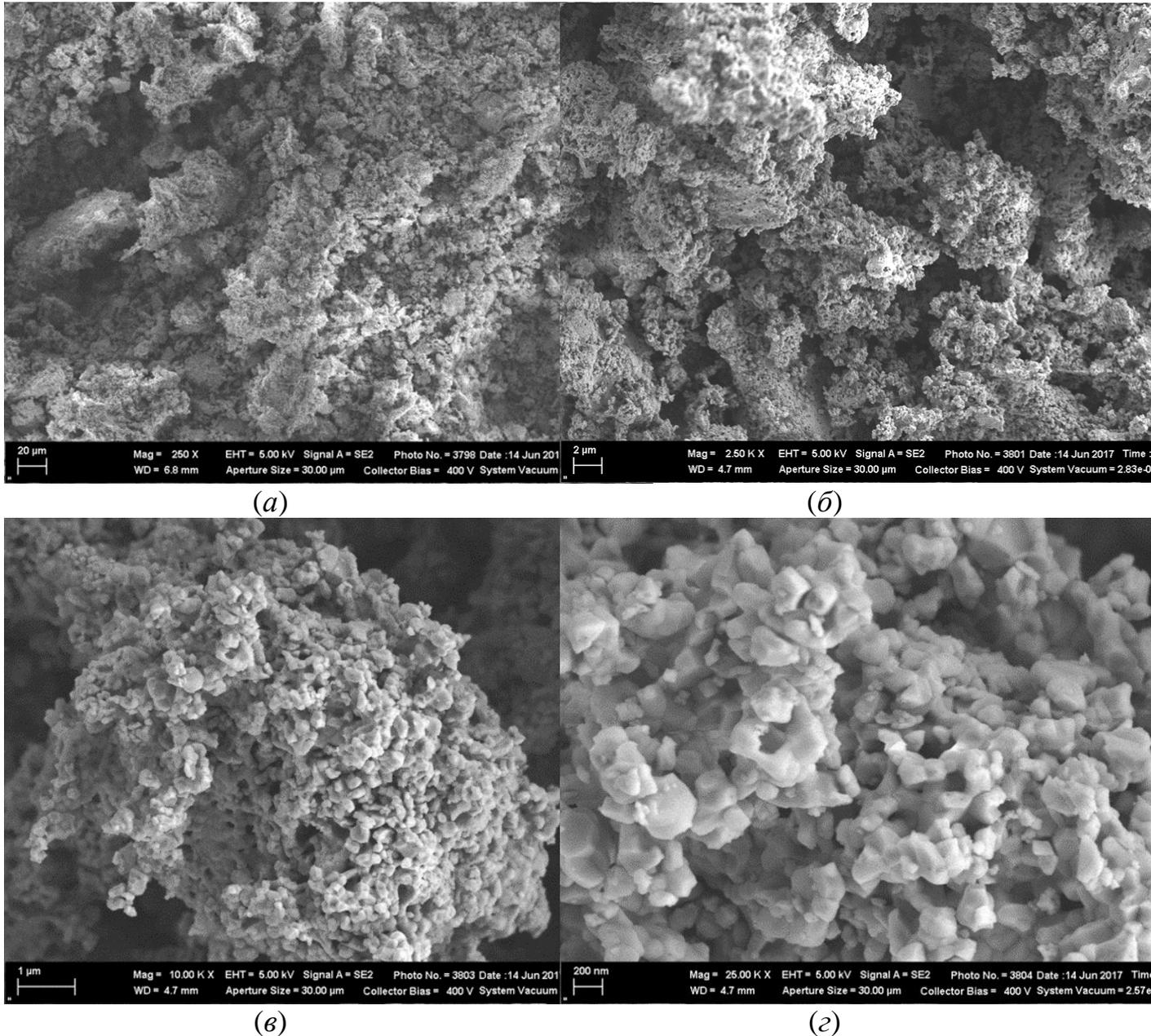


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения моноклинной модификации оксида гадолиния, увеличение: (а) -250 раз, (б) – 2500 раз, (в) – 10000 раз, (г) – 25000 раз

неактивированными наночастицами  $Gd_2O_3$ , и представлены сфероидальными агломератами со средним размером 10-15 мкм, состоящими из первичных частиц размером порядка 40-50 нм (рисунок 3.7). Таким образом, кубическая и моноклинная модификации наночастиц  $Gd_2O_3$ , полученных по различным технологиям синтеза, описанным в главе 2, характеризуются существенно

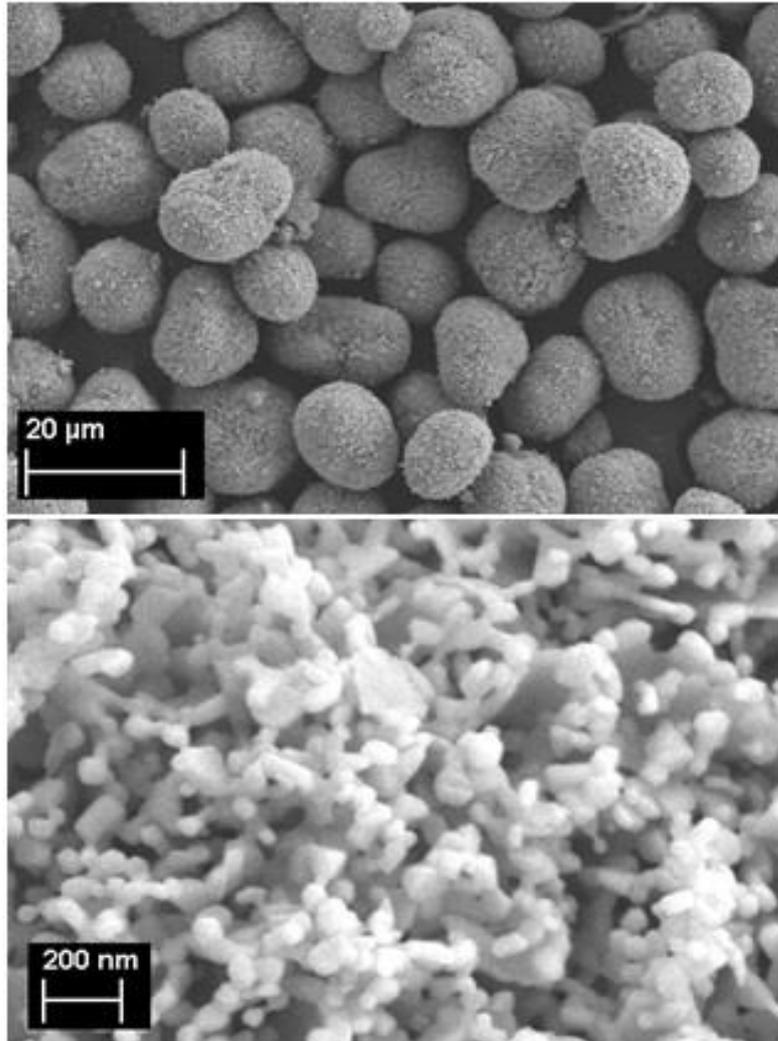


Рисунок 3.7 –СЭМ-изображения наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (2 %)

различной морфологией. Кубическая модификация Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлена более упорядоченными и мелкими частицами по сравнению с моноклинным полиморфом. Введение ионов Er<sup>3+</sup> в кубическую решетку матрицы Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к изменению её морфологии.

### 3.3 Комбинационное рассеяние света

На рисунке 3.8 представлены спектры комбинационного рассеяния, подтверждающие различия в структуре исследуемых образцов. Для оксида гадолиния моноклинной модификации вид спектра комбинационного рассеяния более сложный, выделяются несколько пиков высокой интенсивности, в то время как для образца с кубической кристаллической решеткой характерен один пик

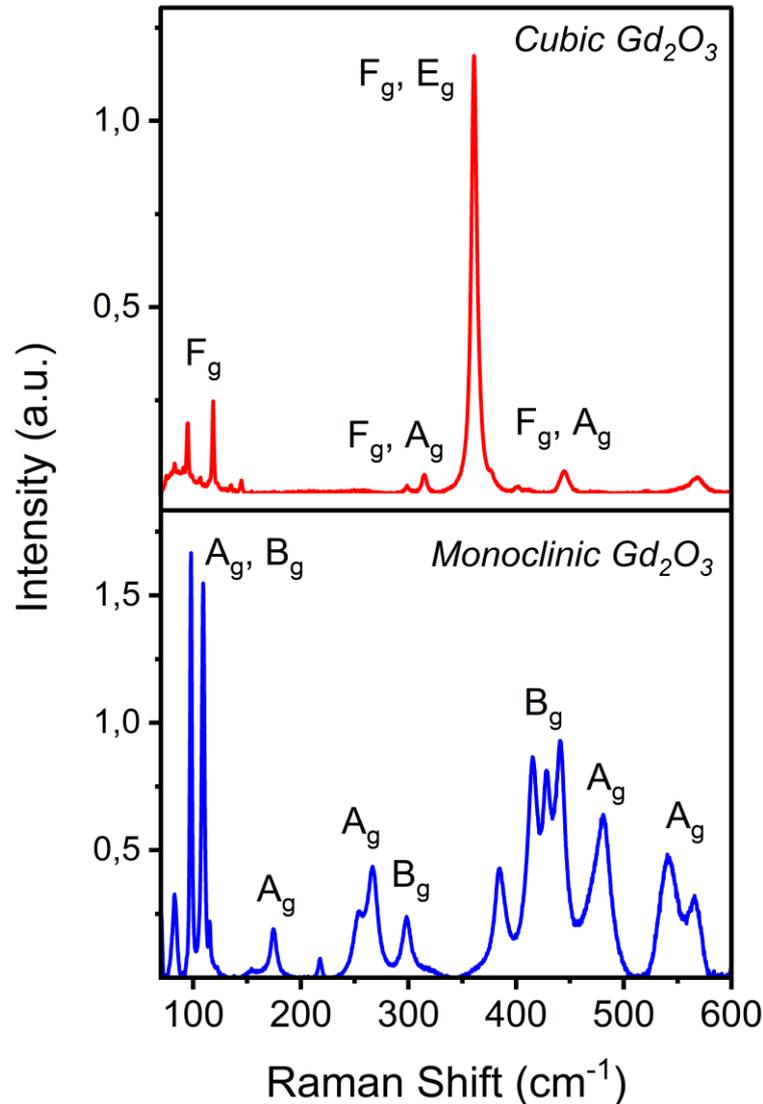


Рисунок 3.8 – Спектры комбинационного рассеяния наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами

высокой интенсивности. В таблице 3.2 приведены наиболее характерные частоты рефлексов, идентифицированных в Рамановских спектрах кубического и моноклинного полиморфов  $Gd_2O_3$ , и соответствующие им моды колебаний [110].

Спектры комбинационного рассеяния света активированных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  аналогичны спектрам, полученным для номинально чистой матрицы  $Gd_2O_3$  и не содержат каких-либо дополнительных рефлексов. Данный факт свидетельствует о том, что введение ионов  $Er^{3+}$  в кубическую модификацию матрицы  $Gd_2O_3$  не приводит к фазовым изменениям, что подтверждает результаты рентгеновской дифракции.

Таблица 3.2 – Значения частот и соответствующих им мод колебаний в спектрах комбинационного рассеяния наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами

Кубическая структура		Моноклинная структура	
Частота колебаний, $cm^{-1}$	Мода колебаний	Частота колебаний, $cm^{-1}$	Мода колебаний
94	$F_g$	82, 109	$A_g$
118	$F_g$	98, 298	$B_g$
144	$F_g+A_g$	175, 217	$A_g$
314	$F_g+E_g$	253, 266, 439, 481	$A_g$
360	$F_g+A_g$	384	$B_g+ A_g$
445	$F_g+A_g$	415, 428	$B_g$
568	$F_g+A_g$	543, 564	$A_g$

Спектр колебательных состояний наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой представлен меньшим числом фононных мод по сравнению со спектром наночастиц с моноклинной структурой. В этой связи можно предполагать, что для наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической решеткой энергетические потери на безызлучательные релаксации возбуждений за счет электрон-фононного взаимодействия могут быть минимизированы. В главе 5 диссертационной работы будет показано, что люминесценция наночастиц  $Gd_2O_3$  с моноклинной решеткой отсутствует за счет эффектов тушения, в то время как для образцов с кубической структурой наблюдается свечение с высокой интенсивностью. Учитывая данные особенности, в качестве основных объектов дальнейших исследований были выбраны образцы наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой.

### 3.4 Выводы

1. По данным фазового анализа исследуемые наночастицы являются монофазными и в зависимости от режимов синтеза представлены кубической или моноклинной кристаллической модификациями  $Gd_2O_3$ .

2. В зависимости от кристаллической структуры наночастицы характеризуются различной морфологией: от плотноупакованных частиц с узким распределением по размерам и средним значением 50 нм для кубического полиморфа до сильно разупорядоченных более крупных частиц со средним размером 100 нм для образца с моноклинной структурой.

3. Наночастицы  $Gd_2O_3:Er$  имеют морфологию, аналогичную частицам чистой матрицы  $Gd_2O_3$ , и представлены рыхлыми агрегатами глобулярной формы с размерами 10-15 мкм, состоящими из хаотично ориентированных пластинчатых частиц с размерами 40-50 нм.

4. Монофазные активированные наночастицы  $Gd_2O_3:Er$  характеризуются линейной зависимостью параметра  $a$  кубической кристаллической решетки в соответствии с законом Вегарда в интервале концентраций активатора  $Er^{3+}$  (0-8 %).

5. Реализация закона Вегарда в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  и наблюдаемый «эффект сжатия» элементарной ячейки отражают внедрение ионов активатора  $Er^{3+}$  в регулярные узлы катионной подрешетки.

6. С учетом предварительных данных об особенностях оптических и колебательных спектров наночастиц  $Gd_2O_3$  в качестве основных объектов исследования выбраны образцы с кубической кристаллической структурой.

## ГЛАВА 4. СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ И ФОТОФИЗИКА НЕАКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ $Gd_2O_3$

С целью определения закономерностей формирования химических связей и установления природы локальных дефектных состояний в неактивированных наночастицах  $Gd_2O_3$  были выполнены экспериментальные и теоретические исследования электронной структуры методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и DFT-моделирования. Исследования проведены совместно с к.ф.-м.н. Зацепиным Д.А.

### 4.1 Рентгеновские фотоэлектронные спектры

Обзорные РФЭС спектры кубического и моноклинного полиморфов  $Gd_2O_3$ , приведенные на рисунке 4.1, содержат сигналы от электронных состояний кислорода и гадолиния, что свидетельствует о высокой химической чистоте исследуемых образцов и отсутствии в них посторонних примесей.

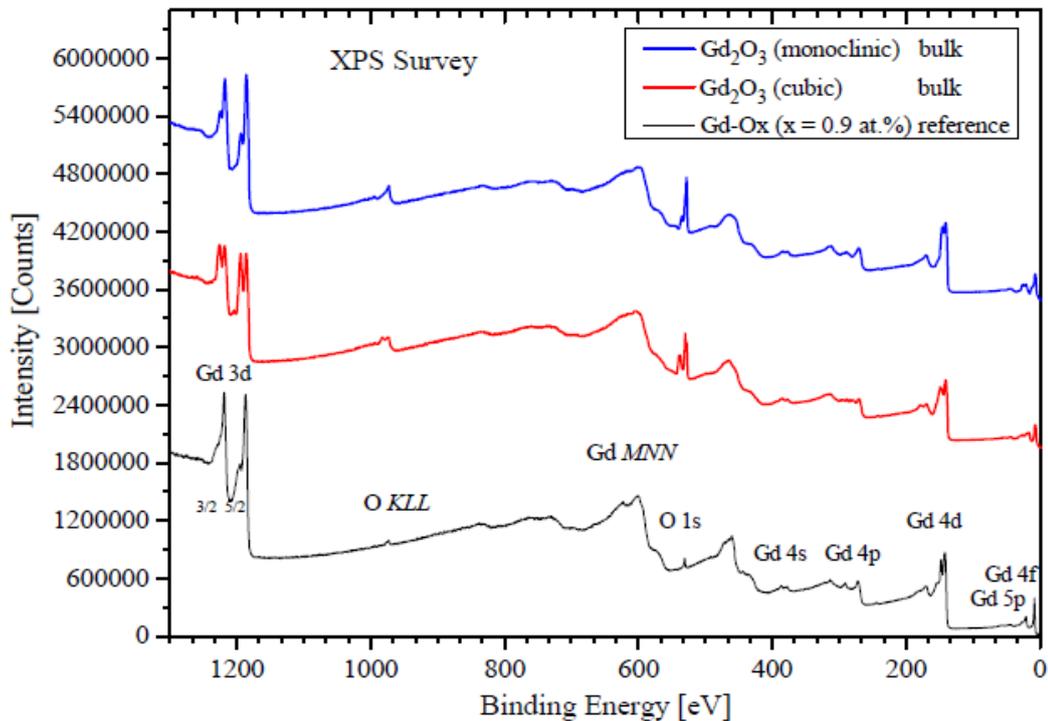


Рисунок 4.1 – Обзорные РФЭС спектры наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами. Для сравнения приведен РФЭС спектр частично окисленного металлического гадолиния

На рисунке 4.2 показаны РФЭС спектры Gd  $4d$  основного уровня в наночастицах  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами. В качестве сравнения использовался спектр РФЭС частично окисленного металлического гадолиния, содержащий ряд узких, хорошо разрешающихся полос в спектральной области 139,5 – 143,7 эВ и широкую полосу с максимумом 154 эВ. Мультиплетная структура, отчетливо регистрируемая в спектре Gd- $O_x$ , связана с сильным электростатическим  $4d-4f$  взаимодействием, характерным для редкоземельных элементов. Менее интенсивная полоса 154 эВ обусловлена процессами катион-анионного переноса заряда [111]. Спектры РФЭС исследуемых наночастиц  $Gd_2O_3$  представлены гораздо более широкими полосами Gd  $4d$  основного уровня по сравнению со стандартом сравнения Gd- $O_x$ . Кроме того, в спектрах РФЭС для  $Gd_2O_3$  как с кубической, так и с моноклинной структурами, полоса зарядового переноса Gd-O

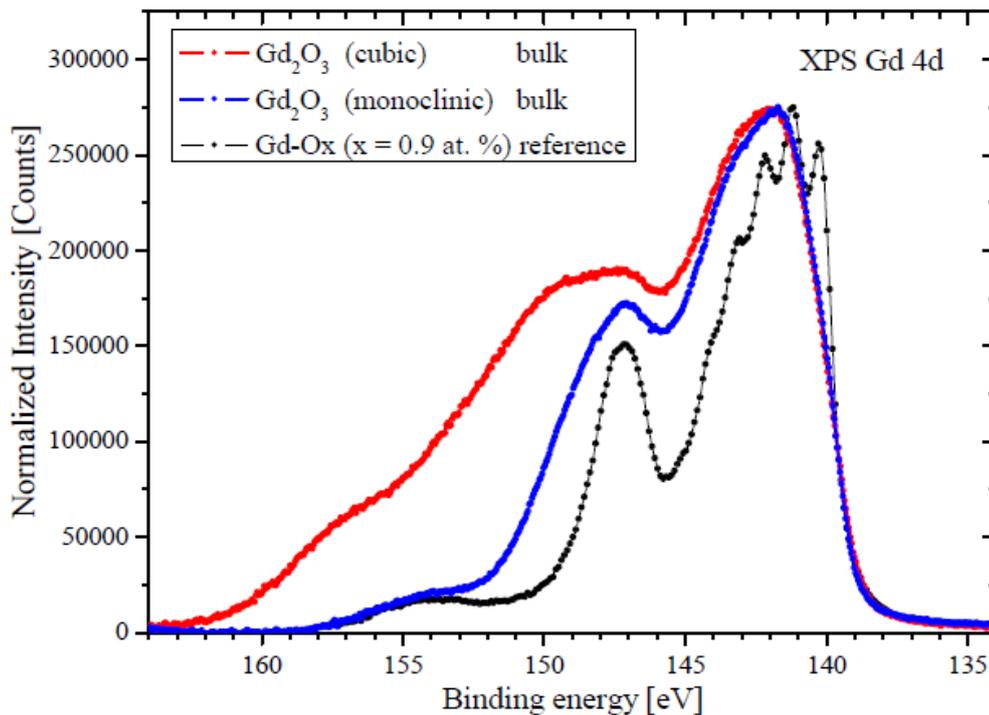


Рисунок 4.2 – Нормированные профили РФЭС спектров Gd  $4d$  основного уровня для наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами

характеризуется большей интенсивностью по сравнению со спектром частично окисленного  $Gd-O_x$  за счет более полного кислородного окружения атома  $Gd$ .

На рисунке 4.3 показаны РФЭС спектры  $O 1s$  основного уровня кубического и моноклинного полиморфов  $Gd_2O_3$ . Для большинства оксидов  $O 1s$  основной уровень представлен одной полосой в спектре РФЭС, что не создает трудностей для ее однозначной интерпретации. Однако, спектр на рисунке 4.3 содержит несколько селективных полос, что указывает на усложненную структуру  $O 1s$  основного уровня в наночастицах  $Gd_2O_3$ . Сравнение экспериментальных результатов с базами данных [112] позволяет однозначно утверждать, что полоса  $O 1s$  (I) с максимумом 530,2 эВ, относится к решеточному кислороду. Данная полоса была выбрана для нормированного профилирования спектров РФЭС в соответствии с методологией, описанной в работе [111].

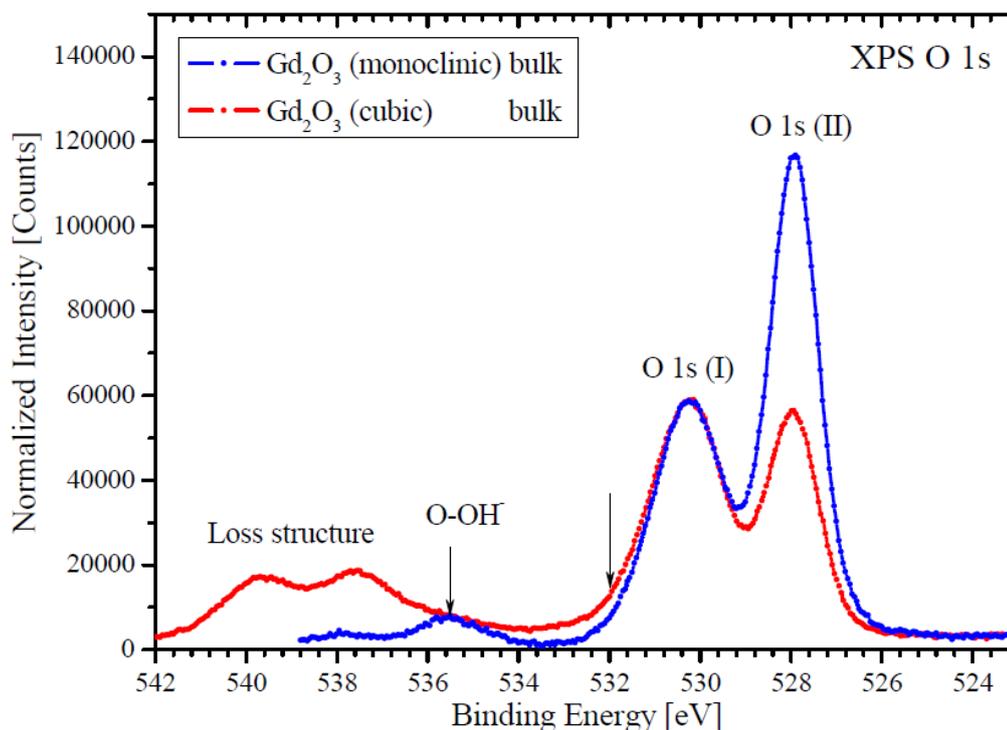


Рисунок 4.3 – Нормированные профили РФЭС спектров  $O 1s$  основного уровня для наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической и моноклинной кристаллическими структурами

В рамках этого профилирования различное уширение левого крыла  $O 1s$  (I) полосы в области 532 эВ в спектрах для кубического и моноклинного  $Gd_2O_3$  указывает на неодинаковую кислородную координацию гадолиния в данных структурах, что является следствием различной дефектности анионной подрешетки в исследуемых полиморфах. Более протяженное крыло  $O 1s$  (I) полосы для кубического  $Gd_2O_3$ , вероятнее всего, свидетельствует о большей степени нестехиометрии по кислороду в данной структуре наночастиц по сравнению с моноклинным образцом. Вместе с тем, полоса в спектре РФЭС для моноклинного  $Gd_2O_3$ , соответствующая энергии 535,5 эВ, приписывается связи  $O-OH$ . Содержание небольшого количества  $OH^-$  - групп в моноклинной структуре  $Gd_2O_3$  обусловлено технологическими особенностями синтеза оксидных наночастиц с данной кристаллической решеткой.

Особый интерес представляет полоса при 528,2 эВ, обозначенная на рисунке 4.3 как  $O 1s$  (II), которая присутствует в спектрах РФЭС для обеих фаз  $Gd_2O_3$ , но вносит различный вклад в общую электронную структуру образцов. В работе [113] аналогичный сигнал приписывается кислороду, адсорбированному из  $OH^-$ -групп или карбонатов. Однако, в данном случае такое объяснение неприменимо, поскольку согласно обзорному РФЭС спектру исследуемые образцы не содержат каких-либо примесей. Гораздо более близкими к полученным результатам являются данные, представленные в работе [114], где широкая и слабая полоса при 533 эВ относится к связи  $Gd-OH$ , сигнал при 530 эВ соответствует решеточной форме кислорода; а полоса при 528,2 эВ связывается с избытком кислорода  $Gd-O_y$ . Таким образом, в исследуемых наночастицах  $Gd_2O_3$  обнаружены собственные дефекты анионной подрешетки, связанные с избытком и недостатком кислорода в локальном окружении гадолиния. Указанные дефекты формируются в структуре  $Gd_2O_3$  на этапе синтеза и имеют технологический характер.

Таким образом, анализ данных РФЭС  $Gd 4d$  и  $O 1s$  основных уровней указывает на присутствие двух типов точечных дефектов, формирующихся на

этапе синтеза наночастиц  $Gd_2O_3$ . Образец с кубической кристаллической решеткой характеризуется нарушением координации катионов решетки по кислороду. Моноклинный полиморф обладает существенно меньшей нестехиометрией, однако содержит примесные гидроксид-ионы, формирующие кластеры  $[O-OH^-]$ . Более точную информацию о природе дефектных состояний в наночастицах  $Gd_2O_3$  позволят получить теоретические расчеты электронной структуры.

Для моделирования электронной структуры наночастиц  $Gd_2O_3$  с идеальной и кислородно-дефицитной кубической решеткой использовалась сверхъячейка из 40 атомов  $Gd_{16}O_{24}$  (рисунок 4.4 (a)). Расчет электронной структуры поверхности был выполнен с использованием слоя этой же сверхъячейки, вытянутого вдоль оси  $y$  и имеющего толщину 9,5 нм (рисунок 4.5 (b)). Моделирование спектров электронных состояний моноклинного полиморфа  $Gd_2O_3$  в объеме и на поверхности осуществлено с использованием сверхъячейки из 15 атомов  $Gd_6O_9$  и толщиной поверхностного слоя 0,86 нм.

Рассчитанные спектры плотности электронных состояний методом DFT-моделирования для наночастиц  $Gd_2O_3$  представлены на рисунке 4.5. Результаты показывают, что присутствие кислородных вакансий в структуре кубического  $Gd_2O_3$  приводит к появлению дополнительных электронных состояний,

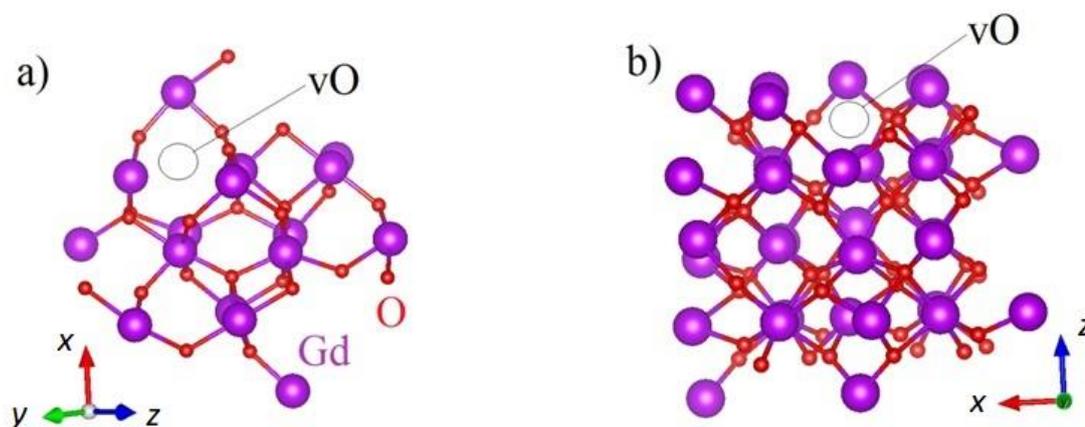


Рисунок 4.4 – Оптимизированная атомная структура сверх ячеек кубической модификации  $Gd_2O_3$  с кислородными вакансиями в объеме (a) и на поверхности (b)

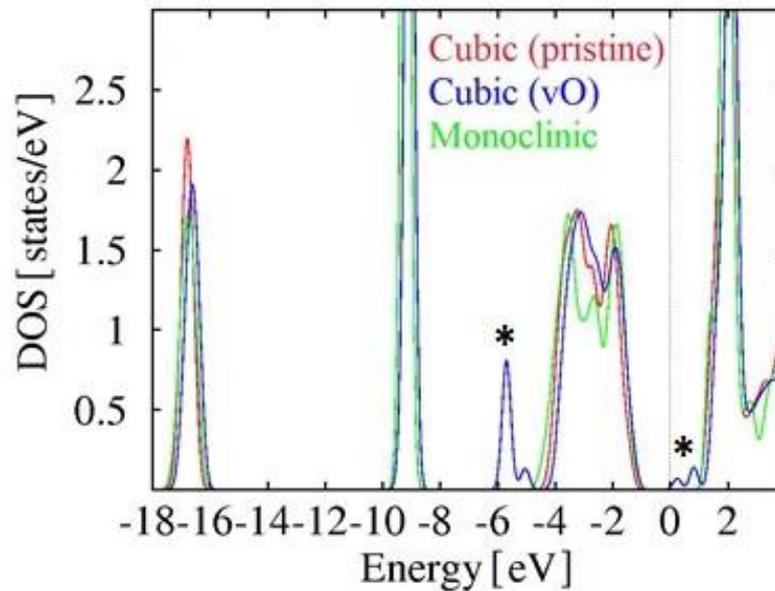


Рисунок 4.5 – Плотность электронных состояний конфигурации стехиометричных кубической и моноклинной фаз  $Gd_2O_3$  и кубической структуры  $Gd_2O_3$  с вакансиями кислорода (vO)

расположенных выше и ниже уровня Ферми (отмечены звездами на рисунке 4.5). Следует отметить, что сигналы от дополнительных электронных состояний, обнаруженные для кислородно-дефицитного объемного кубического полиморфа  $Gd_2O_3$ , проявляются также и в спектре поверхностной конфигурации [111]. Формирование новых электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости связано с наличием дефектов анионной и катионной подрешеток в  $Gd_2O_3$ , соответственно.

Результаты теоретического моделирования электронной структуры согласуются с экспериментальными данными РФЭС и указывают на наличие двух типов собственных дефектов анионной и катионной подрешеток в наночастицах  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой: (1) вакансии кислорода; (2) «дефектные» ионы  $Gd^{3+}$  с нарушенной координацией по кислороду. В последующих разделах будет подробно рассмотрена роль собственных дефектов матрицы  $Gd_2O_3$  в формировании оптических свойств наночастиц и процессов конверсии излучения.

## 4.2 Край фундаментального оптического поглощения

Фундаментальные свойства твердых тел, включая оптические характеристики, в значительной степени определяются особенностями их зонно-энергетической структуры. Как известно, плотности электронных и колебательных состояний претерпевают существенные изменения при переходе от объемного материала к его наноразмерному аналогу за счет проявления квантово-размерного эффекта, большого соотношения поверхности к объему и увеличения степени структурного беспорядка. Исследование зонно-энергетической структуры низкоразмерных материалов представляет собой важную задачу для понимания механизмов и закономерностей оптических процессов в наночастицах. Анализ температурного поведения края фундаментального поглощения является универсальным методом для определения степени структурного беспорядка в системе, а также для получения информации об электронной структуре, типах фононных состояний и параметров электрон-фононного взаимодействия.

Для измерения спектров оптического поглощения наночастиц  $Gd_2O_3$  была выполнена специальная препаративная подготовка образцов. Тонкий слой наночастиц  $Gd_2O_3$  был осажден из водного раствора на подложку кварцевого стекла, оптически прозрачную в широком спектральном диапазоне. Для предотвращения механических повреждений нанесенный слой был покрыт второй аналогичной кварцевой пластиной. Полученный образец и основные узлы в экспериментальной установке для измерения спектра поглощения схематично показаны на рисунке 4.6.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения в логарифмических координатах в диапазоне температур 8-300 К для наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой приведены на рисунке 4.7. Линейные области в диапазоне энергий 4,8-5,1 эВ указывают на экспоненциальное поведение края фундаментального поглощения в исследуемом образце. С ростом температуры край поглощения сдвигается в область низких энергий с одновременным

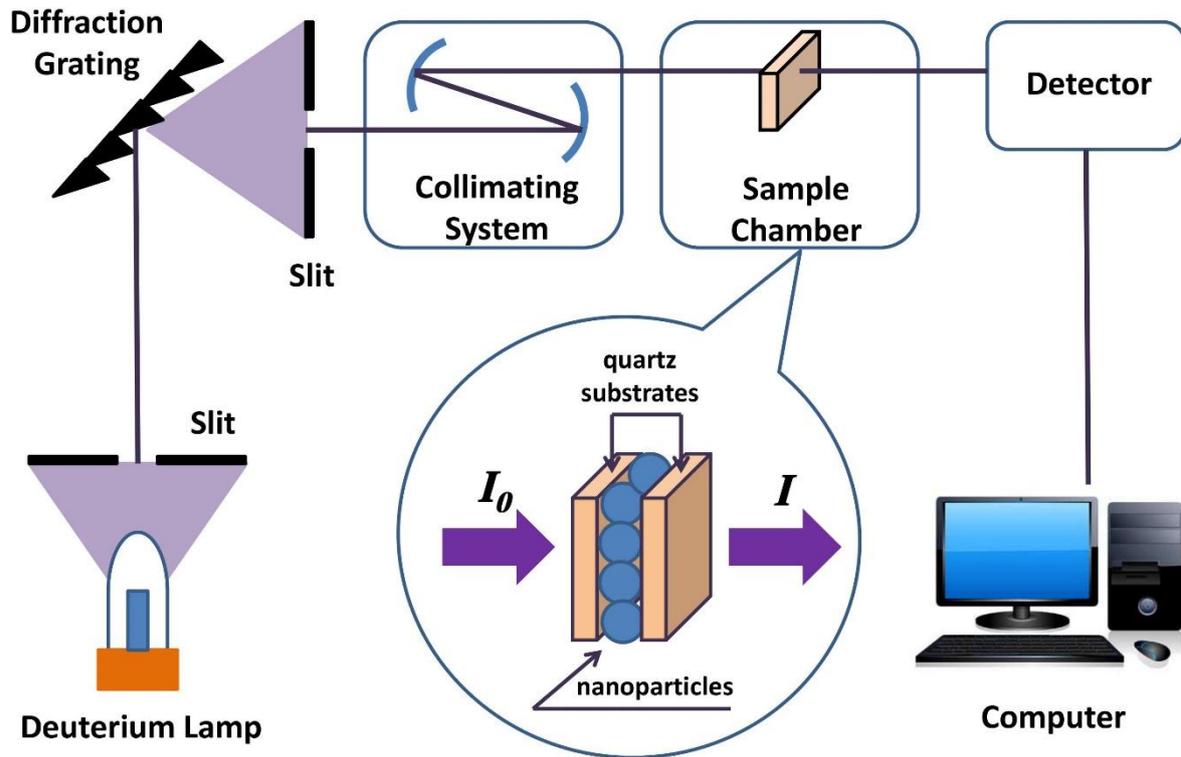


Рисунок 4.6 – Схематичное изображение метода измерения оптического поглощения наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего излучений, соответственно

уменьшением наклона линейных участков, что приводит к их пересечению в фокальной точке с координатами  $\alpha_0 = 4.6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_0 = 5.43 \text{ эВ}$ . Полученная веерообразная температурная зависимость  $\alpha(h\nu)$  указывает на реализацию так называемой «кристаллической» модификации правила Урбаха [115, 116]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g(T, X)}{E_U(T, X)}\right), \quad (4.1)$$

где  $\alpha_0$  - ордината фокальной точки веера;  $E_g(T, X)$  - ширина запрещенной зоны как функция температуры и степени структурного беспорядка;  $E_U(T, X)$  - характеристическая энергия Урбаха.

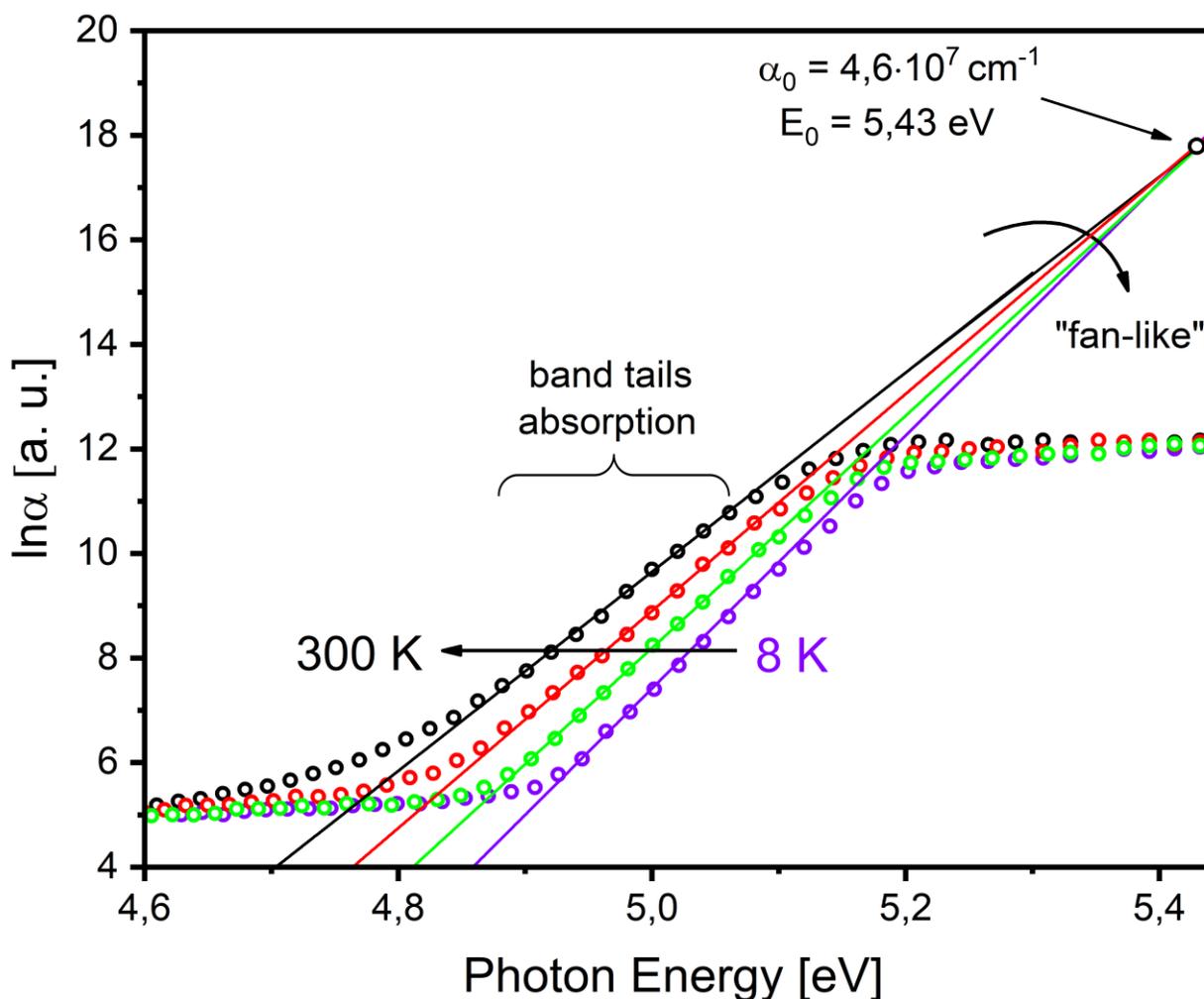


Рисунок 4.7 – Спектральные зависимости логарифма коэффициента поглощения наночастиц  $Gd_2O_3$  в диапазоне температур 8-300 К. Точки-экспериментальные данные; прямые – аппроксимация линейных участков

Энергия Урбаха  $E_U(T, X)$  является мерой присутствующего в системе беспорядка и отражает общий вклад динамического (тепловые фононы) и статического («замороженные» фононы) разупорядочений:

$$E_U = K \left( \langle u^2 \rangle_X + \langle u^2 \rangle_T \right), \quad (4.2)$$

где  $\langle u^2 \rangle_X$  и  $\langle u^2 \rangle_T$  - среднеквадратичные атомные смещения, обусловленные динамическим и статическим беспорядком, соответственно;  $K$  - константа деформационного потенциала второго порядка. Статический и динамический компоненты структурного беспорядка подчиняются принципу эквивалентности и

аддитивности и приводят к появлению локализованных электронных состояний в хвостах валентной зоны и зоны проводимости, ответственных за «размытие» края фундаментального поглощения. Веерообразный вид зависимости  $\alpha(h\nu, T)$  обычно характерен для кристаллических систем с доминирующим динамическим беспорядком.

Количественная оценка вклада динамической компоненты в общий структурный беспорядок была проведена на основе анализа температурных изменений энергии Урбаха (рисунок 4.8). При низких температурах (до 100 К) значения  $E_U$  остаются практически неизменными, в то время как с дальнейшим увеличением температуры энергия Урбаха демонстрирует постепенный нелинейный рост. Температурная зависимость  $E_U(X, T)$  может быть

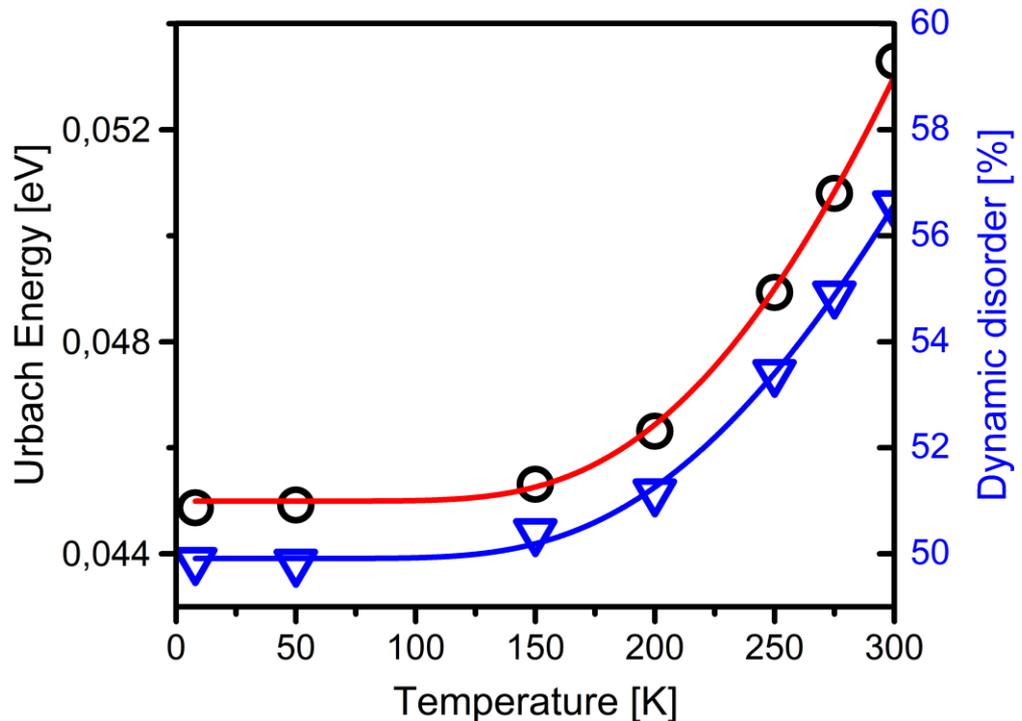


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости энергия Урбаха (точки) и вклада динамического беспорядка в общее структурное разупорядочение (треугольники).

Линиями показана аппроксимация экспериментальных данных в соответствии с выражением (4.3)

представлена в виде:

$$E_U(X, T) = E_U(X) + \frac{C}{\exp(\theta_E/T) - 1}, \quad (4.3)$$

где  $E_U(X)$  - температурно-независимая компонента, характеризующая степень статического беспорядка;  $C$  - константа;  $\theta_E$  - температура Эйнштейна, характеризующая среднюю энергию фононов. Аппроксимация экспериментальных данных  $E_U(X, T)$  в соответствии с выражением (4.3) позволило определить относительный вклад динамического разупорядочения в общий структурный беспорядок в наночастицах  $Gd_2O_3$  (рисунок 4.8). Во всем исследуемом температурном диапазоне динамическая компонента разупорядочения преобладает над статической. Такая ситуация характерна для кристаллических материалов, в которых локальные атомные смещения, обусловленные преимущественно тепловыми колебаниями решетки, ответственны за уширение края фундаментального поглощения. Средняя энергия фононов в наночастицах  $Gd_2O_3$  составила  $86 \pm 2$  мэВ, что соответствует частоте колебаний  $693 \text{ см}^{-1}$ .

Одним из ключевых параметров, определяющих оптические свойства материала, является величина запрещенной зоны. С помощью выражения (4.1) было рассчитано значение энергетической щели для переходов между локализованными электронными состояниями, которое составило  $4,85 \pm 0,01$  эВ. Для оценки величины запрещенной зоны, соответствующей оптическим переходам между распространёнными электронными состояниями, были использованы спектральные данные коэффициента поглощения в области энергий более 5,1 эВ, описывающиеся степенным законом [117]:

$$\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^n, \quad (4.4)$$

где  $A$  - константа;  $n$  - показатель степени, характеризующий тип межзонных переходов. Поскольку в литературе приводятся весьма неоднозначные и

противоречивые данные о зонной структуре  $Gd_2O_3$  и достаточно широкий диапазон полученных различными методами величин ширины запрещенной зоны (4,85-5,9 эВ), мы выполнили анализ спектров поглощения для двух наиболее вероятных типов межзонных переходов: прямых разрешенных ( $n = 1/2$ ) и непрямых разрешенных ( $n = 2$ ). Полученные значения энергетических щелей приведены в таблице 4.1.

Эффективные энергии фононов, ответственных за уширение экспоненциального края поглощения и участвующих в непрямых межзонных оптических переходах, близки по величине. В то же время значения энергетических щелей, определенных для двух различных спектральных областей края поглощения, несколько отличаются. Данная особенность обусловлена различным физическим смыслом полученных величин  $E_g$ . Оптическая щель, соответствующая области Урбаховского края поглощения, представляет собой энергетический зазор между локализованными электронными состояниями в хвостах валентной зоны и зоны проводимости (рисунок 4.9). Данная величина известна так же, как «щель мобильности» в аморфных системах с высокой степенью структурного беспорядка. Значения запрещенной зоны, определенные для спектральной области степенной зависимости коэффициента поглощения в

Таблица 4.1 – Параметры зонно-энергетической структуры наночастиц  $Gd_2O_3$ .  
 $E_U$  - энергия Урбаха;  $E_g$  - оптическая щель;  $\hbar\omega$  - эффективная энергия фононов.

Все значения приведены для комнатной температуры

Параметр	Область экспоненциальных хвостов	Область распространенных электронных состояний
$E_U$ , мэВ	$53 \pm 0.5$	-
$E_g$ , эВ	$4,85 \pm 0,01$	$5,41 \pm 0,01$ (прямые переходы) $4,92 \pm 0,01$ (непрямые переходы)
$\hbar\omega$ , мэВ	$86 \pm 2$	$79 \pm 2$

координатах для прямых и непрямых оптических переходов, соответствуют энергетической щели между распространенными электронными состояниями матрицы.

Общий структурный беспорядок в наночастицах  $Gd_2O_3$  напрямую влияет на особенности их зонно-энергетической структуры, которая в свою очередь определяет оптические свойства материала. Результаты температурных измерений оптической прозрачности показали, что уширение края фундаментального поглощения наночастиц  $Gd_2O_3$  обусловлено преимущественно динамической компонентой структурного разупорядочения, связанной с электрон-фононным взаимодействием.

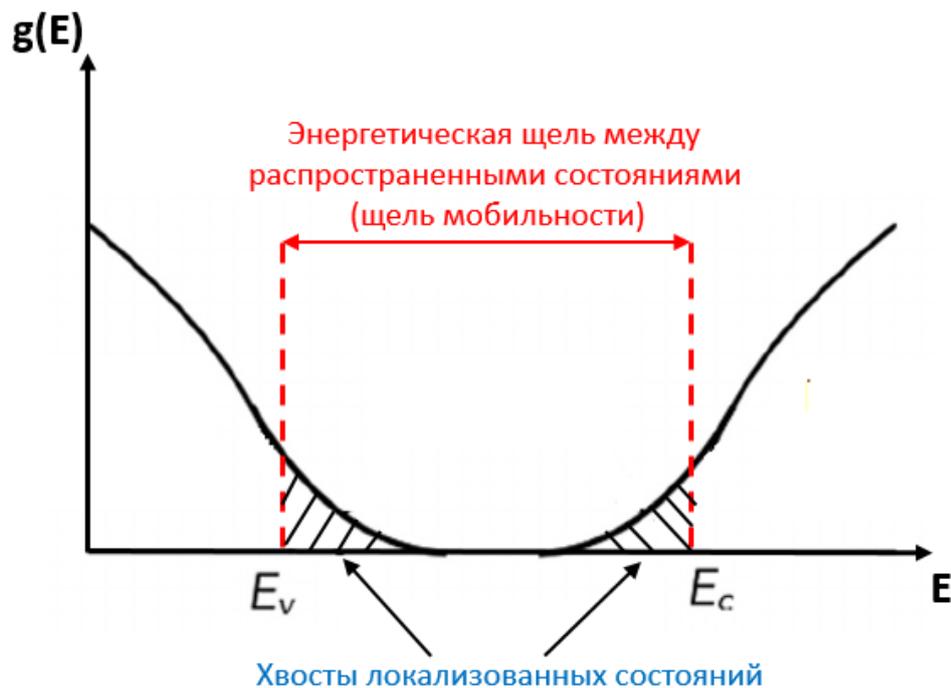


Рисунок 4.9 – Схематичное изображение зонной энергетической структуры в разупорядоченных материалах с распространёнными и локализованными электронными состояниями

Следующий шаг исследований заключался в оценке влияния статического разупорядочения, обусловленного локальными нарушениями структуры решетки  $Gd_2O_3$ , на люминесцентные свойства матрицы.

### 4.3 Фоточувствительные собственные дефекты

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) при комнатной температуре для образца наночастиц оксида гадолиния с кубической структурой показан на рисунке 4.10. Зарегистрирована собственная ФЛ при 315 нм, вызванная излучательным переходом  ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$  в ионе  $Gd^{3+}$  и возбуждаемая по внутрицентровому механизму за счет внутриконтинуальных  $4f-4f$  переходов  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_J$  и  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$ . Оптическая активность ионов  $Gd^{3+}$  не является типичной для регулярных катионов матрицы, поскольку обычно они формируют зонные состояния и не имеют никаких локальных электронных уровней в области оптической прозрачности матрицы. Фактически, ионы  $Gd^{3+}$  в матрице  $Gd_2O_3$  ведут себя как примесные центры-активаторы. В этой связи селективные полосы

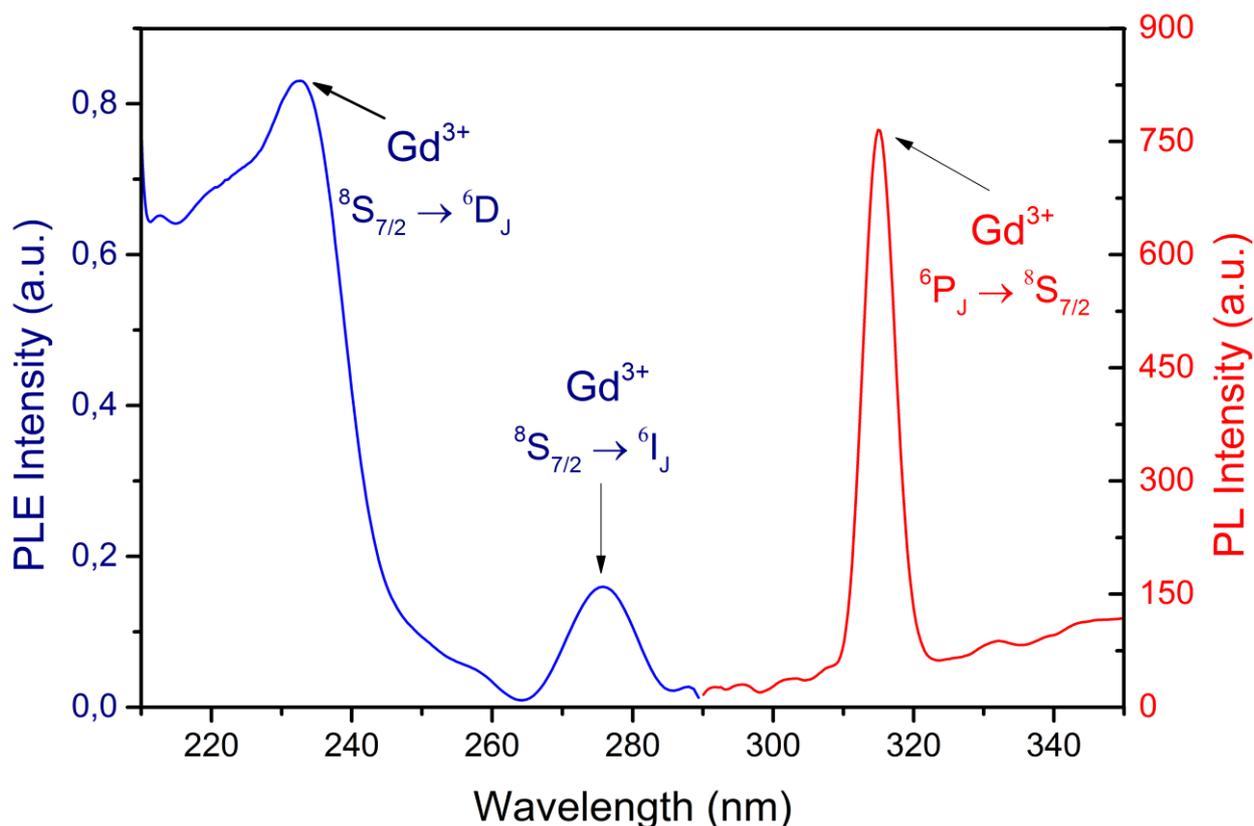


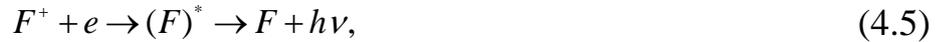
Рисунок 4.10 – Спектры возбуждения (слева) и люминесценции (справа) наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой. Стрелками показаны внутриконтинуальные оптические переходы в «дефектных» ионах  $Gd^{3+}$

возбуждения ионов  $Gd^{3+}$  в запрещенной зоне матрицы  $Gd_2O_3$  указывают на то, что такие ионы не могут располагаться в регулярных позициях решетки и обладают искаженной энергетической структурой, что свидетельствует об их дефектной природе. В параграфе 4.1 было установлено, что природа дефектных ионов  $Gd^{3+}$  обусловлена наличием точечных дефектов анионной подрешетки в их ближайшем окружении. В этом случае энергетическая структура «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  оказывается искаженной по сравнению с регулярными катионами за счет влияния кристаллического поля решетки, что приводит к появлению дополнительных электронных состояний  $Gd^{3+}$  в запрещенной зоне матрицы  $Gd_2O_3$ .

Для образца наночастиц  $Gd_2O_3$  с моноклинной кристаллической структурой во всем исследуемом спектральном диапазоне 300-900 нм ФЛ полностью отсутствует. Данный факт позволяет предположить, что наночастицы с моноклинной структурой характеризуются меньшей степенью дефектности, при этом ионы  $Gd^{3+}$  занимают в основном регулярные позиции решетки и имеют неискаженную энергетическую структуру. Кроме того, данные РФЭС показали, что в моноклинной модификации  $Gd_2O_3$  содержатся примесные дефекты в виде гидроксид-ионов, которые являются сильными тушителями ФЛ.

Более детальные исследования фотолюминесцентных свойств при низких температурах были выполнены для наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой. Спектр люминесценции  $Gd_2O_3$  при температуре 90 К и межзонном возбуждении 5,4 эВ представлен широкой неэлементарной полосой, которая может быть разложена на два гауссиана с максимумами 2,7 эВ ( $FWHM \approx 0,8$  эВ) и 3,3 эВ ( $FWHM \approx 0,9$  эВ) (рисунок 4.11). Природа низкотемпературной люминесценции, вероятно, связана с наличием в структуре наночастиц кислородных вакансий (так называемых F-центров). В работе [118] широкополосное излучение  $Gd_2O_3$  с максимумом при 3,4 эВ приписывается рекомбинации делокализованного электрона вблизи зоны проводимости с  $F^+$  - центром. Наличие двух полос в спектре ФЛ указывает на существование двух

типов кислородных вакансий в  $Gd_2O_3$  с различными зарядовыми состояниями, процессы возбуждения-релаксации которых реализуются по схемам:



Возбуждение ФЛ кислородных дефектов вакансионного типа возможно также посредством альтернативного канала - передачи энергии от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$ . При этом в структуре спектра свечения наблюдается появление новой полосы при 2,3 эВ. Вероятнее всего, эта полоса связана с излучательными переходами в анионных дефектах другого типа - нейтральных F-центрах.

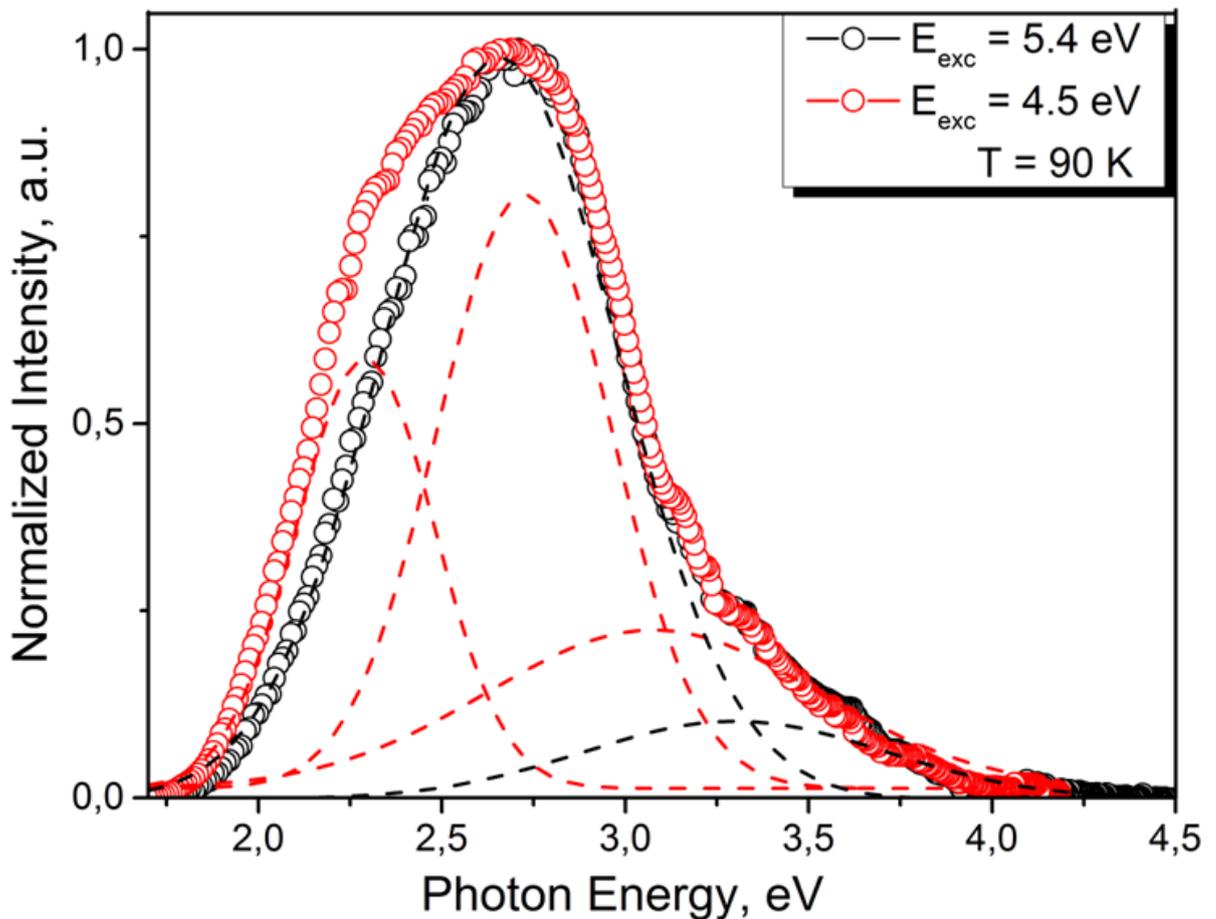


Рисунок 4.11 – Спектры люминесценции наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой при температуре 90 К и энергиях возбуждения, соответствующих межзонным переходам (5,4 эВ) и внутрицентровому переходу в ионе  $Gd^{3+}$  (4,5 эВ)

#### 4.4 Кислородно-дефицитные центры захвата

Для получения более детальной информации о природе анион-дефектных центров в наночастицах  $Gd_2O_3$  совместно с проф. В.А. Пустоваровым были проведены измерения термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Наличие трех пиков в спектрах ТСЛ указывает на присутствие в структуре наночастиц  $Gd_2O_3$  трех типов центров захвата с энергетическими уровнями, расположенными на различной глубине от дна зоны проводимости (рисунок 4.12). Параметры центров захвата были определены с использованием

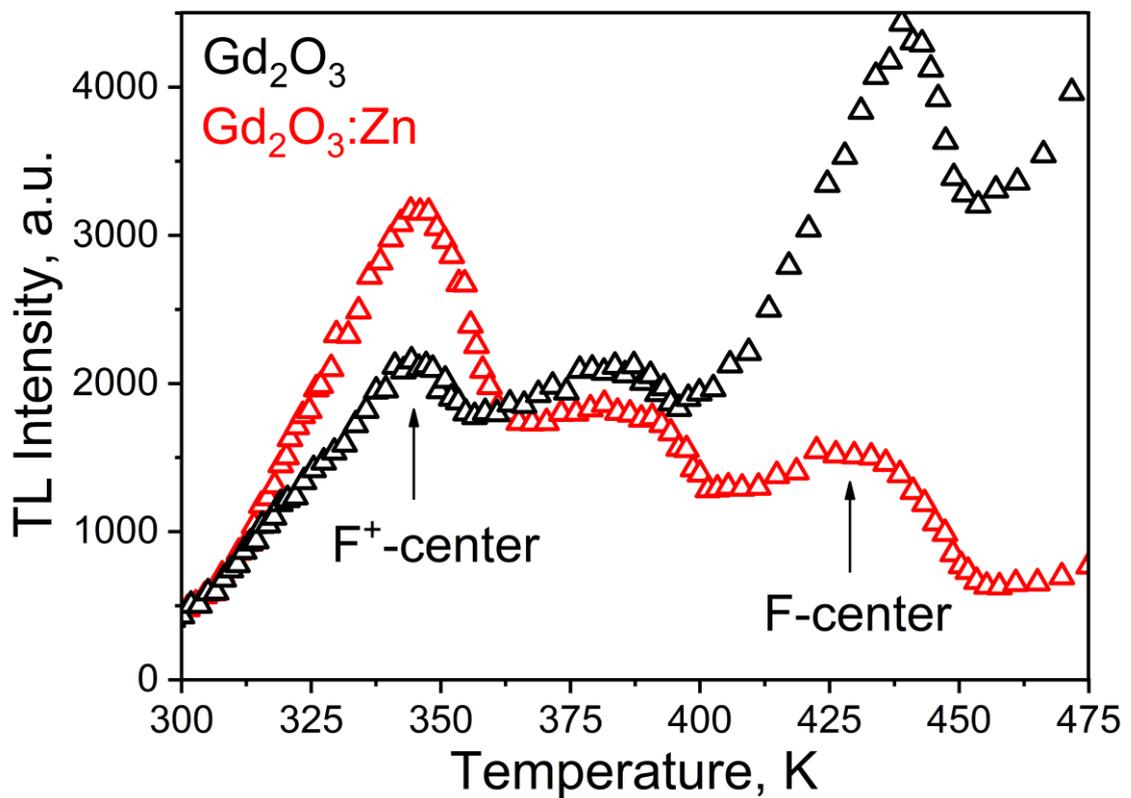


Рисунок 4.12 – Спектры термостимулированной люминесценции наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Zn$  при комнатной температуре

эмпирического выражения Чена [119]:

$$E = \frac{2.52kT_m^2}{\omega} - 2kT_m, \quad (4.7)$$

где  $E$  - энергия активации, характеризующая глубину ловушки;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T_m$  - значение температуры в максимуме пика ТСЛ;

$\omega$  - полная ширина пика ТСЛ на половине высоты. Порядок кинетики был определен на основе значения фактора формы  $\mu_g$  полосы ТСЛ:

$$\mu_g = \frac{T_2 - T_m}{\omega}, \quad (4.8)$$

где  $T_m$  - температура, соответствующая половине максимальной интенсивности пика со стороны спада кривой ТСЛ. Считается, что значение  $\mu_g$  близко к 0,42 и 0,2 для случаев первого и второго порядков кинетики, соответственно. Частотный фактор  $S$  был рассчитан с помощью величин энергии активации  $E$ , порядка кинетики  $b$  и скорости нагрева  $\beta$  по формуле:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = S \exp\left\{\frac{-E}{kT_m^2}\right\} \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E}\right]. \quad (4.9)$$

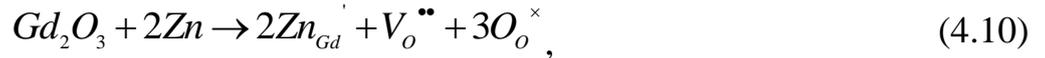
Полученные значения параметров центра приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Параметры центров захвата в наночастицах  $Gd_2O_3$

$T_m$ , К	Порядок кинетики	Энергия активации, эВ	Частотный фактор, $s^{-1}$
344	1	0,74	$9,8 \times 10^7$
382	1	0,82	$5,2 \times 10^6$
438	1	0,93	$2,1 \times 10^7$

В работе [120] были рассчитаны положения энергетических уровней кислородно-вакансионных центров захвата для матрицы  $La_2O_3$  и показано, что уровень  $F^{2+}$ -центра расположен наиболее близко к дну зоны проводимости, в то время как уровень F-центра является наиболее глуболежащим, а энергетический уровень  $F^+$  - центра занимает промежуточное положение. Принимая во внимание сходство структуры и свойств  $La_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ , можно предположить, что высокотемпературный пик на кривой ТСЛ связан с ионизацией нейтральной кислородной вакансии (F-центра), а низкотемпературный – с ионизацией  $F^+$  - центра. Для проверки этого предположения мы исследовали ТСЛ наночастиц  $Gd_2O_3$ , активированных

ионами  $Zn^{2+}$ . Ионные радиусы  $Gd^{3+}$  (0,94 Å) и  $Zn^{2+}$  (0,83 Å) близки, что обуславливает высокую вероятность замещения  $Zn_{Gd}$  в узлах решетки. Основная идея заключалась в преднамеренном создании в структуре  $Gd_2O_3$  дефектов вакансионного типа за счет локальной зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении ионов  $Gd^{3+}$  ионами  $Zn^{2+}$  по схеме:



где в соответствие с символами Крегера-Винка на два акта замещения  $Zn_{Gd}$  приходится образование одной вакансии кислорода с эффективным зарядом «+2». Спектральное положение пиков ТСЛ наночастиц  $Gd_2O_3$  остается неизменным после введения ионов  $Zn^{2+}$ , что является подтверждением кислородно-дефицитной природы дефектных центров. Вместе с тем наблюдается перераспределение интенсивностей низкотемпературного и высокотемпературного сигналов.

Введение ионов цинка увеличивает концентрацию  $F^{2+}$  - центров, обладающих энергетическим уровнем вблизи дна зоны проводимости и способных с большой вероятностью к захвату носителя заряда. При этом разрушение  $F^{2+}$  - центров сопровождается образованием  $F^+$  - центров, что приводит к росту интенсивности низкотемпературного пика ТСЛ. Таким образом, данные ТСЛ для наночастиц  $Gd_2O_3$ , активированных ионами  $Zn^{2+}$ , подтверждают выдвинутое предположение о происхождении низкотемпературного и высокотемпературного пиков ТСЛ, вызванных ионизацией  $F^+$  и F-центров, соответственно. Природа промежуточного максимума ТСЛ при 382 К остается на данном этапе исследования до конца не ясной. Можно предположить, что наряду с элементарными F-центрами в наночастицах  $Gd_2O_3$  существуют также агрегаты анионных вакансий, создающие центры захвата с промежуточным энергетическим уровнем.

Полученные данные указывают на возможность направленной модификации качественного и количественного состава дефектов анионной

подрешетки наночастиц  $Gd_2O_3$  за счет введения в матрицу активаторов, обеспечивающих гетеровалентное катионное замещение.

#### 4.5 Выводы

1. Исследования электронной структуры наночастиц  $Gd_2O_3$  методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с применением первопринципных расчетов теории функционала плотности позволили установить особенности дефектообразования в кубическом и моноклинном полиморфах. Для образца с кубической кристаллической структурой обнаружена нестехиометрия по кислороду, в то время как для моноклинного полиморфа установлено наличие примесных дефектов в виде гидроксид-ионов, обусловленных технологическими особенностями синтеза.

2. Нарушение координации катионов решетки по кислороду в кубическом полиморфе  $Gd_2O_3$  является причиной наличия «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  в объеме и на поверхности наночастиц. Дополнительные электронные состояния «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  в области запрещенной зоны матрицы обеспечивают собственную фотолюминесценцию неактивированных наночастиц  $Gd_2O_3$  с кубической структурой. Для наночастиц с моноклинной решеткой оптическая активность собственных дефектов отсутствует ввиду тушения примесными гидроксильными группами.

3. На основе оригинальной методики измерения спектров поглощения наночастиц выполнен анализ температурного поведения края фундаментального поглощения в наноразмерном оксиде гадолиния. Установлено, что общий структурный беспорядок в наночастицах  $Gd_2O_3$  обусловлен преимущественно динамической составляющей, связанной с электрон-фононным взаимодействием.

4. Определены основные параметры зонно-энергетической структуры наночастиц  $Gd_2O_3$ : средняя энергия фононов, ответственных за размытие края поглощения, и значения энергетических щелей для оптических переходов между распространенными и локализованными электронными состояниями.

5. Анализ спектров низкотемпературной фотолюминесценции выявил в кубической структуре наночастиц  $Gd_2O_3$  наличие трех типов кислородно-дефицитных центров с различными зарядовыми состояниями. Излучательные переходы  $F^{2+}$ ,  $F^+$  и  $F$ -центров в синей области спектра наблюдаются при температурах до 90 К.

6. Природа сигналов термостимулированной люминесценции в наночастицах  $Gd_2O_3$  связывается с ионизацией  $F^+$  и  $F$ -центров. Нарушение стехиометрии по кислороду, вызванное введением ионов  $Zn^{2+}$  в решетку  $Gd_2O_3$  с последующей зарядовой компенсацией, приводит к росту концентрации  $F^+$ -центров. Введение в матрицу  $Gd_2O_3$  активаторов, обеспечивающих гетеровалентное катионное замещение, создает возможности направленной модификации типа и концентрации дефектов анионной подрешетки.

## ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ АКТИВИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ $Gd_2O_3:Er$

### 5.1 Межзонные оптические переходы

Важнейшим фундаментальным параметром, определяющим оптические свойства материала, является величина запрещенной зоны. В большинстве случаев для ее непосредственной оценки выполняется анализ спектров поглощения (пропускания) в области фундаментального края. Однако, образцы компактированных порошков наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  непрозрачны, поэтому применение прямого метода оптического поглощения затруднено. Для определения запрещенной зоны нано- $Gd_2O_3:Er$  был реализован альтернативный метод с использованием данных оптического отражения. На рисунке 5.1 показаны спектры отражения наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$ . Общей характеристикой всех спектров является наличие провалов в области ближнего ультрафиолета при 276 и 315 нм, соответствующих оптическим переходам  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$  и  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$  в «дефектных» ионах  $Gd^{3+}$ . Для активированных частиц зафиксированы полосы поглощения в видимой и инфракрасной областях, соответствующие внутриконфигурационным  $4f-4f$  переходам в ионах-активаторах  $Er^{3+}$ . С увеличением концентрации ионов  $Er^{3+}$  интенсивность этих полос возрастает ввиду роста количества центров поглощения.

Наибольший по величине провал в спектрах отражения всех образцов при 220 нм обусловлен межзонными переходами. Для детального анализа поведения фундаментального края поглощения использовались фрагменты спектров, соответствующие узкому диапазону длин волн (225-250) нм. Аналитическая обработка экспериментальных данных отражения  $R(h\nu)$  выполнена на основе модели Кумара [121] в совокупности со степенным выражением Тауца [117]:

$$D(h\nu) = \ln[(R_{\max} - R_{\min}) / (R(h\nu) - R_{\min})] / 2, \quad (5.1)$$

$$[D(h\nu) \cdot h\nu]^n = \ln[(R_{\max} - R_{\min}) / (R(h\nu) - R_{\min})], \quad (5.2)$$

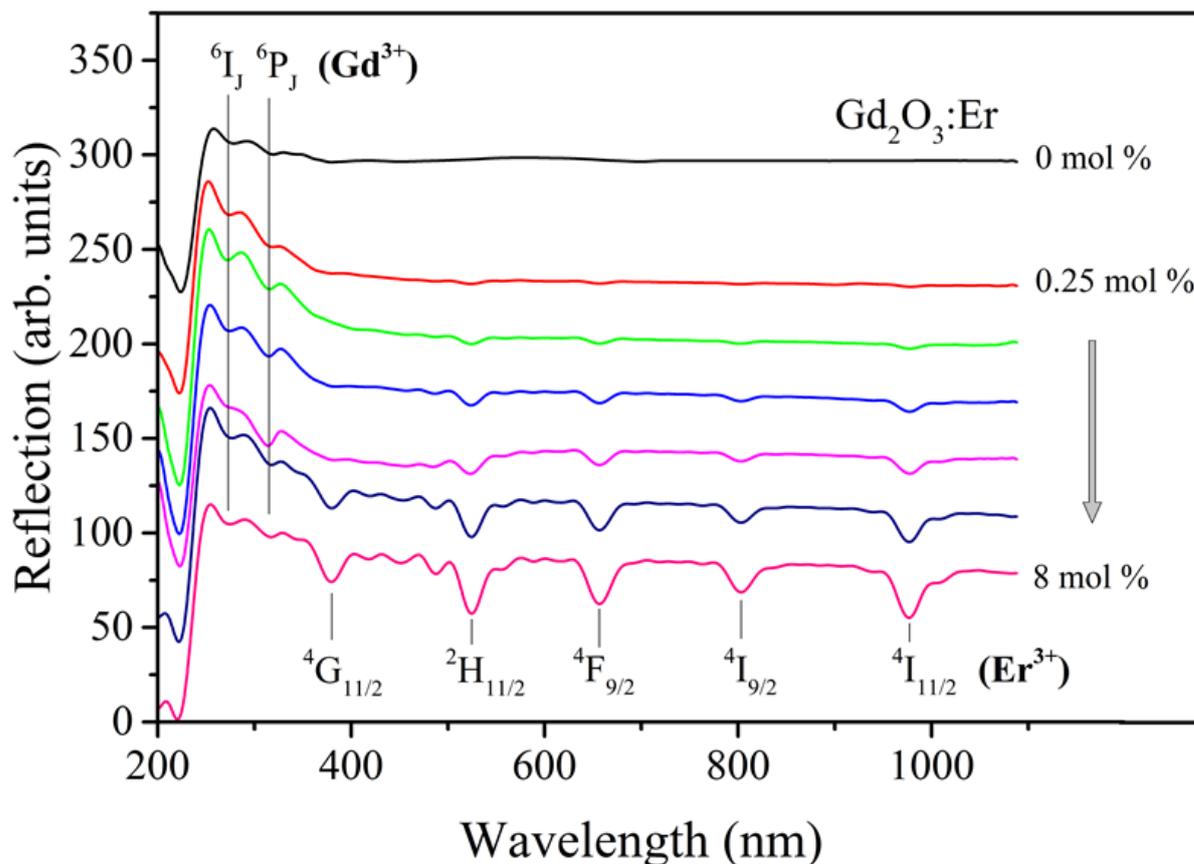


Рисунок 5.1 – Спектры отражения номинально чистых и активированных наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Стрелками отмечены переходы, связанные с оптическим поглощением в «дефектных» ионах  $\text{Gd}^{3+}$  ( ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ ,  ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_j$ ) и ионах-активаторах  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ). Для наглядности спектры смещены относительно друг друга

где  $D(h\nu)$  - спектральная зависимость оптической плотности,  $R_{\max}$  и  $R_{\min}$  - максимальное и минимальное значения коэффициента отражения в выбранном спектральном диапазоне,  $n$  - показатель степени, определяющий тип межзонных переходов (1/2 для непрямых разрешенных и 2 для прямых разрешенных межзонных переходов). Результаты обработки первичных спектров отражения, выполненной для двух типов межзонных переходов, показаны на рисунке 5.2. Значение энергетической щели для прямого межзонного перехода для каждого исследуемого образца определялось путем аппроксимации линейного участка зависимости  $[D \cdot h\nu]^2(h\nu)$  до пересечения с осью абсцисс. Спектральные данные

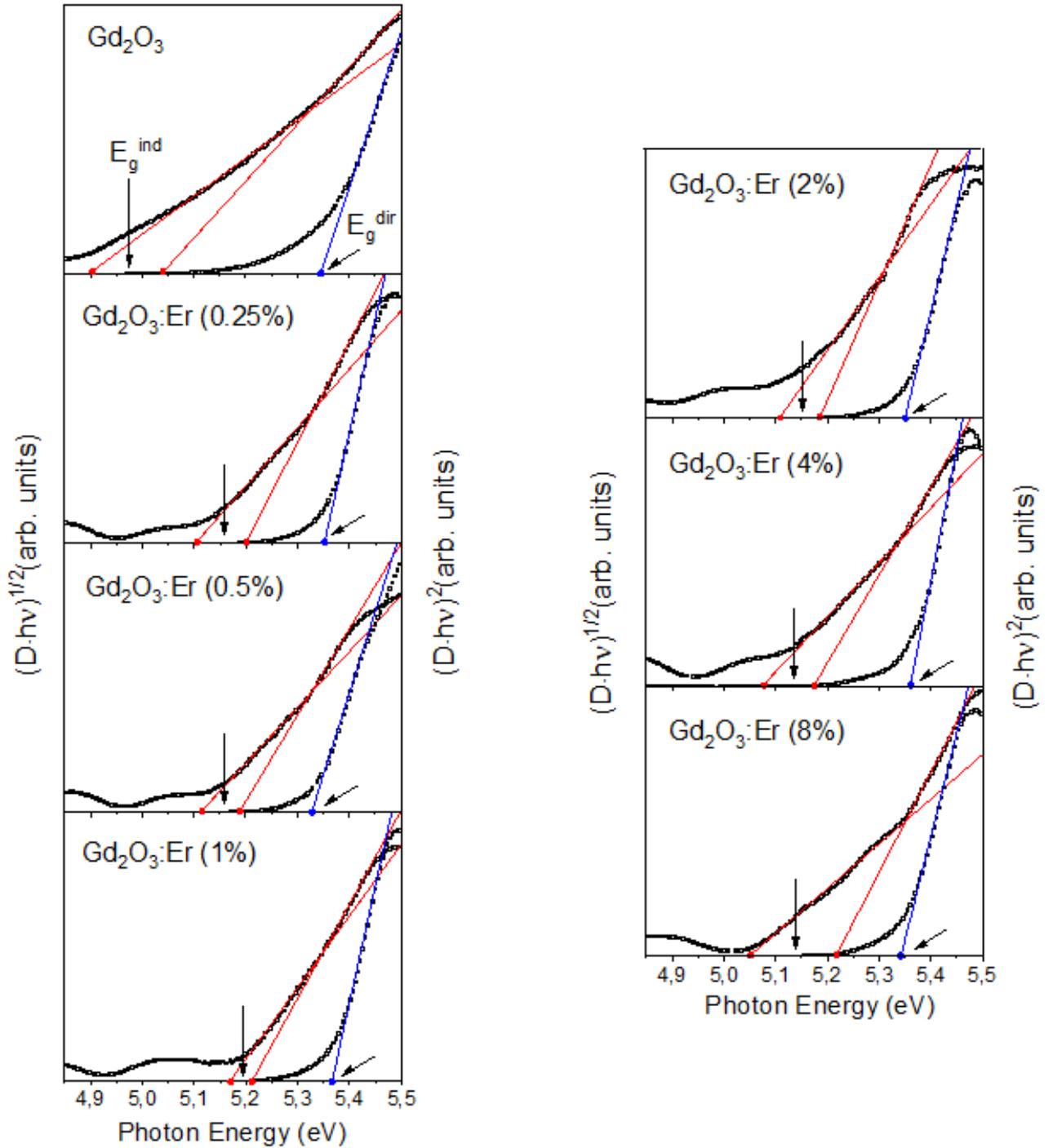


Рисунок 5.2 – Спектры оптического поглощения наночастиц  $Gd_2O_3$  и  $Gd_2O_3:Er$  в координатах для прямых (правая шкала) и непрямых (левая шкала) межзонных переходов и аппроксимации их линейных участков (синие и красные линии, соответственно). Стрелками показаны значения энергетических щелей для прямых и непрямых межзонных переходов

поглощения, построенные в координатах для непрямых переходов, имеют более сложный вид, поскольку зависимость  $[D \cdot h\nu]^{1/2}(h\nu)$  содержит два линейных участка. Точки пересечения экстраполирующих прямых с осью абсцисс соответствуют значениям  $E_g(\textit{indirect}) + \hbar\omega$  и  $E_g(\textit{indirect}) - \hbar\omega$ , где  $E_g(\textit{indirect})$  - запрещенная зона для непрямых переходов,  $\hbar\omega$  - энергия фононов, участвующих в оптическом поглощении. Значение запрещенной зоны для непрямых переходов определяется как середина отрезка, ограниченного указанными точками, а ширина отрезка зависит от величины средней энергии фононов. Таким образом, не прямое оптическое поглощение в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  реализуется за счет двух типов переходов: с поглощением и испусканием фононов, как схематично показано на рисунке 5.3.

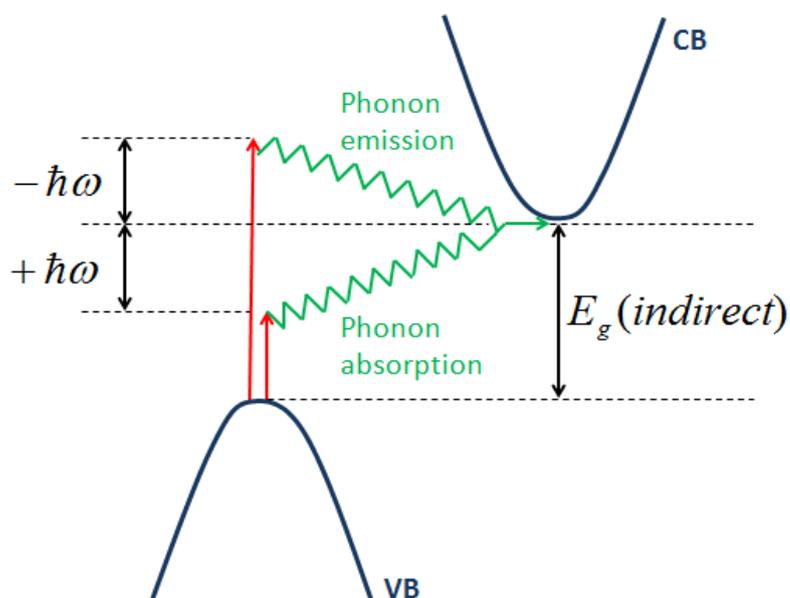


Рисунок 5.3 – Непрямые оптические межзонные переходы с испусканием и поглощением фононов.  $E_g(\textit{indirect})$  - энергетическая щель;

$\hbar\omega$  - эффективная энергия фононов

Полученные спектральные зависимости оптического поглощения всех образцов концентрационной серии наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (0-8%) позволили установить, что энергетическая щель для прямых межзонных переходов

инвариантна к изменению концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  и составляет  $5,35 \pm 0,02$  эВ (рисунок 5.4). Вместе с тем, введение малых добавок  $\text{Er}^{3+}$  в матрицу  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  приводит к резкому увеличению запрещенной зоны для непрямых оптических переходов, которая характеризуется экстремумом 5,19 эВ при концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  1 %. Кроме того, в пределах концентрационной серии  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (0-8 %) наблюдается существенное изменение ширины отрезка, ограниченного точками пересечения линейных аппроксимаций спектров непрямого оптического поглощения (закономерное сужение от 0,14 эВ для неактивированной матрицы до 0,04 эВ для образца с 1 % ионов  $\text{Er}^{3+}$  и последующее уширение до первоначальной величины). Данный факт указывает на немонотонную зависимость эффективной энергии фононов в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  от концентрации иона-активатора  $\text{Er}^{3+}$ , которая будет рассмотрена в следующем разделе.

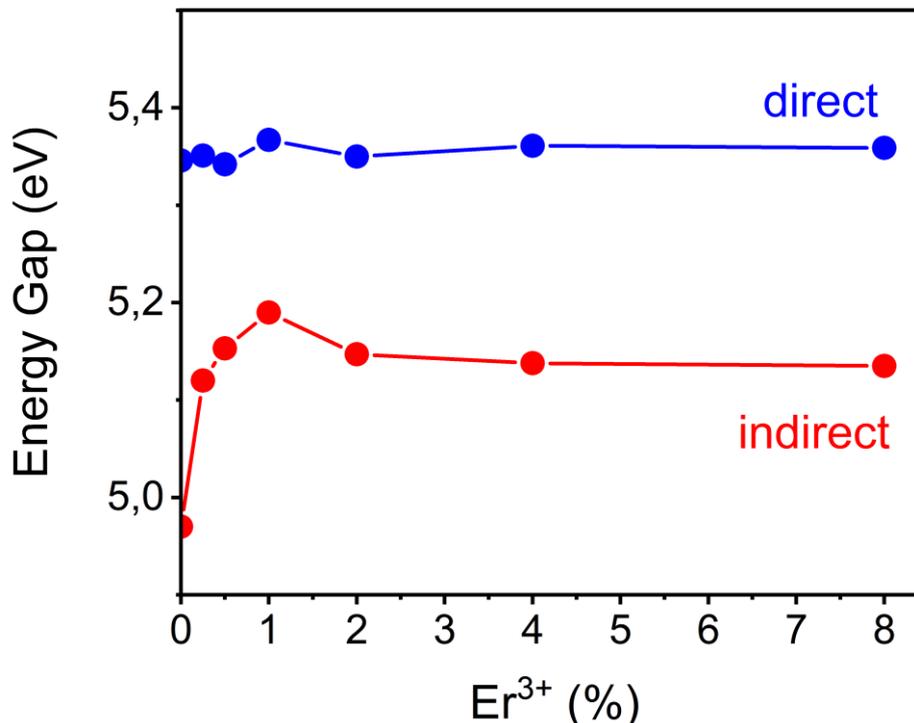


Рисунок 5.4 – Зависимость энергетических щелей для прямых (direct) и непрямых (indirect) межзонных переходов в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  от концентрации ионов-активаторов  $\text{Er}^{3+}$

Для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  методом спектроскопии оптического отражения обнаружено три типа межзонных переходов: прямые переходы; непрямые переходы с поглощением фононов; непрямые переходы с испусканием фононов. Энергетическая щель для прямых переходов остается неизменной с ростом концентрации ионов-активаторов, в то время как щель для непрямого поглощения имеет экстремум при концентрации  $\text{Er}^{3+}$  1 %.

## 5.2 Фононное размягчение в непрямых оптических переходах

Методический подход для оценки величины запрещенной зоны, описанный в предыдущем параграфе, позволяет также определить эффективную энергию фононов, участвующих в непрямом поглощении. Обнаружено, что введение малых количеств ионов-активаторов  $\text{Er}^{3+}$  (0,25 %) приводит к уменьшению частоты фононов более чем в 1,5 раза, по сравнению с неактивированной матрицей (рисунок 5.5 (а)). Наибольшее размягчение фононной моды достигается при концентрации  $\text{Er}^{3+}$ , равной 1 %. Дальнейшее увеличение концентрации активатора приводит к восстановлению частоты фононов до значения, близкого к полученному для чистой матрицы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

В рамках модели классического гармонического осциллятора известно, что частота колебаний решетки прямо пропорциональна квадратному корню отношения силовой постоянной взаимодействия атомов к их приведенной массе. Введение ионов  $\text{Er}^{3+}$  в матрицу наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, уменьшение параметра элементарной ячейки, обнаруженное методом рентгеновской дифракции (см. раздел 3.1), должно приводить к росту частоты колебаний. С другой стороны, увеличение приведенной массы атомов за счет замещения ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ , обладающих большей массой, должно способствовать снижению частоты фононов. Количественная оценка вкладов от этих противоположных эффектов ( $\Delta\omega_1$  и  $\Delta\omega_2$ ) в общее теоретическое изменение частоты

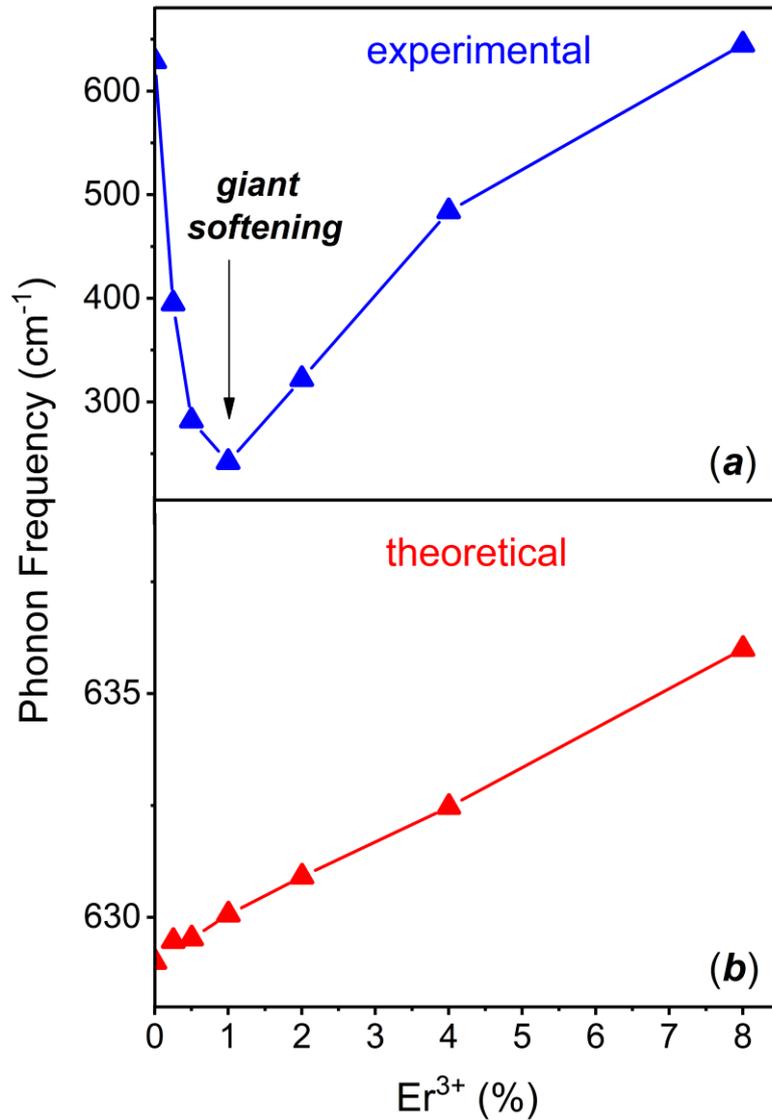


Рисунок 5.5 – Зависимость частоты фононов, участвующих в непрямом оптическом поглощении в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ , от концентрации ионов-активаторов: (a) – экспериментальные данные, (b) – результаты теоретического расчета

колебаний  $\Delta\omega_{th}$  была выполнена с использованием выражения:

$$\Delta\omega_{th} = \Delta\omega_1 + \Delta\omega_2 = -\omega_0(3 \cdot \gamma \cdot \Delta a/a_0 + \Delta M/2M_0), \quad (5.3)$$

где  $\omega_0$ ,  $a_0$  и  $M_0$  - частота фононов, параметр элементарной ячейки и приведенная масса для неактивированной матрицы  $Gd_2O_3$ ;  $\Delta a$  and  $\Delta M$  - абсолютные величины изменений постоянной решетки и приведенной массы

$Gd_2O_3$ , вызванные введением ионов  $Er^{3+}$ ;  $\gamma$  - параметр Грюнайзена (использовано значение 1,99 [122]).

Результаты расчетов, приведенные в таблице 5.1, показывают, что наибольший вклад в общее изменение частоты фононов вносит компонента  $\Delta\omega_1$ , связанная с уменьшением параметра элементарной ячейки. Как следствие, частота колебаний решетки  $Gd_2O_3$  должна монотонно увеличиваться при росте концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  (рисунок 5.5 (b)).

Теоретические расчеты не предсказывают эффекта гигантского размягчения фононов, наблюдаемого экспериментально. Причина такого несоответствия как на качественном, так и на количественном уровне может быть связана с тем, что модель расчета учитывает поведение только решеточных фононных мод. При этом экспериментально наблюдаемое фононное размягчение может отражать поведение локализованных фононных мод вблизи областей структурного разупорядочения, вызванных введением в решетку  $Gd_2O_3$  ионов-активаторов  $Er^{3+}$ .

Обнаруженный эффект гигантского размягчения фононов в активированных наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  открывает новые возможности для минимизации потерь

Таблица 5.1 - Изменения частоты фононов в наночастицах  $Gd_2O_3$ , индуцированные введением ионов  $Er^{3+}$ .  $\Delta\omega_{th}$  - расчетные данные ( $\Delta\omega_1, \Delta\omega_2$  - компоненты, связанные с уменьшением постоянной решетки и увеличением приведенной массы атомов, соответственно);

$\Delta\omega_{exp}$  - экспериментальные данные

Концентрация $Er^{3+}$ , %	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
$\Delta\omega_1$ , $cm^{-1}$	0.475	0.537	1.078	1.944	3.536	7.137
$\Delta\omega_2$ , $cm^{-1}$	-0.004	-0.009	-0.017	-0.035	-0.070	-0.139
$\Delta\omega_{th}$ , $cm^{-1}$	0.471	0.528	1.061	1.909	3.466	6.998
$\Delta\omega_{exp}$ , $cm^{-1}$	-234	-347	-387	-307	-145	16

при процессах излучательной релаксации возбуждения. Это позволит улучшить функциональные характеристики и повысить эффективность конверторов излучения на основе наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ .

### 5.3 Возбуждение и фотолюминесценция ионов $\text{Er}^{3+}$

На рисунке 5.6 показан спектр фотолюминесценции (ФЛ) наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  при длинах волн возбуждения 235 и 380 нм, соответствующих внутрицентровым оптическим переходам в ионах  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . В спектре ФЛ, записанном при возбуждении 235 нм, можно выделить два спектральных участка с полосами свечения, различными по природе и интенсивности. В видимой области наиболее интенсивные полосы ФЛ при 520, 550, 647 нм наряду со слабой

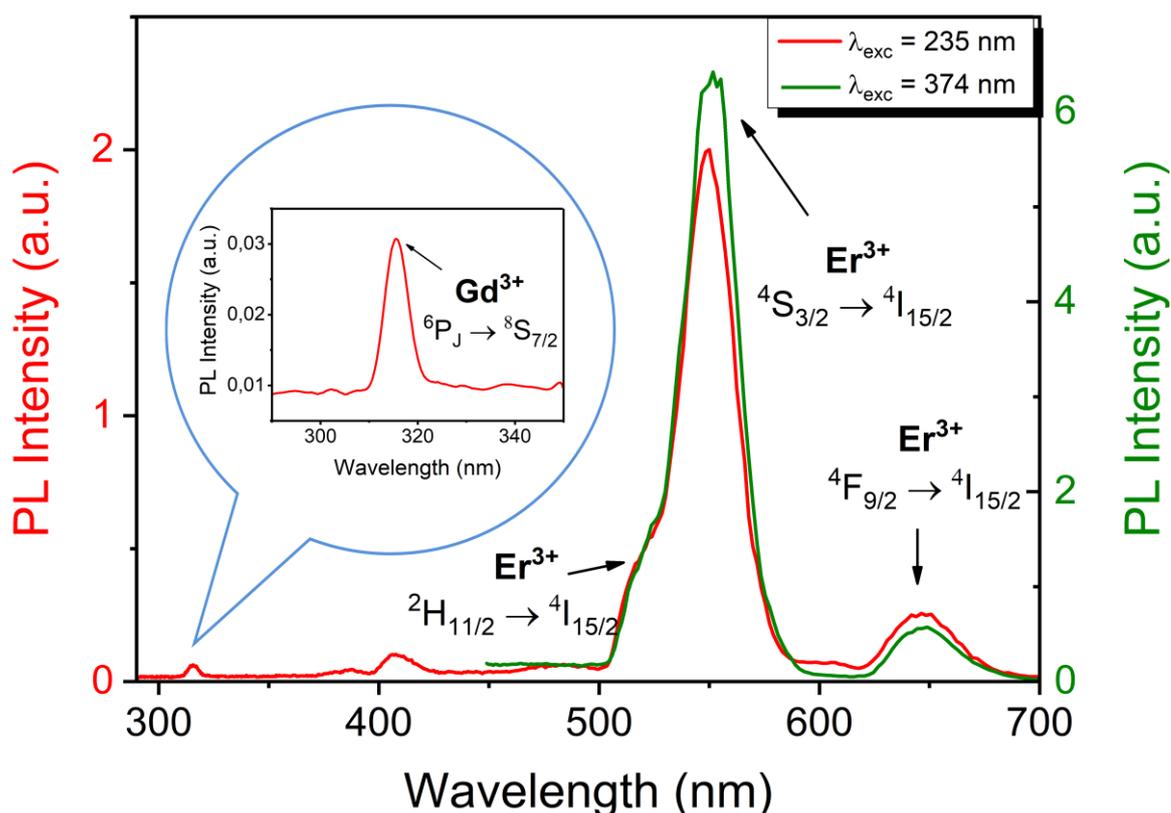


Рисунок 5.6 – Спектры фотолюминесценции наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (1 %) при возбуждении 235 нм (красная линия, левая шкала) и 374 нм (зеленая линия, правая шкала). На вставке показан увеличенный фрагмент спектра фотолюминесценции при возбуждении 235 нм. Стрелками показаны полосы, соответствующие оптическим переходам в ионах  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$

полосой при 408 нм соответствуют излучательным переходам в ионе  $\text{Er}^{3+}$  с возбужденных состояний  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^2\text{H}_{9/2}$  на основное  $^4\text{I}_{15/2}$  состояние [123]. В области ближнего УФ слабый сигнал ФЛ при 315 нм соответствует оптическому переходу  $^6\text{P}_J \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$  в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . Интенсивность данной полосы ФЛ на два порядка меньше по сравнению с интенсивностью основной полосы свечения иона  $\text{Er}^{3+}$ . При длине волны возбуждения 374 нм никаких новых полос в спектре ФЛ наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  не было зафиксировано, однако, наблюдается увеличение интенсивности всех эмиссионных сигналов (в 3 раза).

На рисунке 5.7 показаны спектры возбуждения полос ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  (550 нм) и  $\text{Gd}^{3+}$  (315 нм). ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  наиболее эффективно возбуждается по внутрицентровому механизму при поглощении фотонов с длиной волны

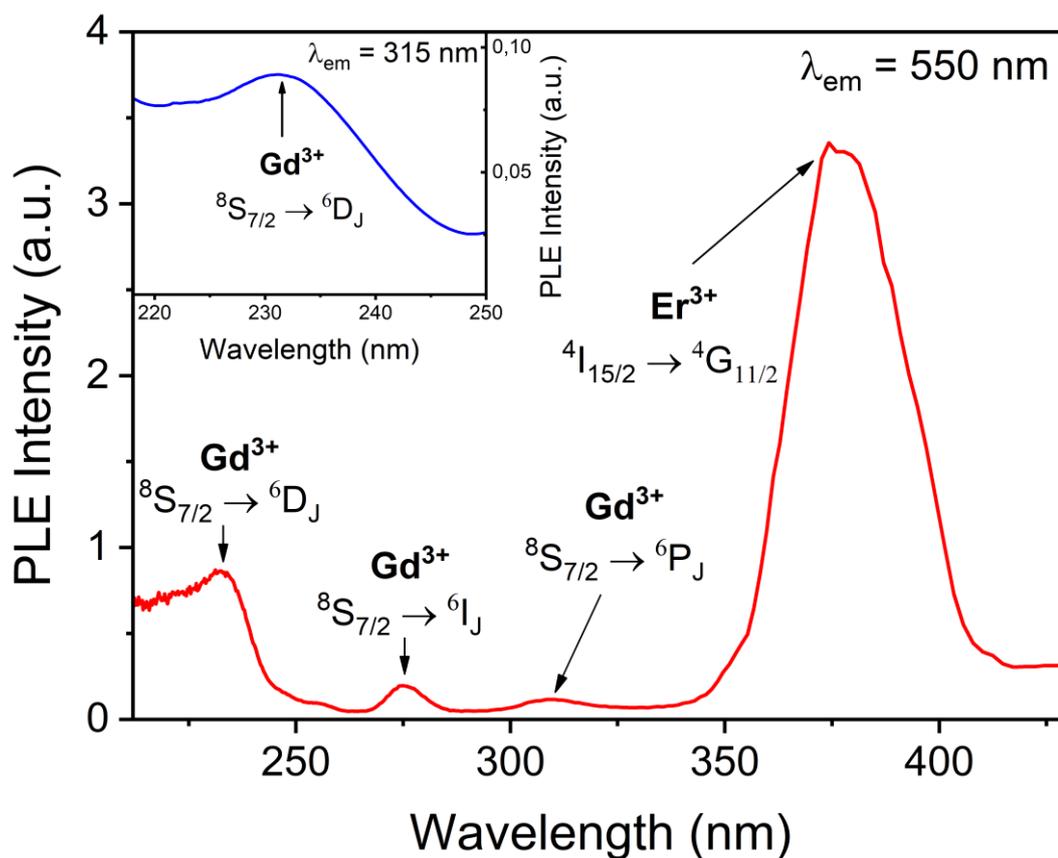


Рисунок 5.7 – Спектры возбуждения фотолуминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  (550 нм) и  $\text{Gd}^{3+}$  (315 нм, вставка) в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (1%). Стрелками показаны полосы, соответствующие оптическим переходам в ионах  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$

374 нм, что соответствует оптическому переходу  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ . Ряд селективных полос в коротковолновой области спектра (235, 275 и 310 нм) обусловлен переходами в ионе  $Gd^{3+}$  с основного  ${}^8S_{7/2}$  состояния на возбужденные уровни  ${}^6D_J$ ,  ${}^6I_J$  и  ${}^6P_J$ , соответственно. Оптическая активность ионов  $Gd^{3+}$ , которая также наблюдалась в неактивированных наночастицах  $Gd_2O_3$ , обусловлена дефектной природой данных ионов, обладающих искаженной энергетической структурой по сравнению с регулярными катионами матрицы (см. главы 3 и 4). Наличие полос, соответствующих ионам  $Gd^{3+}$ , в спектре возбуждения ФЛ ионов  $Er^{3+}$  указывает на реализацию передачи энергии в донорно-акцепторной паре  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . При этом релаксация возбуждения  $Gd^{3+}$  с высокоэнергетичного состояния  ${}^6D_J$  (235 нм) осуществляется по двум конкурирующим каналам: собственная ФЛ  $Gd^{3+}$  ( ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ , 315 нм) и безызлучательная передача энергии к эмиссионным центрам  $Er^{3+}$ . Таким образом, можно говорить о прямом (внутрицентровом) и непрямом (передача энергии от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$ ) способах возбуждения ФЛ ионов-активаторов  $Er^{3+}$ , как показано на энергетических диаграммах (рисунок 5.8).

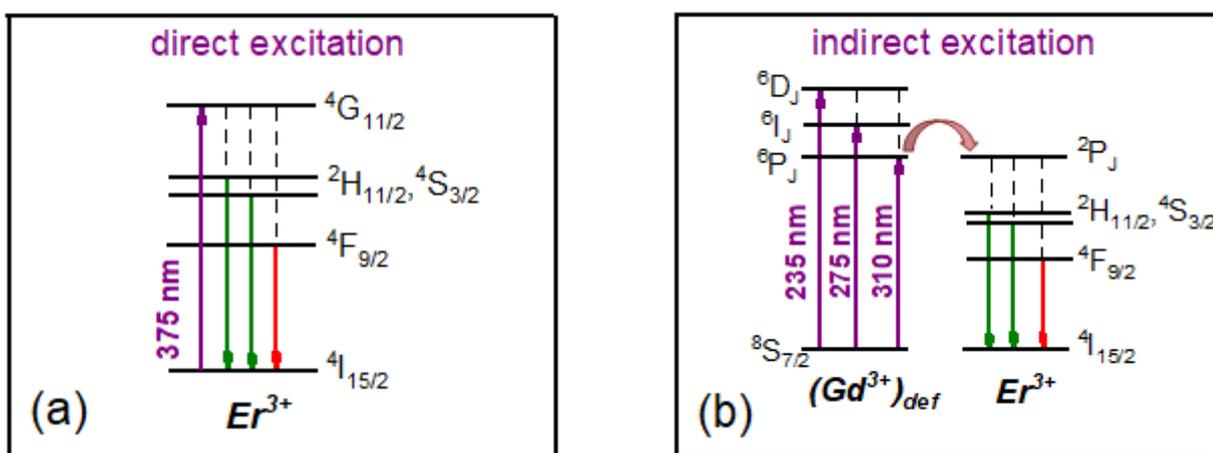


Рисунок 5.8 – Энергетические диаграммы, показывающие схемы (a) прямого (direct excitation) и (b) непрямого (indirect excitation) возбуждений фотолуминесценции ионов  $Er^{3+}$

Полученные результаты демонстрируют возможность преобразования УФ излучения в видимый свет в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  двумя способами: (1) за счет стоксовой люминесценции ионов  $Er^{3+}$ ; (2) путем передачи энергии возбуждения от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  к ионам-активаторам  $Er^{3+}$ . Вторым способом представляет альтернативный канал для конверсии УФ излучения, в котором участвуют собственные дефекты матрицы нано- $Gd_2O_3$ . Это определяет одно из главных преимуществ системы  $Gd_2O_3:Er$ , заключающееся в отсутствии необходимости введения в основную решетку ионов-доноров возбуждения, поскольку эту роль выполняют «дефектные» ионы  $Gd^{3+}$ , входящие в состав матрицы  $Gd_2O_3$ .

#### 5.4 Выводы

1. Обнаружено три типа межзонных переходов в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ : прямые переходы, непрямые переходы с поглощением и непрямые переходы с испусканием фононов. Значение энергетической щели для прямых переходов, составляет 5,35 эВ для неактивированной матрицы  $Gd_2O_3$  и не меняется с введением ионов  $Er^{3+}$  и увеличением их концентрации. Вместе с тем, малые добавки ионов-активаторов (до 1 %) приводят к росту щели для непрямых переходов с участием фононов.

2. Сделаны теоретические оценки изменения частот фононов с учетом эффектов «сжатия» решетки и увеличения массы элементарной ячейки, показавшие результирующее приращение величины колебательных частот (порядка 5-7  $cm^{-1}$ ) при вхождении ионов  $Er^{3+}$  в структуру кубической модификации  $Gd_2O_3$ .

3. В случае непрямых переходов экспериментально обнаружено аномальное уменьшение частот фононов, участвующих в формировании края оптического поглощения. В отличие от теоретических прогнозов наблюдается резкое уменьшение частот фононов (вплоть до 450  $cm^{-1}$ ). Указанное явление классифицировано как «эффект гигантского размягчения» фононной моды в

наночастицах  $Gd_2O_3$ , индуцированный введением малых количеств ионов  $Er^{3+}$  (1 %).

4. Гигантское уменьшение частоты фононных мод объяснено изменением свойств локализованных дефектных колебаний вблизи структурных нарушений решетки при введении ионов  $Er^{3+}$ . Данная особенность указывает на дополнительные возможности снижения потерь на безызлучательные релаксации электронных возбуждений при конверсии излучения.

5. Фотолюминесценция активированных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  в видимой области спектра обусловлена оптическими переходами в ионах  $Er^{3+}$  возбуждается двумя способами: прямое внутрицентровое возбуждение ионов-активаторов и не прямое возбуждение за счет передачи энергии от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$ .

6. В наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  установлен дополнительный канал конверсии УФ излучения в видимый свет, реализующийся за счет переноса возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  с участием собственных дефектов катионной подрешетки матрицы  $Gd_2O_3$ .

## ГЛАВА 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ КОНВЕРСИИ УФ ИЗЛУЧЕНИЯ

### 6.1 Механизм и эффективность энергетического транспорта $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$

Для определения влияния концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  на люминесцентные свойства наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  и оценки эффективности передачи энергии в паре  $Gd^{3+} - Er^{3+}$  были проанализированы спектры ФЛ для всех образцов концентрационной серии  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-8 %), показанные на рисунках 6.1 и 6.2. Интенсивность собственной ФЛ ионов  $Gd^{3+}$ , выступающих в роли доноров энергии возбуждения, непрерывно уменьшается с увеличением концентрации  $Er^{3+}$ , что указывает на рост эффективности передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Данный факт обусловлен уменьшением донорно-акцепторного расстояния  $Gd^{3+} - Er^{3+}$  при увеличении концентрации активатора  $Er^{3+}$ .

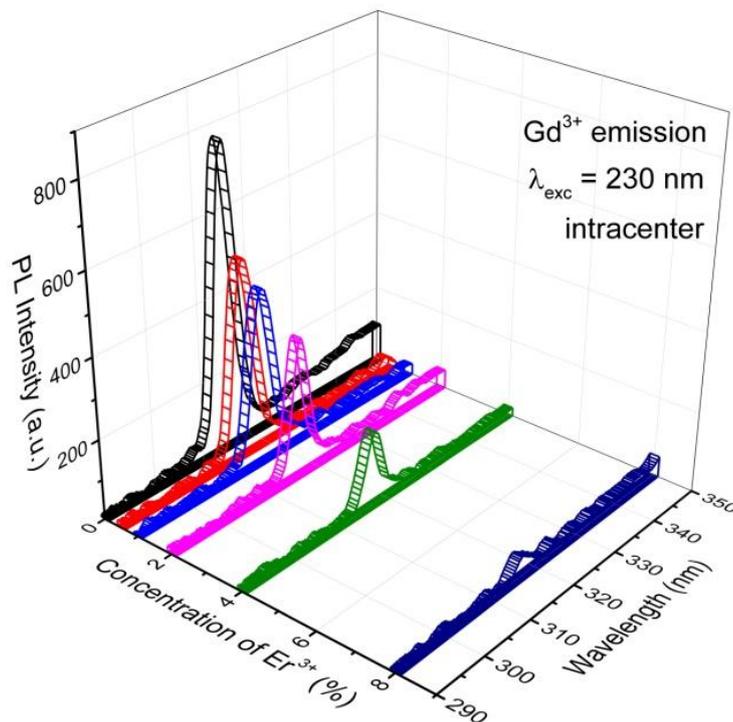


Рисунок 6.1 – Спектры ФЛ наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  с различной концентрацией ионов  $Er^{3+}$ . Полоса свечения 315 нм соответствует собственной ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении 230 нм

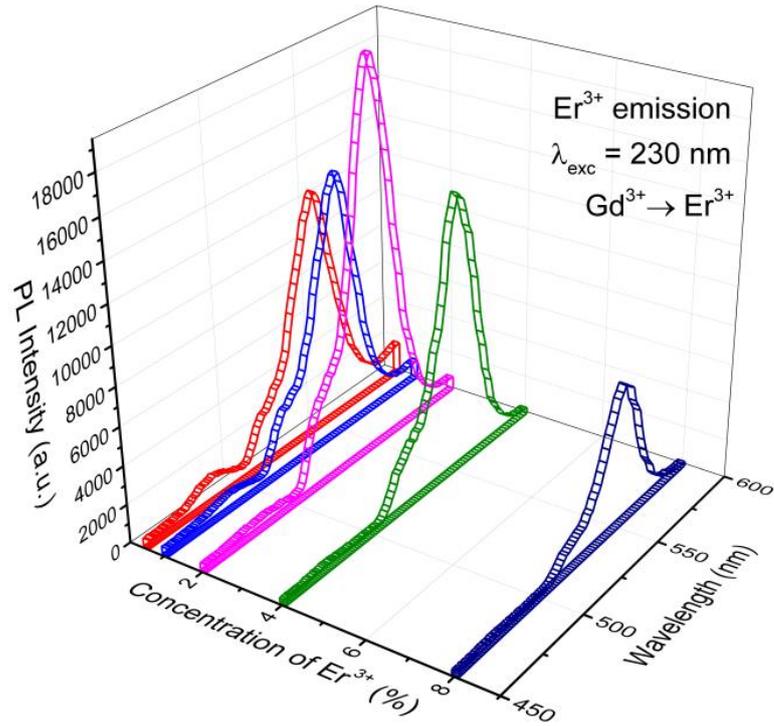


Рисунок 6.2 – Спектры ФЛ наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  с различной концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Полосы свечения 520 и 550 нм соответствуют оптическим переходам в ионах  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении 230 нм за счет передачи энергии от «дефектных» ионов  $\text{Gd}^{3+}$

Передача энергии в паре  $\text{Gd}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  является основным этапом конверсии УФ излучения в видимый свет в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  и определяет её общую эффективность. Расчет эффективности передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  ( $\eta$ ) был выполнен на основе изменения интенсивности собственного свечения ионов-доноров  $\text{Gd}^{3+}$  в матрице  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при введении ионов-акцепторов  $\text{Er}^{3+}$  в соответствии с выражением [124]:

$$\eta = 1 - \frac{I}{I_0}, \quad (6.1)$$

где  $I_0$  - интенсивность собственной ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в неактивированной матрице  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $I$  - интенсивность собственной ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ . Полученные значения  $\eta$  для различных концентраций ионов-активаторов  $\text{Er}^{3+}$  приведены в таблице 6.1. С увеличением концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  число

релаксаций возбужденных состояний «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  по пути  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  увеличивается, как показывают рассчитанные значения  $\eta$ .

Таблица 6.1 – Квантовая эффективность транспорта энергии в паре  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  в зависимости от концентрации ионов  $Er^{3+}$

Концентрация $Er^{3+}$ (%)	0,25	0,5	1	2	4	8
Эффективность $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ (%)	25	41	50	59	70	76

Несмотря на рост эффективности передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ , интенсивность ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при непрямом возбуждении имеет немонотонную зависимость от концентрации эмиссионных центров. Максимум свечения зарегистрирован для наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  (2 %). При дальнейшем увеличении концентрации  $Er^{3+}$  до 8 % интенсивность ФЛ уменьшается более, чем в два раза (рисунок 6.2). Уменьшение квантового выхода ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при увеличении их концентрации, начиная с 2 %, объясняется эффектом концентрационного тушения, заключающегося в миграции возбуждения между близлежащими эмиссионными центрами с последующей безызлучательной релаксацией на центрах тушения. Таким образом, интенсивность ФЛ ионов  $Er^{3+}$  зависит от целого ряда факторов, включая эффект «гигантского фононного размягчения», эффект концентрационного тушения и эффективность передачи энергии от донорных центров  $Gd^{3+}$ . В этой связи необходимо определение оптимальной концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  для достижения наибольшей эффективности преобразования энергии с учетом всех промежуточных стадий миграции возбуждения в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ .

Увеличение эффективности передачи энергии в паре  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  с ростом концентрации ионов-акцепторов  $Er^{3+}$  обусловлено сокращением донорно-акцепторного расстояния. Среднее расстояние между донором и акцептором возможно оценить при условии известных концентраций обоих типов ионов. Поскольку ионы  $Gd^{3+}$ , выполняющие роль доноров возбуждения, представляют

собой дефектные центры матрицы  $Gd_2O_3$ , сформировавшиеся на этапе синтеза, их концентрация заведомо неизвестна и ее определение представляет собой отдельную задачу. Для решения этой проблемы были использованы спектральные данные отражения и поглощения, описанные в главе 5. Спектры отражения и поглощения наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  содержат ряд полос, соответствующих внутрицентровым переходам поглощения как в ионах  $Er^{3+}$ , так и в ионах  $Gd^{3+}$ . Наиболее интенсивные полосы зарегистрированы для оптических переходов  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  ( $Er^{3+}$ ) и  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$  ( $Gd^{3+}$ ). Сравнивая интегральные интенсивности этих полос при известной концентрации ионов  $Er^{3+}$ , можно оценить среднюю концентрацию «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$ . Однако, необходимо учесть различие в значениях силы осциллятора для соответствующих переходов. Из литературных данных известно, что сила осциллятора оптического перехода  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  в ионах  $Er^{3+}$  составляет порядка  $f = (17 - 35) \cdot 10^{-7}$ , а в ионах  $Gd^{3+}$  для перехода  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_J$  порядка  $f = (8 - 17) \cdot 10^{-7}$  [125, 126]. Таким образом, сила осциллятора оптического перехода поглощения для иона  $Gd^{3+}$  имеет в два раза меньшую величину по сравнению с таковой для ионов  $Er^{3+}$ . Учитывая данный факт, была оценена концентрация дефектных ионов  $Gd^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ , которая составила 4,5-5,5 %. Диапазон полученных значений включает в себя возможную ошибку в определении концентрации на этапе аналитических расчетов и разброс величин, рассчитанных для всех образцов концентрационной серии  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-8 %).

Оценка среднего расстояния между донором и акцептором  $R_{Gd-Er}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  была выполнена с помощью следующего выражения [127]:

$$R_{Gd-Er} = 2 \left( \frac{3V}{4\pi CN} \right)^{1/3}, \quad (6.2)$$

где  $V$  - объем элементарной ячейки;  $C = C_D + C_A$  - сумма концентраций донора  $C_D$  и акцептора  $C_A$ ;  $N$  - число формульных единиц в элементарной ячейке ( $N=16$  для  $Gd_2O_3$  с кубической кристаллической структурой). Полученные

значения  $R_{Gd-Er}$  приведены в таблице 6.2. С ростом концентрации акцептора  $Er^{3+}$  среднее донорно-акцепторное расстояние уменьшается, что обуславливает рост эффективности передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ .

Таблица 6.2 – Среднее донорно-акцепторное расстояние  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-8 %)

Концентрация $Er^{3+}$ (%)	Среднее донорно-акцепторное расстояние $R_{Gd-Er}$ (Å)
0.25	13.8 - 14.7
0.5	13.6 - 14.5
1	13.2 - 14.0
2	12.6 - 13.2
4	11.7 - 12.1
8	10.4 - 10.6

Передача энергии от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  к эмиссионным центрам  $Er^{3+}$  осуществляется путем безызлучательного резонансного переноса возбуждения. Существует несколько механизмов безызлучательной передачи энергии, которые могут быть обусловлены электростатическим и/или обменным взаимодействием донора и акцептора. Согласно теории Декстера [128, 129] электростатические взаимодействия, обусловленные кулоновскими силами, имеют место при относительно больших донорно-акцепторных расстояниях (40-70 Å для диполь-дипольных взаимодействий и 10-30 Å для диполь-квадрупольных и квадруполь-квадрупольных взаимодействий). Обменный механизм реализуется при малых расстояниях между донором и акцептором (менее 10 Å), поскольку требует пространственного орбитального перекрытия. При мультипольном взаимодействии отношение интенсивностей ФЛ донора в

отсутствии и присутствии акцептора ( $I_0$  и  $I$ , соответственно) пропорционально суммарной концентрации донора и акцептора  $C = C_D + C_A$  согласно выражению:

$$\frac{I_0}{I} \propto C^{S/3}, \quad (6.3)$$

где  $S$  - показатель степени, определяющий тип мультипольного взаимодействия (6, 8 и 10 для дипольно-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий, соответственно). На рисунке 6.3 показаны зависимости  $I_0/I$  от  $C^{S/3}$  для различных видов мультипольных взаимодействий. Для всех рассматриваемых случаев данные, полученные для образцов с концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$  от 0,25 до 4 %, могут быть линейно аппроксимированы

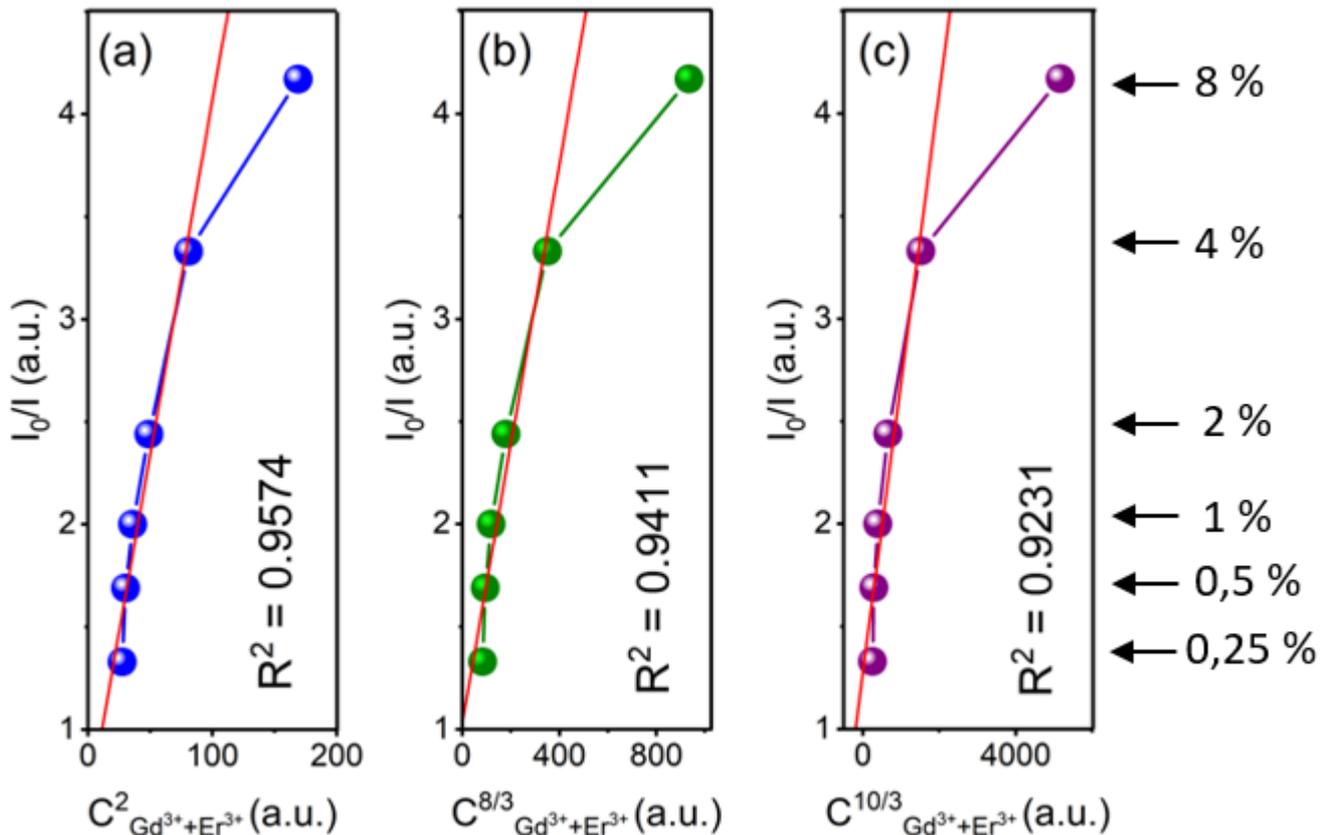


Рисунок 6.3 – Определение механизмов переноса возбуждения в паре  $\text{Gd}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ . (a) Диполь-дипольное, (b) диполь-квадрупольное и (c) квадруполь-квадрупольное взаимодействия. Критерий – линейная аппроксимация. Выпадающая точка при 8 %  $\text{Er}^{3+}$  отражает включение дополнительного (обменного) механизма передачи энергии

с различной величиной погрешности. Наименьшая ошибка при аппроксимации получена для случаев диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействий. Учитывая значения донорно-акцепторного расстояния (12-14 Å), можно предположить, что взаимодействие между ионами  $Gd^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-4 %) представлено совокупностью двух указанных составляющих, однако, доминирует диполь-квадрупольный механизм.

Следует отметить, что во всех зависимостях  $I_0/I$  от  $C^{S/3}$  точка, соответствующая концентрации акцептора 8 %, существенно отклоняется от линейной закономерности. Данный факт свидетельствует об изменении механизма донорно-акцепторного взаимодействия. При малых расстояниях между донором и акцептором возрастает вероятность обменного взаимодействия. Как показали предыдущие расчеты (таблица 6.2), при увеличении концентрации ионов  $Er^{3+}$  до 8 % донорно-акцепторное расстояние сокращается до 10.5 Å, что является приемлемым для реализации обменного взаимодействия.

Полученные закономерности позволяют предположить, что передача энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  реализуется за счет нескольких механизмов взаимодействия. При малых значениях концентрации ионов-акцепторов  $Er^{3+}$  (0,25-4 %) доминирует диполь-квадрупольное взаимодействие. С дальнейшим увеличением концентрации акцептора до 8 % дополнительный вклад в перенос возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  вносит обменное взаимодействие.

Дополнительный канал конверсии УФ излучения в видимый свет за счет передачи энергии от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  к ионам-активаторам  $Er^{3+}$ , обнаруженный в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ , создает перспективы повышения эффективности преобразования энергии в функциональных конверсионных материалах. Несмотря на ряд преимуществ альтернативного канала конверсии, механизм взаимодействия в ионной паре  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  имеет достаточно сложный характер, поскольку в нем участвуют дефектные состояния матрицы. В этой связи, проблема определения общей квантовой эффективности конверсии УФ

излучения в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  требует специального рассмотрения и определяет дальнейшее направление исследования.

## **6.2 Температурное поведение фотолюминесценции**

### **6.2.1 Прямое возбуждение ионов $\text{Er}^{3+}$**

Решение фундаментальной научной задачи, связанной с пониманием механизмов излучательных и безизлучательных релаксаций возбуждения, может быть реализовано с помощью анализа температурного поведения люминесценции. Для большинства материалов с кристаллической структурой температурное тушение внутрицентральной люминесценции описывается классическим законом Мотта [130]. Вместе с тем, для аморфных структур зачастую наблюдается несоответствие экспериментальных данных традиционной модели Мотта. Данный факт объясняется высокой степенью статического беспорядка (так называемые «замороженные фононы»), которая приводит к значительному уменьшению интенсивности свечения даже при криогенных температурах [131]. Как показали наши предыдущие исследования, оптические свойства наночастиц зависят не только от статической компоненты структурного беспорядка, но и от динамической составляющей, обусловленной электрон-фононным взаимодействием (см. главу 4). Таким образом, анализ температурного поведения люминесценции в наночастицах требует учета нескольких факторов, включая размерный эффект, природу собственных дефектов и степень общего структурного беспорядка в матрице.

Настоящий раздел посвящен комплексному сравнительному анализу особенностей температурного тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при реализации двух различных каналов преобразования УФ излучения: (1) классическое прямое внутрицентровое возбуждение ионов  $\text{Er}^{3+}$ ; (2) альтернативный канал преобразования энергии за счет передачи возбуждения в паре  $\text{Gd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ . Предложенные подходы к описанию и интерпретации результатов позволяют определить влияние структурных и энергетических

параметров ионов-доноров на спектрально-люминесцентные свойства ионов-акцепторов и оценить общую квантовую эффективность преобразования излучения.

На рисунке 6.4 (а) показаны температурные зависимости интегральной интенсивности полосы ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  с максимумом 550 нм при прямом внутрицентровом возбуждении для образцов с различной концентрацией активатора (0,25-8 %). Все кривые тушения содержат область низкотемпературного плато, однако его протяженность различна для образцов с различной концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Интенсивность ФЛ наиболее устойчива к изменению температуры для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , содержащих 1 % ионов-активаторов, на что указывает наиболее протяженное низкотемпературное плато на соответствующей кривой тушения. Для данного образца при увеличении температуры до 300 К интенсивность ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  уменьшается на 20 % по сравнению со значением, измеренным при криогенных температурах. Наибольшему температурному тушению подвержена ФЛ образца  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (8 %),

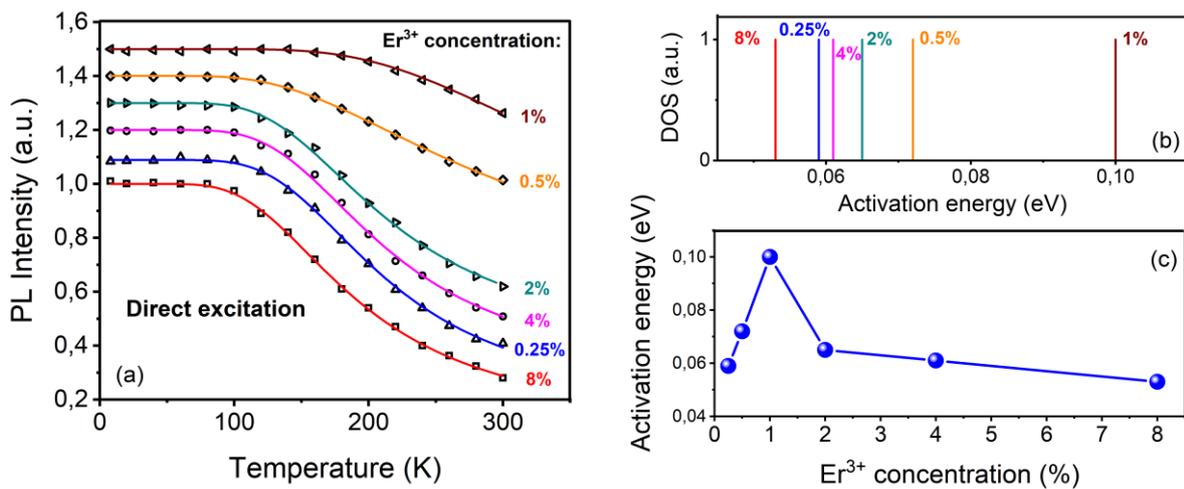


Рисунок 6.4 – Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (0,25-8 %) при прямом внутрицентровом возбуждении (а), для наглядности кривые смещены относительно друг друга по оси ординат. Дискретные значения энергии активации тушения ФЛ (b) и их зависимость от концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  (c)

интенсивность которой уменьшается на 70 % при увеличении температуры от 8 до 300 К.

Все кривые тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при прямом внутрицентровом возбуждении описываются классическим законом Мотта [130]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a / kT)}, \quad (6.3)$$

где  $I_0$  - интенсивность ФЛ при  $T \rightarrow 0$ ;  $E_a$  - энергия активации тушения ФЛ, характеризующая высоту термоактивационного барьера для безызлучательного перехода из возбужденного состояния иона на основной энергетический уровень;  $C$  - предэкспоненциальный множитель, прямо пропорциональный вероятности безызлучательной релаксации возбуждения. Для всех образцов энергия активации тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при прямом возбуждении дискретна, однако имеет различные значения (рисунок 6.4 (b), таблица 6.3). Наибольшее значение  $E_a$  получено для наночастиц, содержащих 1 % ионов-активаторов (рисунок 6.4 (c)), что следует из наиболее протяженного низкотемпературного плато на соответствующей кривой тушения (рисунок 6.4 (a)). Наименьшее значение термоактивационного барьера зарегистрировано для наночастиц с наибольшей концентрацией ионов  $\text{Er}^{3+}$  (8 %).

Особенности температурного тушения ФЛ ионов-активаторов напрямую связаны с колебательными характеристиками матрицы, поскольку снижение интенсивности ФЛ с ростом температуры обусловлено безызлучательными релаксациями возбужденных состояний с участием фононов. Следует отметить,

Таблица 6.3 – Энергия активации тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при прямом внутрицентровом возбуждении

Концентрация $\text{Er}^{3+}$ (%)	0,25	0,5	1	2	4	8
Энергия активации тушения ФЛ (эВ)	0,059	0,072	0,1	0,065	0,061	0,053

что изменения энергии активации тушения ФЛ в зависимости от концентрации активатора имеют некую корреляцию с изменением частоты фононов. В главе 5 был описан новый эффект «гигантского размягчения фононной моды», впервые обнаруженный в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$ . Было установлено, что введение малых количеств ионов  $Er^{3+}$  (до 1 %) в наночастицы  $Gd_2O_3$  приводит к резкому уменьшению частоты колебаний матрицы. Вместе с тем, данные температурного тушения указывают на увеличение термоактивационного барьера тушения ФЛ в ряду наночастиц с малыми концентрациями активатора (рисунок 6.4 (b)). С дальнейшим ростом концентрации ионов  $Er^{3+}$  (2-8 %) наблюдается обратный эффект – рост частоты фононов и уменьшение энергии активации тушения ФЛ. Выявленные закономерности указывают на то, что данные эффекты могут быть связаны друг с другом и обусловлены изменением энергетических и колебательных характеристик матрицы  $Gd_2O_3$  при введении ионов-активаторов  $Er^{3+}$ .

### 6.2.2 Непрямое возбуждение ионов $Er^{3+}$

Температурные зависимости ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  претерпевают существенные изменения (рисунок 6.5 (a-c) и рисунок 6.6 (a-c)). Рассмотрим область малых концентраций ионов  $Er^{3+}$  (0,25-2 %). Для наночастиц с концентрацией активатора 0,25 % наблюдается существенное сокращение протяженности низкотемпературного плато на кривых тушения  $I(T)$  по сравнению со случаем прямого возбуждения, в то время как для образцов, содержащих 0,5, 1 и 2 %  $Er^{3+}$ , Моттовское плато полностью отсутствует, и тушение ФЛ начинается уже при криогенных температурах. Кроме того, зависимости  $I(T)$  имеют неэлементарный вид и содержат две отдельные температурные области (8-80 К) и (100-300 К), которые особенно отчетливо проявляются для образцов  $Gd_2O_3$  с 0,5% и 1 %  $Er^{3+}$ .

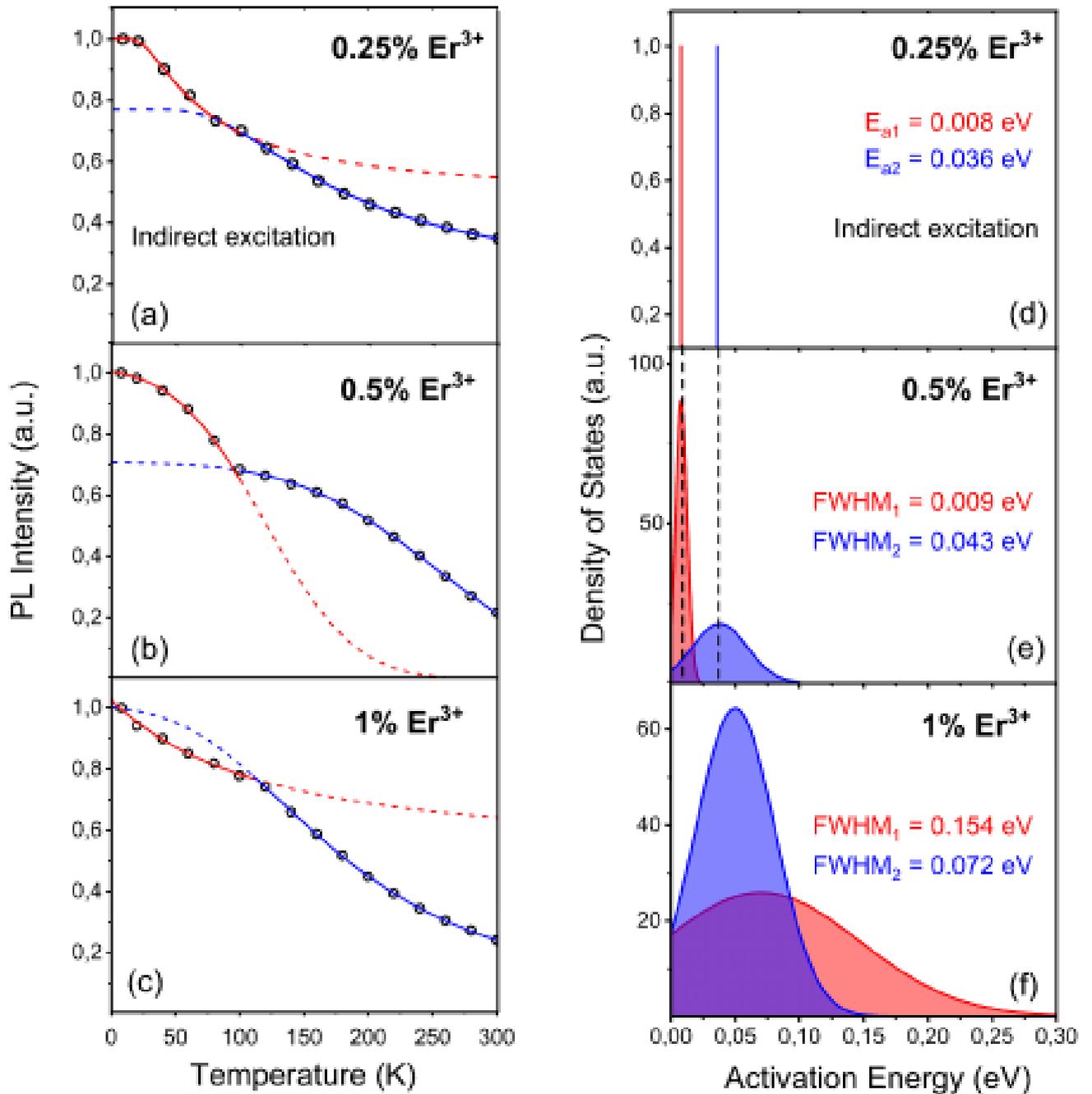


Рисунок 6.5 – Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> в наночастицах Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (0,25-1 %) при непрямом возбуждении за счет передачи энергии Gd<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup> (a-c). Распределение оптических центров Er<sup>3+</sup> по энергии активации тушения ФЛ (d-f)

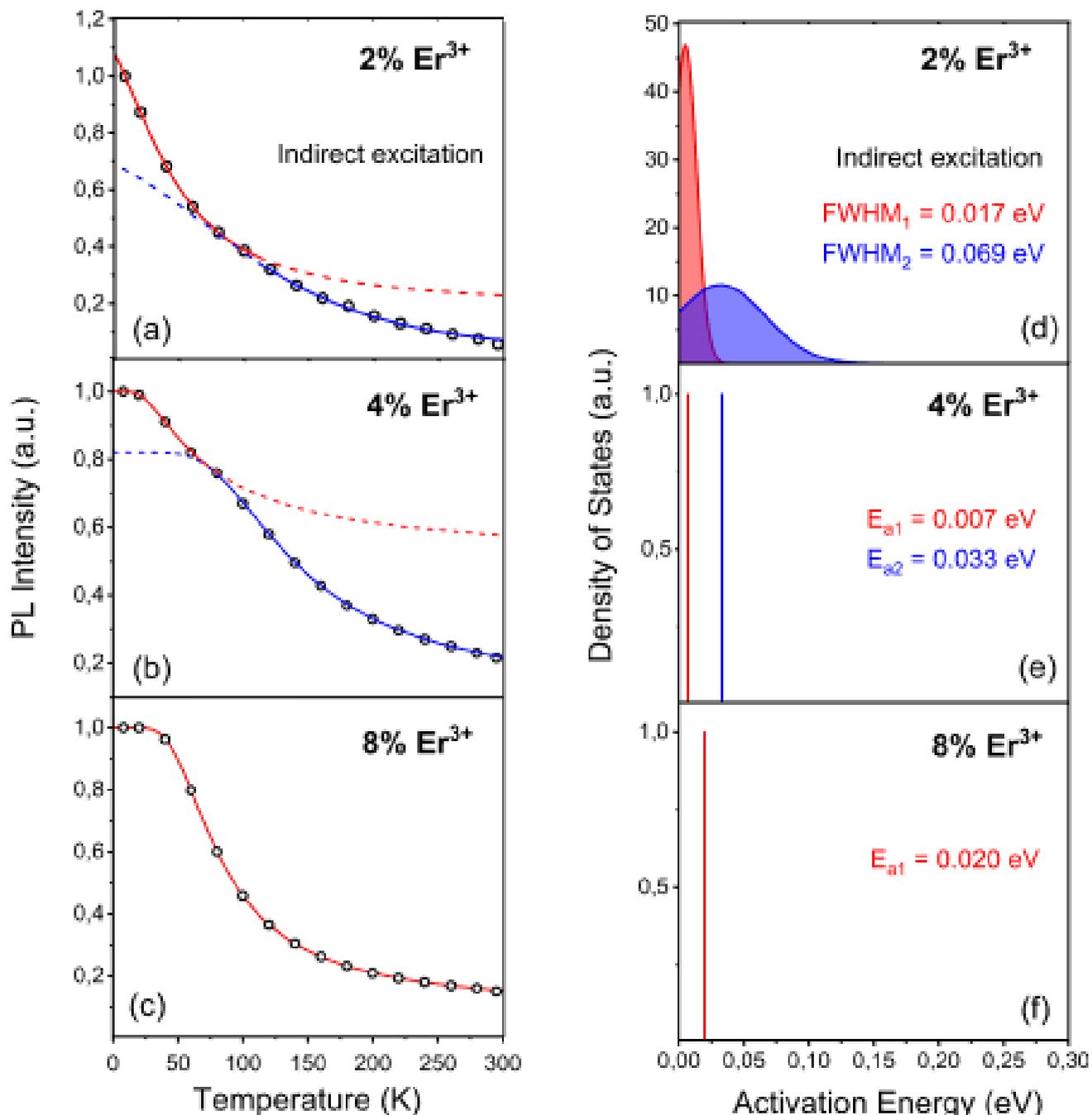


Рисунок 6.6 – Температурные зависимости интегральной интенсивности ФЛ ионов Er<sup>3+</sup> в наночастицах Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (2-8 %) при непрямом возбуждении за счет передачи энергии Gd<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup> (a-c). Распределение оптических центров Er<sup>3+</sup> по энергии активации тушения ФЛ (d-f)

Кривая тушения ФЛ наночастиц Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (0,25 %) в пределах каждой температурной области может быть описана законом Мотта с различными дискретными значениями энергии активации (рисунок 6.5 (d)). Значение  $E_a$

тушения ФЛ в области низких температур (8-80 К) на порядок меньше значения термоактивационного барьера для тушения ФЛ в области высоких температур (100-300 К). Вместе с тем, энергии активации для обеих температурных областей принимают меньшие значения по сравнению с  $E_a$  тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при прямом внутрицентровом возбуждении.

С дальнейшим увеличением концентрации активатора (до 2 %) низкотемпературное плато на кривых  $I(T)$  полностью отсутствует, что указывает на недискретный характер термоактивационного барьера для тушения ФЛ. Подобные эффекты наблюдались для ряда аморфных систем с высокой степенью структурного беспорядка, когда оптические центры одного типа характеризуются различными энергетическими параметрами ввиду различного локального окружения в ближнем порядке [132]. Явление немонотонного активационного барьера для тушения ФЛ учитывается в эмпирическом выражении Стрита [133]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(T/T_0)}, \quad (6.4)$$

где  $T_0$  - параметр, характеризующий степень разупорядочения эмиссионных центров по структурным и энергетическим характеристикам. Экспериментальные данные температурного тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  для случая непрямого возбуждения в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , содержащих 0,5, 1 и 2 % активатора могут быть удовлетворительно описаны выражением (6.3) в пределах двух отдельных температурных областей. Полученные значения параметра  $T_0$  приведены в таблице 6.4. Установлено, что для всех указанных образцов, кроме наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (1 %), величина параметра  $T_0$ , полученного при анализе высокотемпературной области, почти в два раза превышает значение, полученное для низкотемпературного диапазона. При этом наибольшие значения  $T_0$  в обеих температурных областях получены для наночастиц с 1% активатора.

Таблица 6.4 – Значения параметра  $T_0$  в эмпирическом выражении Стрита, полученные при анализе температурного тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

Концентрация $\text{Er}^{3+}$ (%)	0.5		1		2	
Температурная область, К	8-80	100-300	8-80	100-300	8-80	100-300
Параметр $T_0$ , К	43	86	344	115	67	103

При анализе области больших концентраций активатора (4 и 8 %) была обнаружена обратная тенденция изменения кривых температурного тушения ФЛ. Для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (4 %) в зависимости  $I(T)$  прослеживается слабое низкотемпературное плато, и кривая температурного тушения может быть описана законом Мотта, однако, по-прежнему с различными параметрами в пределах двух температурных областей. При этом для образца  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (8 %) регистрируется классическая кривая температурного тушения, подчиняющаяся закону Мотта во всем температурном диапазоне (рисунок 6.6 (с)) по аналогии со случаем прямого внутрицентрового возбуждения (рисунок 6.4 (а)).

Полученные результаты показывают, что кривые температурного тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении имеют неэлементарный характер и содержат две температурные области. Кроме того, экспериментальные данные в различных температурных областях описываются выражением Стрита с различными параметрами. Данный факт указывает не только на существование распределения оптических эмиссионных центров по энергии активации тушения ФЛ, но и на полимодальный характер этого распределения. В таком случае интегральная интенсивность ФЛ представляет собой суперпозицию внутрицентровых оптических переходов в статистически распределенном ансамбле эмиссионных центров с различными энергетическими параметрами. Для корректного анализа кривых  $I(T)$  выражение для закона Мотта (6.3) было модифицировано путем введения дополнительного параметра  $g(E_a)$ ,

характеризующего функцию распределения оптических центров по энергии активации тушения ФЛ [133, 134]:

$$I(T) = \int_0^{\infty} \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a / kT)} g(E_a) dE_a. \quad (6.5)$$

Данный подход к анализу кривых  $I(T)$  был успешно реализован нами ранее для ряда низкоразмерных систем, и наиболее точная аппроксимация экспериментальных результатов обеспечивалась при Гауссовой функции распределения [133]:

$$g(E_a) = \frac{1}{w\sqrt{\pi}/2} \exp\left(-2 \frac{(E_a - E_0)^2}{w^2}\right), \quad (6.6)$$

где  $E_0$  и  $w$  - параметры, характеризующие положение максимума и значение *FWHM* распределения, соответственно. Аналитическое выражение (6.4) хорошо описывает экспериментальные данные  $I(T)$  в пределах обеих температурных областей для наночастиц, активированных ионами  $\text{Er}^{3+}$  с концентрациями 0,5, 1 и 2 % (рисунок 6.5 (b,c) и рисунок 6.6 (a)). При этом оптические центры  $\text{Er}^{3+}$  имеют бимодальное распределение по энергии активации тушения ФЛ (рисунок 6.5 (e,f) и рисунок 6.9 (d)), представляющее собой сумму двух гауссианов с различными параметрами  $E_0$  и  $w$ . В таблице 6.5 обобществлены полученные данные о температурном поведении ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении.

Для случая непрямого возбуждения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  главной особенностью является наличие бимодального термоактивационного барьера для тушения ФЛ и его трансформация от дискретной формы к дисперсному распределению при увеличении концентрации активатора (рисунок 6.5).

Процесс преобразования энергии при непрямом возбуждении включает в себя несколько стадий: возбуждение «дефектных» ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , передача энергии в паре  $\text{Gd}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ , излучательные переходы в ионах  $\text{Er}^{3+}$ .

Таблица 6.5 – Параметры тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при непрямом возбуждении.  $E_a$  - дискретное значение энергии активации тушения ФЛ для случая классического закона Мотта и максимум распределения при дисперсном термоактивационном барьере;  $FWHM$  - полуширина распределения

$\text{Er}^{3+}$ , %	Температурная область, К	Закон тушения	Параметры	
			$E_a$ , эВ	$FWHM$ , эВ
0,25	8-80	Мотт	0.008	-
	100-300		0.036	-
0,5	8-80	Стрит	0.008	0.009
	100-300		0.036	0.043
1	8-80	Стрит	0.070	0.154
	100-300		0.050	0.072
2	8-80	Стрит	0.005	0.017
	100-300		0.032	0.069
4	8-80	Мотт	0.007	-
	100-300		0.033	-
8	8-300	Мотт	0.020	-

Поскольку при прямом внутрицентровом возбуждении энергия активации тушения принимает унимодальное дискретное значение, логично предположить, что все изменения, наблюдаемые при реализации непрямого канала  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ , обусловлены процессами, происходящими на начальных стадиях возбуждения и связаны с энергетическими состояниями иона-донора  $\text{Gd}^{3+}$ . В этой связи следующий этап исследований состоял в анализе температурного поведения собственной ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  как в номинально чистой матрице  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , так и в активированных наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ .

### 6.2.3 Прямое возбуждение «дефектных» ионов $Gd^{3+}$

Температурные зависимости собственной ФЛ 315 нм ионов  $Gd^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении 230 нм показаны на рисунках 6.7 и 6.8. В номинально чистой матрице  $Gd_2O_3$  кривая температурного тушения ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  характеризуется протяженным плато в области температур 8-180 К и хорошо описывается законом Мотта с энергией активации  $E_a = 0.15$  эВ. При введении малых количеств ионов  $Er^{3+}$  (0,25 %) низкотемпературное плато на кривой тушения ФЛ существенно сокращается, а в зависимости  $I(T)$  выделяется два температурных участка, которые могут быть описаны законом Мотта с различными параметрами. При этом полученные энергии активации тушения ФЛ для двух температурных участков ( $E_{a1} = 0.028$  эВ и  $E_{a2} = 0.076$  эВ) на порядок меньше значения, определенного для тушения ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  в неактивированной матрице  $Gd_2O_3$ . Таким образом, легирование оксида гадолиния ионами  $Er^{3+}$  в малых концентрациях приводит к бимодальному значению энергии активации тушения ФЛ оптических центров  $Gd^{3+}$ . С дальнейшим ростом концентрации активатора  $Er^{3+}$  (до 2 %) кривые температурного тушения ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  не могут быть аппроксимированы законом Мотта даже в пределах отдельных температурных областей и описываются выражением Стрита с различными значениями параметра  $T_0$ , приведенными в таблице 6.6, что указывает на наличие структурно-энергетического распределения оптических центров  $Gd^{3+}$ . Для анализа параметров этого распределения аппроксимация температурных зависимостей  $I(T)$  ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  была выполнена с помощью выражения (6.5). Установлено, что оптические центры  $Gd^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  (0,5-2%) имеют бимодальное распределение по энергии активации тушения ФЛ, представленное двумя гауссианами (рисунок 6.7 (g, h) и рисунок 6.8 (d)).

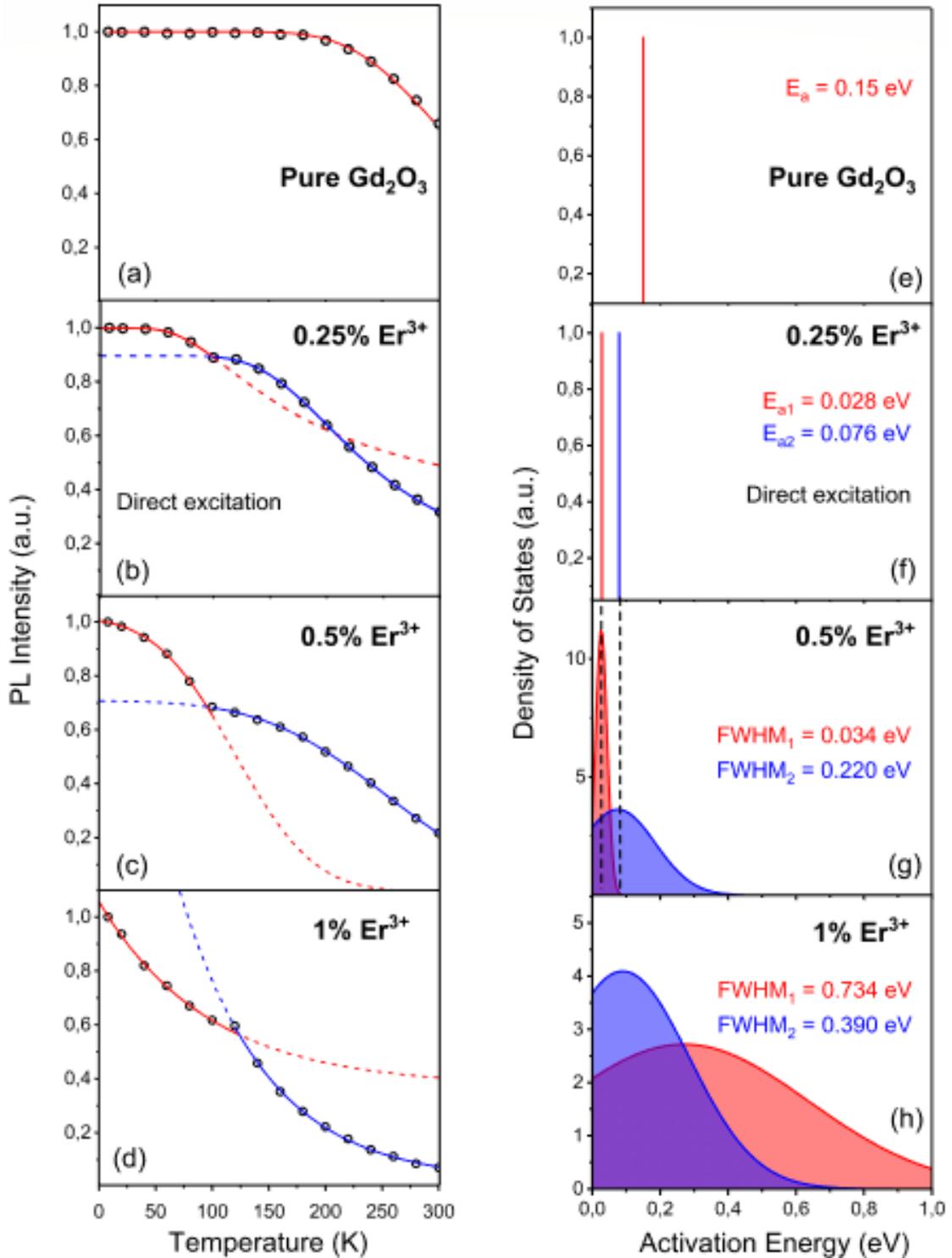


Рисунок 6.7 – Температурные зависимости интегральной интенсивности собственной ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  в номинально чистой матрице  $Gd_2O_3$  (a) и активированных наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-1 %) (b-d) при прямом внутрицентровом возбуждении 230 нм. Распределение оптических центров  $Gd^{3+}$  по энергии активации тушения ФЛ (e-h)

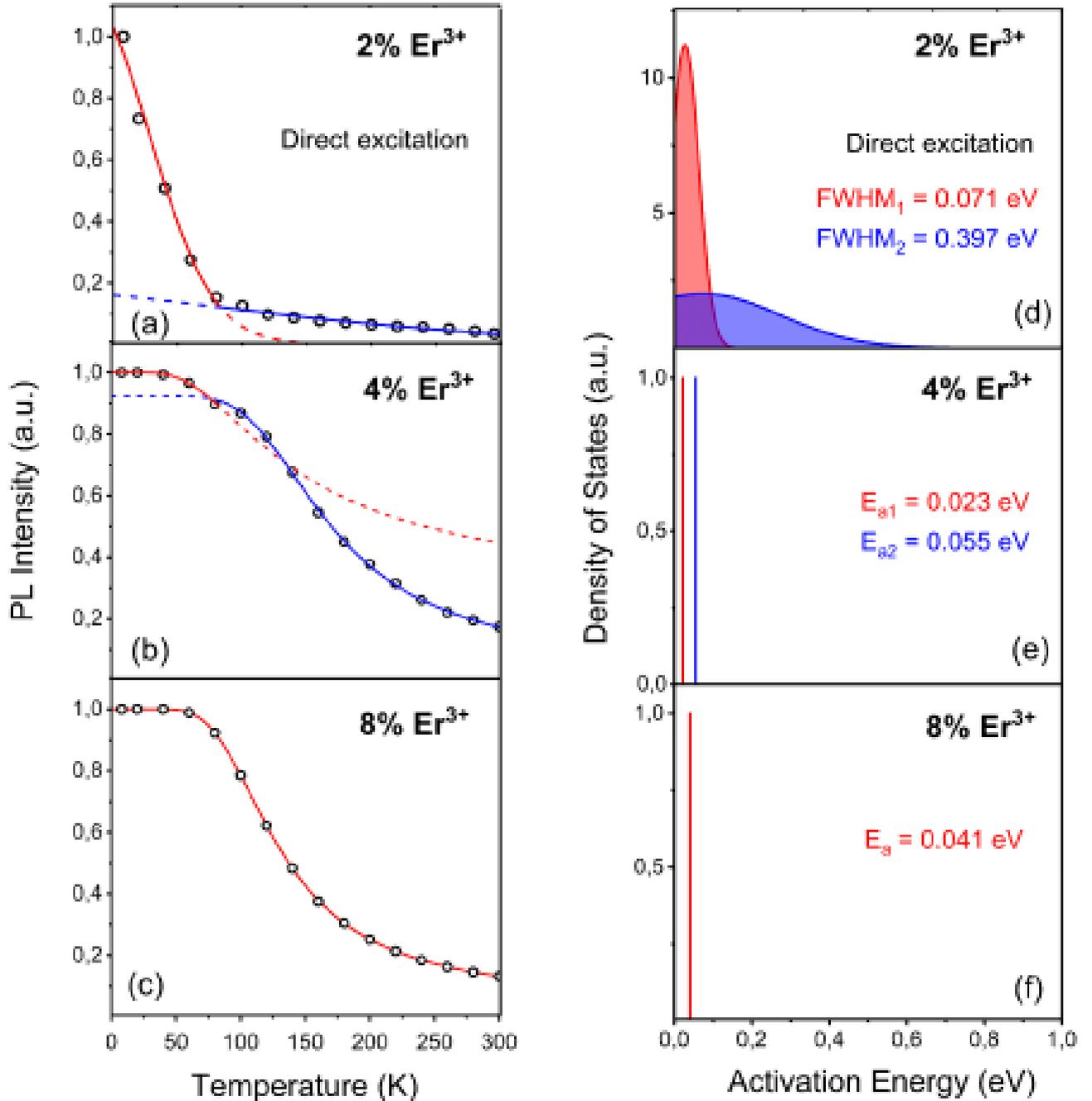


Рисунок 6.8 – Температурные зависимости интегральной интенсивности собственной ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  (2-8 %) (a-c) при прямом внутрицентровом возбуждении 230 нм. Распределение оптических центров  $Gd^{3+}$  по энергии активации тушения ФЛ (d-f)

Таблица 6.6 – Значения параметра  $T_0$  в эмпирическом выражении Стрита, полученные при анализе температурного тушения ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  при прямом возбуждении

Концентрация $Er^{3+}$ (%)	0,5		1		2	
Температурная область, К	8-80	100-300	8-80	100-300	8-80	100-300
Параметр $T_0$ , К	24	45	138	84	43	82

Таблица 6.7 – Параметры тушения ФЛ ионов  $Gd^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  при прямом возбуждении.  $E_a$  - дискретное значение энергии активации тушения ФЛ для случая классического закона Мотта и максимум распределения при дисперсном термоактивационном барьере;  $FWHM$  – полуширина распределения

$Er^{3+}$ , %	Температурная область, К	Закон тушения	Параметры	
			$E_a$ , эВ	$FWHM$ , эВ
0	8-300	Мотт	0.15	-
0,25	8-80	Мотт	0.028	-
	100-300		0.076	-
0,5	8-80	Стрит	0.028	0.034
	100-300		0.076	0.22
1	8-80	Стрит	0.270	0.734
	100-300		0.090	0.390
2	8-80	Стрит	0.028	0.071
	100-300		0.074	0.397
4	8-80	Мотт	0.023	-
	100-300		0.055	-
8	8-300	Мотт	0.041	-

С увеличением концентрации активатора  $\text{Er}^{3+}$  до 4 % наблюдается обратная тенденция в изменении характера кривых  $I(T)$ : прослеживается низкотемпературное плато, и кривая тушения ФЛ в пределах каждой температурной области может быть описана законом Мотта с соответствующими параметрами, близкими по значению к полученным для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (0,25 %). При концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  8 % температурное поведение ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  во всей температурной области описывается одной функцией Мотта, что указывает на дискретное унимодальное значение энергии активации тушения ФЛ (рисунок 6.8 (с, f)). Полученные данные о температурном поведении собственной ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  систематизированы в таблице 6.7.

Температурные зависимости собственной ФЛ ионов  $\text{Gd}^{3+}$  при прямом возбуждении и ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  имеют общие закономерности. Наличие бимодального распределения в значениях энергии активации тушения ФЛ ионов-акцепторов  $\text{Er}^{3+}$  обусловлено структурно-энергетическими особенностями ионов-доноров  $\text{Gd}^{3+}$ . В кубической кристаллической структуре  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Gd}^{3+}$  могут занимать две неэквивалентные катионные позиции: низкосимметричная  $C_2$  – позиция без центра инверсии и  $S_6$  – узел с инверсионной симметрией. Вследствие различного локального окружения, ионы  $\text{Gd}^{3+}$ , занимающие  $C_2$  и  $S_6$  – позиции имеют различную энергетическую структуру даже в идеальной стехиометричной матрице  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [135]. Вместе с тем, ранее было показано, что ионы  $\text{Gd}^{3+}$ , участвующие в передаче возбуждения к центрам  $\text{Er}^{3+}$  и обеспечивающие дополнительный канал преобразования энергии, имеют дефектную природу, обусловленную наличием кислородных вакансий в ближнем окружении. Это приводит к еще большему различию в энергетической структуре двух неэквивалентных центров  $\text{Gd}^{3+}$ . На основе полученных данных можно предположить, что бимодальный характер энергии активации тушения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении обусловлен наличием двух типов донорных центров  $\text{Gd}^{3+}$  с различными структурно-энергетическими параметрами.

Увеличение концентрации активатора приводит к дополнительному искажению локального окружения «дефектных» ионов-доноров  $Gd^{3+}$ , что вызывает «размытие» термоактивационного барьера для тушения ФЛ ионов-акцепторов  $Er^{3+}$ . При этом центры, характеризующиеся узким распределением по энергии активации тушения ФЛ задействованы в процессе передачи энергии от доноров  $Gd^{3+}$ , занимающих более симметричную  $S_6$  – позицию. Кроме того, часть оптических центров обладает нулевым термоактивационным барьером для тушения ФЛ, что объясняет отсутствие низкотемпературного плато на кривых  $I(T)$  и указывает на реализацию туннельных безызлучательных переходов.

Следует отметить, что ионы  $Er^{3+}$ , вводимые в матрицу  $Gd_2O_3$  в качестве активаторов, также могут занимать две структурно-неэквивалентные катионные позиции  $C_2$  и  $S_6$ . Однако, из анализа температурного поведения ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при прямом внутрицентровом возбуждении не было выявлено явных различий в их энергетической структуре (для всех исследуемых образцов наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  энергия активации тушения ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при прямом возбуждении представлена унимодальной дискретной величиной). В отличие от дефектных ионов  $Gd^{3+}$ , ионы-активаторы  $Er^{3+}$  занимают регулярные позиции решетки, благодаря чему различия в энергетической структуре ионов  $Er^{3+}$  в позициях  $C_2$  и  $S_6$  пренебрежимо малы. По этой причине ионы  $Er^{3+}$ , занимающие различные кристаллографические позиции в решетке  $Gd_2O_3$ , характеризуются близкими значениями энергии активации тушения ФЛ. В действительности, значения  $E_a$ , определенные для случая прямого внутрицентрового возбуждения ионов  $Er^{3+}$  (рисунок 6.4), представляют собой эффективные величины энергии активации тушения ФЛ, усредненные по оптическим центрам, занимающих обе катионные позиции  $C_2$  и  $S_6$ .

Размытие термоактивационного барьера для тушения ФЛ от дискретной величины к бимодальному распределению, обнаруженное в наночастицах  $Gd_2O_3$  при введении малых концентраций ионов  $Er^{3+}$ , указывает на возможность снижения безызлучательных потерь при конверсии УФ излучения за счет

передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Стоит отметить, что наибольшая ширина распределения эмиссионных центров по энергии активации тушения ФЛ зарегистрирована для наночастиц с 1 % ионов-активаторов  $Er^{3+}$ . Кроме того, наночастицы с данной концентрацией активатора выделяются из всей концентрационной серии благодаря эффекту «гигантского размягчения фононов», заключающегося в существенном уменьшении частоты колебаний решетки, как было показано в главе 5. В совокупности эти два фактора создают перспективы значительного увеличения эффективности конверсии энергии. Количественная оценка квантовой эффективности преобразования энергии в наночастицах  $Gd_2O_3$  в зависимости от концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  будет приведена в следующих разделах диссертационной работы.

### 6.3 Кинетика излучательных релаксаций ионов $Er^{3+}$

Кривые затухания ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при прямом внутрицентровом возбуждении для всей концентрационной серии образцов наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  (0,25-8 %) показаны на рисунке 6.9. Экспериментальные данные хорошо описываются суммой двух экспонент в соответствии с выражением:

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (6.7)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  - предэкспоненциальные множители, характеризующие вклад быстрой  $\tau_1$  и медленной  $\tau_2$  компонент затухания ФЛ. В случае биэкспоненциальной кинетики затухания ФЛ среднее (эффективное) время жизни возбужденного состояния  $\tau_{eff}$  может быть рассчитано следующим образом:

$$\tau_{eff} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}. \quad (6.8)$$

Биэкспоненциальный характер затухания ФЛ указывает на наличие двух типов оптических центров  $Er^{3+}$ . В предыдущем разделе было оговорено, что ионы  $Er^{3+}$  могут занимать две структурно-неэквивалентные катионные позиции  $C_2$  и  $S_6$  в кубической решетке  $Gd_2O_3$ . Однако, анализ температурных зависимостей ФЛ

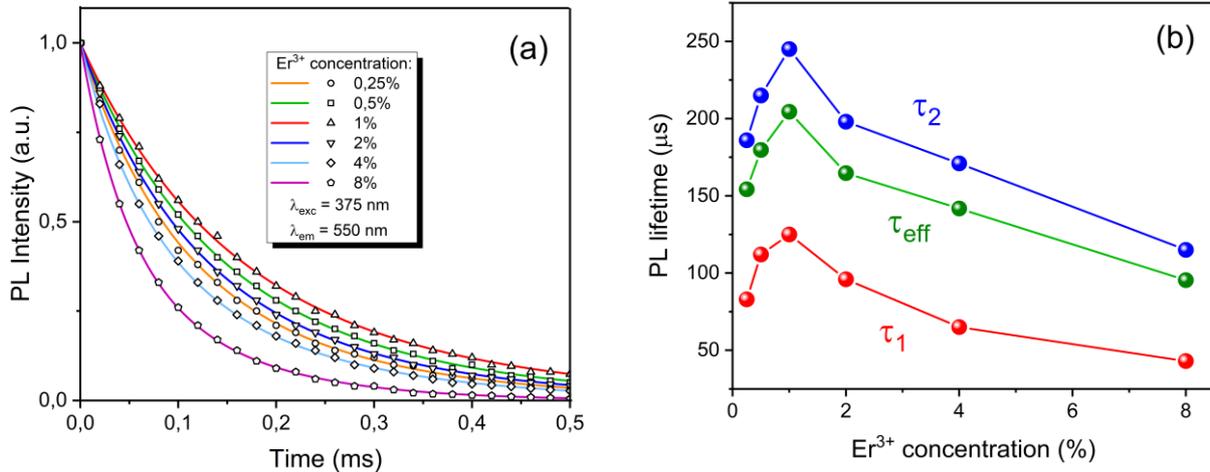


Рисунок 6.9 – Кривые затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при прямом внутрицентровом возбуждении, описываемые суммой двух экспонент (а). Концентрационные зависимости быстрой ( $\tau_1$ ), медленной ( $\tau_2$ ) компонент затухания ФЛ и эффективного времени жизни  $\tau_{\text{eff}}$  возбужденного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$  (б)

не выявил различий в энергетических параметрах центров  $\text{Er}^{3+}$ , занимающих неэквивалентные структурные позиции. Вместе с тем, временные характеристики затухания ФЛ указывают на различные кинетические параметры эмиссионных центров  $\text{Er}^{3+}$ , расположенных в  $C_2$  и  $S_6$  позициях. В ряде работ было показано, что быстрая компонента времени жизни связана с оптическими центрами, имеющими менее упорядоченное локальное окружение [136]. Исходя из этого, можно предположить, что быстрая компонента затухания ФЛ  $\tau_1$  связана с ионами  $\text{Er}^{3+}$ , расположенными в низкосимметричной позиции  $S_6$ , в то время, как ФЛ центров, занимающих более упорядоченную позицию  $C_2$ , характеризуется медленной компонентой затухания  $\tau_2$ .

Концентрационные зависимости быстрой и медленной компонент затухания ФЛ, а также эффективного времени жизни возбужденного состояния ионов  $\text{Er}^{3+}$  показаны на рисунке 6.9 (б). Зависимости имеют немонотонный характер с максимумом при 1% концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Уменьшение времени жизни ФЛ в области концентраций 2-8 % связано с эффектом концентрационного тушения. С увеличением концентрации эмиссионных центров уменьшается среднее

расстояние между ними, что приводит к росту вероятности миграции возбуждения по ансамблю центров с последующей безызлучательной релаксацией на тушителях ФЛ. В области малых концентраций  $\text{Er}^{3+}$  (до 1 %) наблюдается увеличение времени затухания ФЛ. Данный факт можно объяснить эффектом гигантского размягчения фононов, описанным в главе 5. Существенное уменьшение частоты фононов в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при введении малых добавок ионов  $\text{Er}^{3+}$  приводит к снижению вероятности безызлучательных релаксаций, что обеспечивает увеличение времени затухания ФЛ.

Кривые затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  показаны на рисунке 6.10. Можно выделить две группы концентраций ионов  $\text{Er}^{3+}$ , в пределах которых затухание ФЛ имеет различный характер. Для концентраций 0,25, 4 и 8 % кривые затухания ФЛ описываются суммой двух экспонент по аналогии со случаем прямого внутрицентрального возбуждения (выражение (6.8)). Значения быстрой и медленной компонент затухания приведены в таблице 6.8. Для второй группы концентраций (0,5, 1 и 2 %) зависимости  $I(t)$  характеризуются протяженным хвостом в области

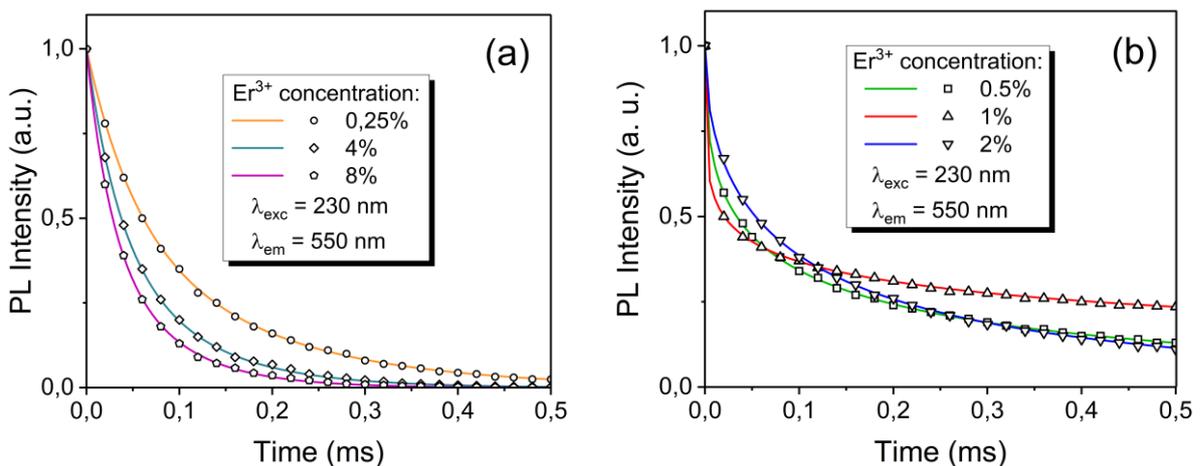


Рисунок 6.10 – Биэкспоненциальные (a) и неэкспоненциальные (b) кривые затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$

больших времен и не могут быть удовлетворительно описаны классическими экспоненциальными функциями. Неэкспоненциальный характер кривых затухания ФЛ указывает на наличие распределения времен жизни возбужденного состояния по ансамблю эмиссионных центров. Для анализа экспериментальных данных была использована дробно-экспоненциальная функция (stretched-exponential Kohlrausch-Williams-Watts function), которая нашла широкое применение для разупорядоченных систем [137, 138]:

$$I(t) = I(0) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right], \quad (6.9)$$

где  $\beta$  - параметр, качественно связанный с шириной распределения оптических центров по времени затухания ФЛ,  $\tau_0$  - характеристическая константа. Параметр  $\beta$  может принимать значения от 0 до 1, при этом чем меньше величина  $\beta$ , тем шире распределение эмиссионных центров по времени затухания ФЛ. Значения параметров  $\beta$  и  $\tau_0$ , полученные из аппроксимации экспериментальных данных, приведены в таблице 6.8.

Таблица 6.8 – Параметры затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3$

Концентрация $\text{Er}^{3+}$ , %	Функция затухания	Параметры затухания
0,25	(6.7)	$\tau_1 = 52$ мкс, $\tau_2 = 165$ мкс
0,5	(6.9)	$\tau_0 = 48$ мкс, $\beta = 0.4$
1	(6.9)	$\tau_0 = 16$ мкс, $\beta = 0.25$
2	(6.9)	$\tau_0 = 71$ мкс, $\beta = 0.5$
4	(6.7)	$\tau_1 = 34$ мкс, $\tau_2 = 93$ мкс
8	(6.7)	$\tau_1 = 25$ мкс, $\tau_2 = 72$ мкс

Среднее время затухания ФЛ для случая неэкспоненциальной зависимости  $I(t)$  может быть рассчитано с помощью выражения:

$$\tau_{eff} = \tau_0 \Gamma(1 + 1/\beta), \quad (6.10)$$

где  $\Gamma$  - гамма-функция. На рисунке 6.11 показана концентрационная зависимость среднего времени затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении. Полученная зависимость имеет максимум при 1 % активатора, как и в случае прямого возбуждения  $\text{Er}^{3+}$ . Однако,  $\tau_{eff}$  при непрямом возбуждении принимают несколько меньшие значения ввиду дополнительных безызлучательных потерь на стадии переноса возбуждения  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ .

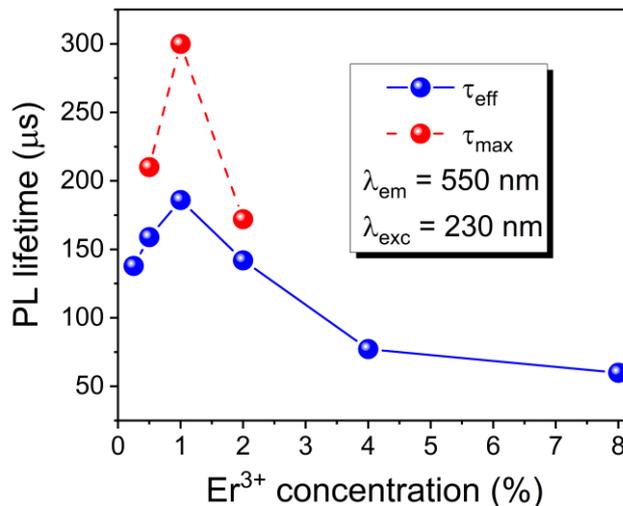


Рисунок 6.11 – Концентрационная зависимость эффективного времени затухания ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  (синие точки). Красными точками показаны значения, соответствующие максимумам распределений оптических центров по времени затухания ФЛ, обнаруженных для 0,5, 1 и 2% ионов  $\text{Er}^{3+}$

Главной особенностью непрямого возбуждения ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  является дисперсный характер времени затухания ФЛ, на что указывает неэкспоненциальный вид зависимости  $I(t)$ . Следующий раздел диссертации посвящен анализу распределения кинетических параметров транспорта энергии и его природы.

#### 6.4 Мультимодальное распределение кинетических параметров транспорта энергии

Дробно-экспоненциальная функция (6.9) может быть математически представлена в виде суперпозиции экспоненциальных компонент следующим образом:

$$I(t) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{ut}{\tau_0}\right) H_{\beta}(u) du, \quad (6.11)$$

где  $u = \tau_0 / \tau$  и  $H_{\beta}(u)$  - функция, отражающая распределения эмиссионных центров по времени затухания ФЛ. Функция  $H_{\beta}(u)$  зависит от параметра  $\beta$  и имеет весьма сложную математическую запись. Расчет  $H_{\beta}(u)$  для различных значений параметра  $\beta$  был выполнен в работе [139]. Основываясь на этих данных и известных значениях параметров  $\beta$  и  $\tau_0$ , был установлен вид распределения ионов  $\text{Er}^{3+}$  по времени затухания ФЛ (рисунок 6.12). Полученные распределения ассиметричны и уширены в область низких времен затухания ФЛ. С уменьшением параметра  $\beta$  ширина распределений увеличивается, что указывает на рост беспорядка в системе.

Непрямое возбуждение ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  включает в себя несколько стадий: возбуждение ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , передача энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ , излучательные переходы в ионах  $\text{Er}^{3+}$ . При прямом внутрицентровом возбуждении ионов  $\text{Er}^{3+}$  кинетика затухания ФЛ описывается биэкспоненциальной функцией с дискретными значениями быстрой и медленной компонент затухания. Таким образом, логично предположить, что распределение оптических центров  $\text{Er}^{3+}$  по времени затухания ФЛ при непрямом возбуждении обусловлено процессами, происходящими на начальных стадиях возбуждения и связанными с возбужденными состояниями ионов-доноров  $\text{Gd}^{3+}$ . В предыдущем разделе было установлено наличие двух типов дефектных ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , занимающих неэквивалентные позиции  $C_2$  и  $S_6$  и характеризующихся распределенными энергетическими параметрами, что находит отражение в температурном поведении ФЛ и дисперсном характере

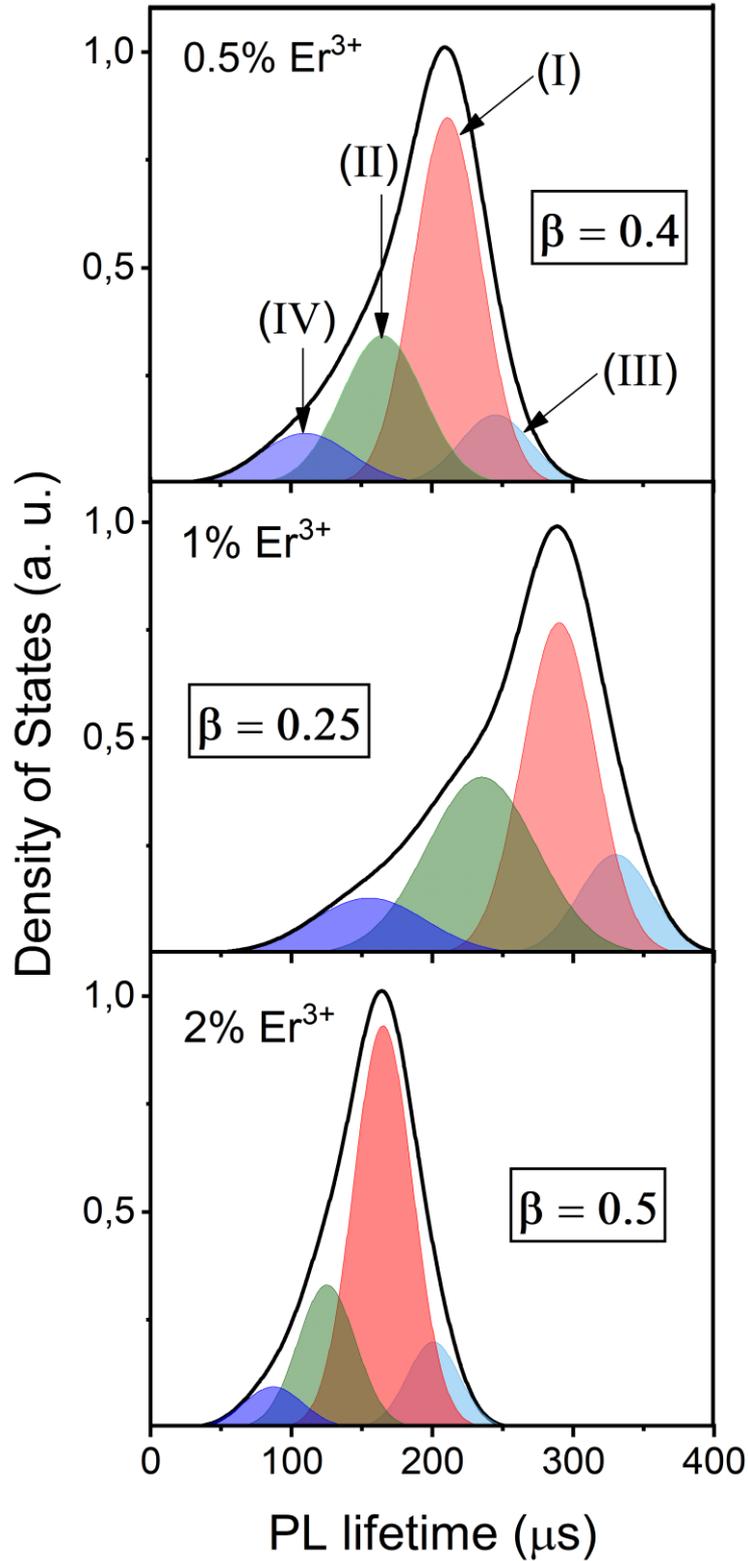


Рисунок 6.12 – Распределения оптических центров  $\text{Er}^{3+}$  по времени затухания ФЛ при непрямом возбуждении за счет передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ . Гауссовы компоненты, обозначенные римскими цифрами, соответствуют четырем различным путям передачи энергии от ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$

энергии активации тушения свечения. Анализ данных кинетики затухания ФЛ указывает на то, что дефектные ионы  $Gd^{3+}$  обладают распределенными кинетическими параметрами передачи энергии к эмиссионным центрам  $Er^{3+}$ , что проявляется в неэкспоненциальном затухании ФЛ и распределении ионов  $Er^{3+}$  по времени затухания свечения. При этом ширина распределения определяется степенью локального беспорядка в ближайшем окружении «дефектных» ионов-доноров  $Gd^{3+}$ .

Распределения, представленные на рисунке 6.12, могут быть аппроксимированы суммой четырех гауссианов, параметры которых приведены в таблице 6.9. Физический смысл выделенных четырех компонент, как предполагается, состоит в следующем. Известно, что как ионы  $Gd^{3+}$ , так и ионы  $Er^{3+}$  могут занимать две неэквивалентные позиции в решетке (далее будет обозначено, как  $Gd(C_2)$ ,  $Gd(S_6)$ ,  $Er(C_2)$  и  $Er(S_6)$ ). Таким образом, передача энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  с последующей излучательной релаксацией может осуществляться по следующим путям (звездами обозначены возбужденные состояния ионов):

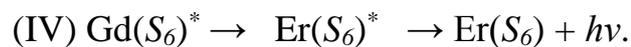


Таблица 6.9 – Параметры компонент распределения ионов  $Er^{3+}$  по времени затухания ФЛ при непрямом возбуждении  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3$ .

$\tau_{\max}$  (мкс) и  $\Delta\tau$  (мкс) – максимум и *FWHM* соответствующего гауссиана

Гауссиан	Концентрация $Er^{3+}$					
	0.5%		1%		2%	
	$\tau_{\max}$	$\Delta\tau$	$\tau_{\max}$	$\Delta\tau$	$\tau_{\max}$	$\Delta\tau$
(IV)	110	64	155	80	87	42
(II)	165	58	235	78	125	41
(I)	211	48	290	52	165	42
(III)	245	50	330	53	200	37

Учитывая, что каждый канал передачи характеризуется собственным распределением кинетических параметров, и при этом все каналы могут реализовываться независимо друг от друга, результирующее распределение затухания ФЛ должно быть представлено суперпозицией четырех компонент. Таким образом, можно предположить, что каждая компонента в распределении ионов  $\text{Er}^{3+}$  по времени жизни возбужденного состояния связана с определенным каналом передачи энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$  между ионами, занимающими конкретные позиции в решетке (рисунок 6.13).

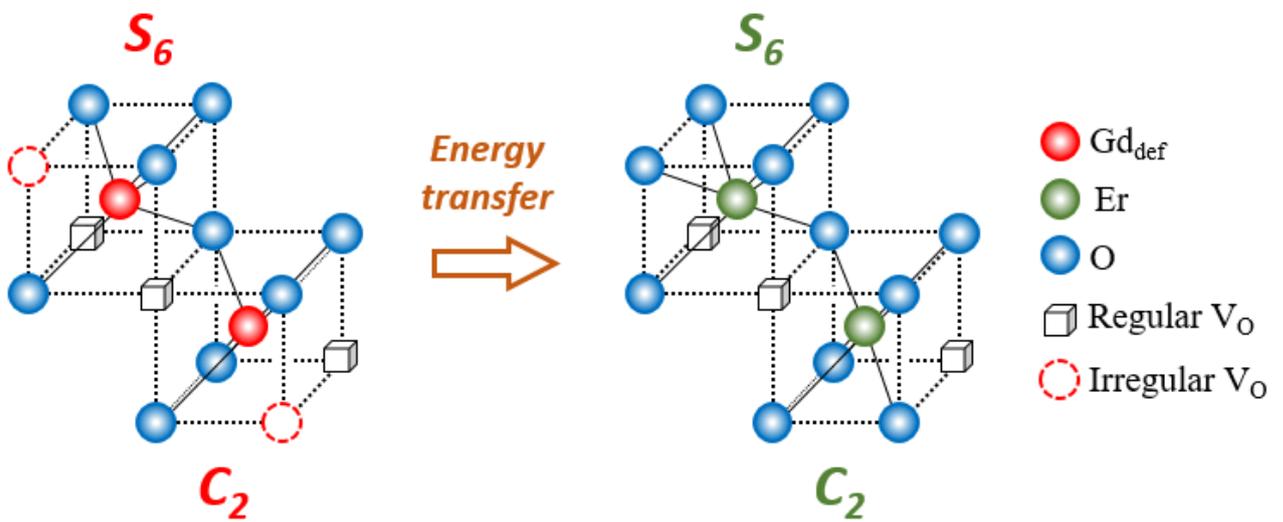


Рисунок 6.16 – Структурно-неэквивалентные позиции  $C_2$  и  $S_6$  «дефектных» ионов-доноров  $\text{Gd}^{3+}$  и ионов-акцепторов  $\text{Er}^{3+}$  в кубической решетке наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$

Вероятность передачи энергии в ионной паре определяется расстоянием между донором и акцептором, которое в свою очередь зависит от концентрации ионов. Чем больше концентрация ионов, тем меньше донорно-акцепторное расстояние и выше вероятность трансфера энергии. В разделе 6.1 было установлено, что средняя концентрация дефектных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  во всех исследуемых составах наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (0-8%) составляет 5 %. Учитывая, что соотношение числа структурных позиций  $C_2$  и  $S_6$  в кубической решетке  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  составляет 3:1, и предполагая, что дефектные ионы  $\text{Gd}^{3+}$  и ионы  $\text{Er}^{3+}$  равномерно распределены по решетке, можно определить концентрации ионов, расположенных в каждой конкретной позиции. Так, 3/4 от общей концентрации

ионов приходится на позицию  $C_2$ , и, соответственно,  $1/4$  - на позицию  $S_6$ . С помощью выражения (6.2) было рассчитано среднее донорно-акцепторное расстояние для четырех типов ионных пар: (I)  $Gd(C_2) - Er(C_2)$ ; (II)  $Gd(C_2) - Er(S_6)$ ; (III)  $Gd(S_6) - Er(C_2)$  и (IV)  $Gd(S_6) - Er(S_6)$ . Полученные результаты приведены в таблице 6.10. В пределах каждого состава наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  наименьшее расстояние наблюдается для ионов  $Gd^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , занимающих позиции  $C_2$ . Это свидетельствует о том, что канал передачи энергии  $Gd(C_2) \rightarrow Er(C_2)$  является доминирующим и связан с гауссианом, вносящим наибольший вклад в распределение центров  $Er^{3+}$  по времени затухания ФЛ. Наибольшее донорно-акцепторное расстояние соответствует паре  $Gd(S_6) - Er(S_6)$ , передача энергии в которой вносит наименьший вклад в общее распределение времени жизни ФЛ. Таким образом, каждый канал передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  может быть соотнесен с конкретной гауссовой компонентой в распределении центров  $Er^{3+}$  по времени жизни возбужденного состояния. При этом нельзя исключать возможного влияния поверхностных состояний, поскольку объектами исследования являются наночастицы. Передача энергии с участием ионов, расположенных на поверхности, также может вносить вклад в наблюдаемые распределения. Учет данного фактора требует разработки специальных моделей и математического аппарата.

Таблица 6.10 – Средние донорно-акцепторные расстояния (Å) между ионами  $Gd^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , занимающими различные структурные позиции  $C_2$  и  $S_6$  в кубической решетке наночастиц  $Gd_2O_3$

Концентрация $Er^{3+}$	$Gd(C_2)-Er(C_2)$	$Gd(C_2)-Er(S_6)$	$Gd(S_6)-Er(C_2)$	$Gd(S_6)-Er(S_6)$
0,5%	15,3	15,7	21,0	22,2
1%	14,9	15,6	19,7	21,6
2%	14,2	15,3	17,6	20,5

Таким образом, методом кинетической селекции обнаружено четыре типа донорно-акцепторных пар  $Gd^{3+}-Er^{3+}$ , для которых выявлено распределение

кинетических параметров передачи энергии, проявляющееся в дисперсном характере кинетики затухания ФЛ. При этом ширина распределения определяется степенью структурного беспорядка в ближайшем окружении «дефектных» ионов-доноров. Перенос энергии возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  осуществляется по четырем параллельным каналам с участием ионов, занимающих структурные позиции  $C_2$  и  $S_6$  в кубической решетке наночастиц  $Gd_2O_3$ .

## 6.5 Выводы

1. На основе анализа люминесцентных свойств активированных наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  в зависимости от концентрации ионов  $Er^{3+}$  выполнена количественная оценка эффективности транспорта энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Показано, что при высоких концентрациях активатора (8 %) эффективность передачи возбуждения в паре  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  достигает  $76 \pm 2$  %.

2. Установлено, что при малых значениях концентрации ионов-акцепторов  $Er^{3+}$  (0,25 – 4 %) передача энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  осуществляется по диполь-квадрупольному взаимодействию. При увеличении концентрации акцептора до 8 % дополнительный вклад в перенос возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  вносит обменное взаимодействие.

3. По результатам анализа температурного поведения фотолюминесценции обнаружено два типа донорных «дефектных» центров  $Gd^{3+}$ , занимающих структурно-неэквивалентные позиции  $C_2$  и  $S_6$  в решетке  $Gd_2O_3$ .

4. Установлено, что при непрямом возбуждении  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  с ростом концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  термоактивационный барьер для тушения люминесценции трансформируется из дискретной величины в бимодальное распределение. Данная особенность открывает новые возможности для повышения квантовой эффективности конверсии.

5. Кинетическая селекция параметров транспорта энергии в паре  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  обнаруживает два неэквивалентных типа акцепторных центров  $Er^{3+}$ . В то же время, эмиссионные центры  $Er^{3+}$  в целом характеризуются мультимодальным

распределением времен затухания фотолюминесценции, что обусловлено дисперсией кинетических параметров процесса «возбуждение-релаксация».

6. Анализ распределений времен жизни возбужденных состояний выявил четыре параллельных канала передачи энергии в паре ионов  $Gd^{3+}$ - $Er^{3+}$ , занимающих структурные позиции  $C_2$  и  $S_6$  в решетке наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ .

7. Оценка донорно-акцепторного расстояния  $Gd^{3+}$ - $Er^{3+}$  для различных комбинаций ионных пар показала, что канал передачи энергии  $Gd(C_2) \rightarrow Er(C_2)$  является доминирующим и в наибольшей степени определяет распределение времен затухания фотолюминесценции.

## ГЛАВА 7. НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УФ КОНВЕРТЕРОВ $Gd_2O_3:Er$

### 7.1 Повышение квантовой эффективности конверсии

Квантовая эффективность люминесценции  $\eta$  в общем случае определяется соотношением вероятностей излучательных  $P_R$  и безызлучательных  $P_{NR}$  релаксаций возбужденного состояния. Учитывая, что величина  $P_R$  не зависит от температуры, а безызлучательные переходы имеют термоактивационный характер, аналитическое выражение для  $\eta$  может быть записано в виде:

$$\eta = \frac{P_R}{P_R + P_{NR}} = \frac{1}{1 + \int_0^{\infty} C \exp(-E_a/kT) g(E_a) d(E_a)}. \quad (7.1)$$

Для случая прямого внутрицентрового возбуждения энергия активации тушения ФЛ имеет дискретное значение, поэтому в качестве параметра  $g(E_a)$  используется дельта-функция. При непрямом возбуждении  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  для учета распределения центров по значениям термоактивационного барьера функция  $g(E_a)$  принимает форму гауссиана с параметрами, приведенными в таблице 6.5. Рассчитанные значения квантовой эффективности ФЛ ионов  $Er^{3+}$  для двух каналов возбуждения в зависимости от концентрации активатора приведены в таблице 7.1 и показаны на рисунке 7.1.

Для случая прямого внутрицентрового возбуждения энергетические потери обусловлены безызлучательной деактивацией возбужденного состояния ионов  $Er^{3+}$ , вероятность которой напрямую определяется высотой термоактивационного барьера для тушения ФЛ ( $E_a$ ) и средней энергией фононов ( $\hbar\omega$ ). Анализ температурного поведения ФЛ ранее показал, что энергия активации тушения ФЛ ионов  $Er^{3+}$  при прямом возбуждении имеет дискретную величину, однако, ее значение в значительной мере зависит от концентрации активатора (см. раздел 6.2). При малых концентрациях ионов  $Er^{3+}$  (0,25-1 %) квантовая эффективность ФЛ демонстрирует тенденцию к росту от 21 до 65 %. Данный факт обусловлен,

Таблица 7.1 – Квантовая эффективность (%) ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$  в наночастицах  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  при комнатной температуре для случаев прямого (внутрицентрового) и непрямого (передача энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ ) возбуждений

Концентрация $\text{Er}^{3+}$ (%)	Канал возбуждения	
	Прямой	Непрямой
0.25	21	18
0.5	38	22
1	65	31
2	34	20
4	32	19
8	28	12

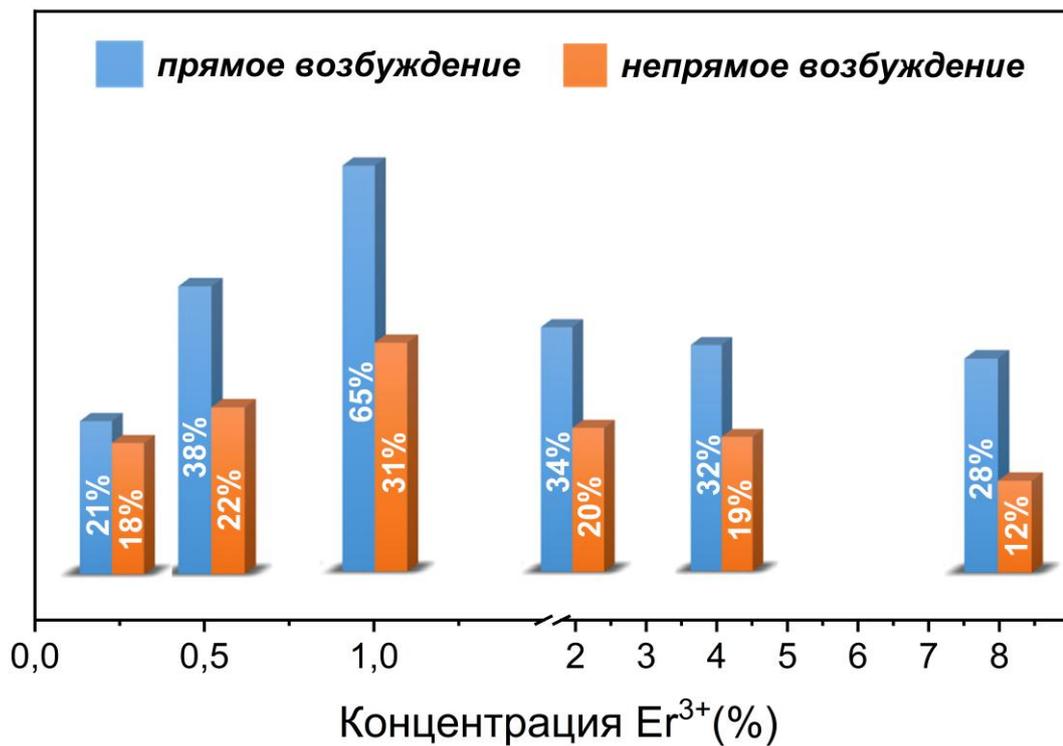


Рисунок 7.1 – Квантовая эффективность люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре для случаев прямого и непрямого возбуждений

как минимум, двумя факторами. Во-первых, в пределах данной концентрационной серии наблюдается увеличение величины термоактивационного барьера для тушения ФЛ (рисунок 6.7, таблица 6.3).

Во-вторых, в области малых концентраций активатора был обнаружен эффект «гигантского фононного размягчения», заключающийся в существенном уменьшении эффективной энергии колебаний решетки  $Gd_2O_3$  (см. главу 5). В совокупности эти важные закономерности приводят к росту квантовой эффективности ФЛ ионов  $Er^{3+}$  до 65 %.

В области больших концентраций активатора (2-8 %) наблюдается тенденция к уменьшению квантовой эффективности ФЛ до 28%. Причина таких изменений связана с уменьшением энергии активации тушения ФЛ ( $E_a$ ), как было показано в разделе 6.2, и с увеличением средней энергии фононов (см. главу 5). Указанные факторы приводят к увеличению вероятности безызлучательных релаксаций возбужденного состояния ионов  $Er^{3+}$ , и, как следствие, к снижению квантовой эффективности ФЛ.

При непрямом возбуждении ионов  $Er^{3+}$  для всех значений концентраций квантовая эффективность ФЛ оказывается меньшей по сравнению со значениями, полученными для прямого внутрицентрового возбуждения. Данный факт объясняется наличием безызлучательных потерь на промежуточных стадиях миграции возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$ . Вместе с тем, тенденции изменения значений квантовой эффективности ФЛ ионов  $Er^{3+}$  имеют одинаковый характер как при прямом, так и при непрямом возбуждениях. Наилучший показатель квантовой эффективности ФЛ (31 %) получен для наночастиц  $Gd_2O_3$  с 1 % ионов  $Er^{3+}$ . Для данного образца обнаружено наиболее широкое распределение эмиссионных центров по энергии активации тушения ФЛ (рисунок 6.10, таблица 6.7) и наименьшее значение энергии колебаний решетки (см. главу 5), что в совокупности обеспечило наибольшее значения квантовой эффективности ФЛ. При этом эффективность передачи энергии  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  достигает 50 %. С дальнейшим увеличением концентрации активатора квантовая эффективность ФЛ уменьшается до 12 % (таблица 7.1, рисунок 7.1), несмотря на рост эффективности передачи энергии в паре  $Gd^{3+}-Er^{3+}$  (таблица 6.1). Причина существенного уменьшения квантовой эффективности ФЛ в наночастицах с большим содержанием ионов  $Er^{3+}$  обусловлена трансформацией термоактивационного

барьера тушения ФЛ из дисперсного распределения в дискретную величину (рисунок 6.9), а также увеличением энергии фононов (см. главу 5). Кроме того, для обоих рассматриваемых видов возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  при больших концентрациях активатора имеет место эффект концентрационного тушения, который также способствует уменьшению квантовой эффективности ФЛ.

Совокупность проанализированных данных позволяет сформулировать основные требования к матрице наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , а также к концентрации ионов-активаторов  $\text{Er}^{3+}$  для достижения улучшенных характеристик конверсии УФ излучения в видимый свет (таблица 7.2).

Таблица 7.2 – Параметры наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ , обеспечивающие оптимизацию конверсии УФ излучения

Фундаментальные характеристики		Настраиваемые параметры	
Кристаллическая структура	кубическая Ia-3	Концентрация ионов $\text{Er}^{3+}$	1 %
Параметр решетки	10.81 Å	Эффективность переноса энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$	50 %
Щель для прямых межзонных переходов	5.35 эВ	Эффективность ФЛ (прямое возбуждение)	65 %
Щель для непрямых межзонных переходов	5.19 эВ	Эффективность ФЛ (непрямое возбуждение)	31 %
Частота фононов	242 $\text{cm}^{-1}$	Время затухания ФЛ	186 мкс

Подводя итог, можно заключить, что наибольшее значение квантовой эффективности ФЛ ионов  $\text{Er}^{3+}$ , характеризующей общую эффективность конверсии УФ излучения, реализуется для наночастиц  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$  (1 %). Другими словами, наночастицы, имеющие близкие состав и структуру (таблица 7.2), являются наиболее перспективными для создания новых фотонных устройств для преобразования, хранения и передачи энергии, таких как лазеры, светодиоды, дисплеи, фотосенсоры, солнечные ячейки.

## 7.2 Фотонные наночастицы $Gd_2O_3:Er$ для солнечной энергетики

Некоторые перспективы практического применения конвертеров на основе наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  рассмотрим на примере их использования в качестве преобразователей солнечного излучения. Проблемы современной энергетики, в частности, рост энергопотребления и ограниченность ископаемых ресурсов, способствуют развитию альтернативных источников энергии. В настоящее время солнечная энергетика является активно развивающимся направлением в альтернативной энергетике и имеет весьма многообещающие перспективы, в связи с чем большое количество исследований сосредоточено на повышении эффективности фотоэлектрических элементов. Несмотря на разработку новых материалов для преобразования солнечной энергии, наибольшую долю рынка (90 %) занимают системы на основе кристаллического и аморфного кремния. Главной проблемой фотовольтаических преобразователей, ограничивающей их повсеместное практическое применение, является низкая эффективность конверсии солнечного излучения.

Теоретический предел эффективности солнечной ячейки на основе кремния с шириной запрещенной зоны 1.1 эВ составляет 32 % (так называемый предел Шокли-Квайссера [140]). Столь низкое значение эффективности обусловлено неполным соответствием спектра солнечного излучения и спектра поглощения кремниевой ячейки. Основные энергетические потери при конверсии солнечной энергии с использованием кремниевых фотоэлектрических преобразователей можно классифицировать по двум типам. К первому типу относятся термализационные потери, которые возникают при поглощении фотона с энергией, превышающей величину запрещенной зоны кремния. После образования электронно-дырочной пары избыток энергии теряется в виде тепла. Второй тип потерь связан с тем, что фотоны, обладающие энергией меньшей, чем величина запрещенной зоны, не поглощаются кремниевым фотоэлементом и не приводят к созданию электронно-дырочных пар. На долю указанных потерь приходится порядка 70 % солнечного спектра, что является главной причиной низкой эффективности кремниевых фотоэлементов. Одним из перспективных

способов минимизации энергетических потерь при конверсии солнечного излучения является использование дополнительных слоев (так называемых люминесцентных концентраторов), которые наносятся на верхнюю и нижнюю поверхность кремниевого фотоэлемента. Основная идея заключается в использовании большей спектральной области солнечного света за счет реализации процессов *down-конверсии* (преобразование высокоэнергетического излучения) и *up-конверсии* (преобразование низкоэнергетического излучения).

Передача энергии от дефектных ионов  $Gd^{3+}$  к люминесцирующим центрам  $Er^{3+}$  может быть использована для преобразования излучения УФ диапазона в видимый свет для повышения эффективности солнечной ячейки. На рисунке 7.2

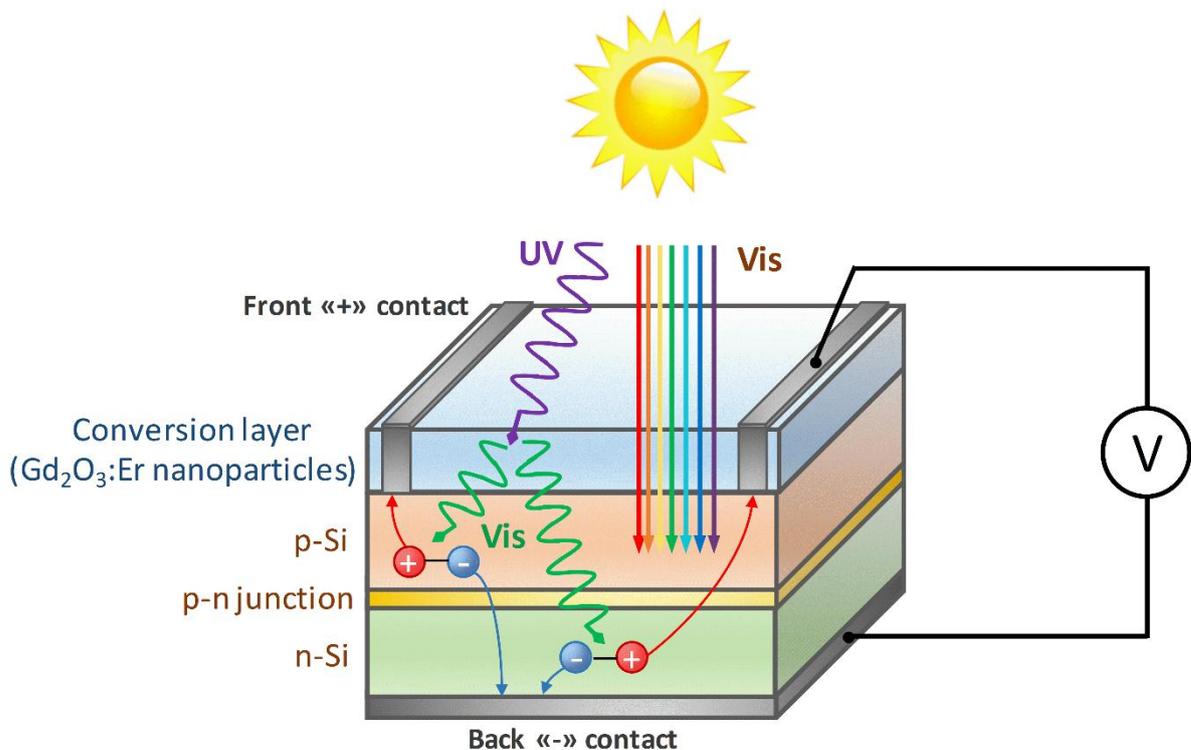


Рисунок 7.2 – Структурная схема модифицированной кремниевой солнечной ячейки с дополнительным конверсионным слоем наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ . Прямые стрелки – традиционный канал преобразования солнечного света полупроводниковой структурой с *p-n*-переходом. Волнистые стрелки – конверсия УФ излучения в видимый свет с помощью слоя наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ , позволяющего расширить спектральную область фотоэлектрического преобразования

показана модель кремниевой солнечной ячейки, модифицированной введением дополнительного конверсионного слоя наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ , нанесенного на верхнюю поверхность фотоэлемента. Основу солнечной ячейки составляет полупроводниковая структура с  $p-n$  переходом, возникающим на границе раздела между пластинами кремния  $p$ - и  $n$ -типа. Функция дополнительного слоя наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  состоит в преобразовании УФ излучения в видимый свет, который в последствие поглощается основным элементом солнечной ячейки, вызывая образование электронно-дырочных пар. Таким образом, спектральная область солнечного излучения, используемая для фотоэлектрического преобразования, расширяется в высокоэнергетичную область, благодаря чему эффективность солнечных элементов может быть увеличена.

Совместно с сотрудниками кафедры редких металлов и наноматериалов, ФТИ, УрФУ были изготовлены опытные образцы конверсионных структур  $Si/Gd_2O_3:Er$  и проведены измерения их эффективности в лабораторных условиях. В качестве фотоэлемента использовалась панель на основе монокристаллического кремния  $125 \times 125$  мм толщиной 160 мкм, номер модели TSM64TN, тип А с номинальным напряжением 500 мВ и максимальной мощностью 2,8 Вт, производитель Vikocell (КНР). В качестве источника УФ излучения использовалась ультрафиолетовая лампа с горячим катодом Cnlight E27 25 Вт. В таблице 7.3 приведены значения выходного напряжения фотовольтаических элементов с конверсионными слоями наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  различного состава. Полученные значения подтверждают увеличение эффективности солнечных элементов, содержащих дополнительный слой наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ . Предварительная оценка показывает, что использование наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  (1 %) обеспечивает наибольший рост эффективности преобразования, что коррелирует с оптическими характеристиками наночастиц данного состава («эффект гигантского фононного размягчения», дисперсный термоактивационный барьер для тушения ФЛ и значения квантовой эффективности ФЛ).

Таблица 7.3 – Значения выходного напряжения кремниевых фотовольтаических элементов с дополнительным конверсионным слоем наночастиц  $Gd_2O_3:Er^\dagger$

Опытный образец	Напряжение, мВ
Si/ $Gd_2O_3$	25,3
Si/ $Gd_2O_3:Er$ (0,25 %)	26,5
Si/ $Gd_2O_3:Er$ (1 %)	27,4
Si/ $Gd_2O_3:Er$ (4 %)	26,2

<sup>†</sup>Макетные испытания прототипа кремниевой солнечной ячейки с конверсионным слоем наночастиц выполнены совместно с М. А. Машковцевым

Количественные параметры эффективности солнечных элементов с конверсионным слоем на основе  $Gd_2O_3:Er$  требуют дополнительной оптимизации. Одним из возможных способов улучшения характеристик преобразования энергии является использование тонкопленочных покрытий  $Gd_2O_3:Er$  с более высоким оптическим качеством. Получение таких пленок и управление их оптическими свойствами представляет собой отдельную технологическую и научную задачу. В настоящее время проводятся работы по оптимизации технологии синтеза и исследованию конверсионных свойств тонких пленок на основе наноструктурированного оксида гадолиния в качестве потенциального материала для устройств конверсии энергии.

Эффективность солнечных элементов может быть дополнительно улучшена за счет процесса *ир-конверсии*, позволяющего использовать низкоэнергетичную часть солнечного спектра для фотоэлектрического преобразования. Получены предварительные данные об оптических свойствах и закономерностях *ир-конверсионных* механизмов в низкоразмерных материалах на основе  $Gd_2O_3$ , активированного ионами  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  [141, 142]. Развитие данного направления исследования представляет собой следующий шаг в решении глобальной проблемы низкой эффективности преобразователей УФ и ИК излучений.

### 7.3 Выводы

1. В наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  установлена динамика роста квантовой эффективности преобразования энергии для традиционного и альтернативного каналов возбуждения ионов  $Er^{3+}$ . Сформулированы основные требования к структурным и оптическим параметрам матрицы и ионов-активаторов для достижения улучшенных характеристик конверсии УФ излучения.

2. Предложена структурная схема модифицированной солнечной ячейки с дополнительным конверсионным слоем на основе наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ . Конструкция солнечного элемента нового типа позволяет использовать дополнительную часть спектра солнечного излучения в УФ области и повысить общую эффективность фотоэлектрического преобразования.

3. Изготовлены опытные образцы фотовольтаических структур  $Si/Gd_2O_3:Er$  и проведены макетные испытания их эффективности в лабораторных условиях. Предварительные количественные оценки подтвердили эффект увеличения эффективности солнечных ячеек, модифицированных введением дополнительного конверсионного слоя наночастиц  $Gd_2O_3:Er$ .

4. Использование наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  (1 %) в качестве конверсионного слоя обеспечивает наибольший рост эффективности преобразования солнечной энергии в структуре  $Si/Gd_2O_3:Er$ , что коррелирует с оптическими характеристиками наночастиц данного состава.

5. Полученные результаты обеспечивают необходимый задел для продолжения исследований *down-* и *up-конверсионных* свойств наночастиц и тонких пленок оксидов РЗЭ в рамках развития направления повышения эффективности конвертеров УФ и ИК излучений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы состоят в следующем:

1. На основе оригинальной методики измерения температурных зависимостей края фундаментального поглощения наночастиц в интервале температур 8-300 К установлено, что структурный беспорядок в наноразмерном оксиде гадолиния преимущественно определяется динамической составляющей, связанной с электрон-фононным взаимодействием. Выявлено наличие двух типов межзонных (прямых и непрямых) переходов, определены значения энергетических щелей и эффективная энергия фононов, участвующих в формировании границы оптического поглощения наночастиц  $Gd_2O_3$ .

2. На основе данных оптической спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и теоретического моделирования установлено наличие «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  в кубической модификации нано- $Gd_2O_3$ . «Дефектные» ионы  $Gd^{3+}$  характеризуются искажениями локальной атомной и энергетической структуры за счет взаимодействия с близко расположенными  $F$ -центрами в анионной подрешетке. Нерегулярные ионы  $Gd^{3+}$  создают дискретные электронные уровни в запрещенной зоне, что обеспечивает собственную люминесценцию неактивированных наночастиц  $Gd_2O_3$  в ближней УФ области.

3. Для активированных наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  в спектральной области непрямых межзонных переходов обнаружен «эффект гигантского размягчения фононной моды», определяющий особенности формирования края оптического поглощения. Природа эффекта объясняется поведением локализованных дефектных фононных мод вблизи структурных нарушений, вызванных введением ионов-активаторов. Обнаруженный эффект создает принципиальную основу для минимизации безызлучательных энергетических потерь при генерации и релаксации возбужденных состояний в наночастицах  $Gd_2O_3$ .

4. В активированных наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  реализуется преобразование УФ излучения в видимый свет посредством передачи возбуждения от «дефектных» ионов  $Gd^{3+}$  к ионам-активаторам  $Er^{3+}$ . Установлено, что при малых концентрациях

активатора безызлучательный перенос энергии в паре  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  осуществляется посредством диполь-квадрупольного механизма. С увеличением концентрации активатора дополнительный вклад в перенос возбуждения  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  вносит обменное взаимодействие. В донорно-акцепторной паре  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  в интервале концентраций активатора (0,25-8,0 %  $Er^{3+}$ ) квантовая эффективность переноса возбуждения может достигать 76 %.

5. На основе анализа температурных зависимостей фотолюминесценции ионов  $Er^{3+}$  с учетом структурного беспорядка матрицы выявлено два структурно-неэквивалентных типа «дефектных» центров  $Gd^{3+}$  с различными энергетическими параметрами. Особенности энергетической структуры двух неэквивалентных центров  $Gd^{3+}$  обеспечивают бимодальное распределение энергии активации температурного тушения свечения ионов-активаторов  $Er^{3+}$ .

6. На основе анализа кинетики затухания люминесценции ионов  $Er^{3+}$  установлено возбужденных состояний активатора по временам жизни, обусловленное дисперсией кинетики транспорта энергии в паре  $Gd^{3+} - Er^{3+}$ . Спектрально-кинетическая селекция донорно-акцепторных пар  $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$  в наночастицах  $Gd_2O_3:Er$  выявила 4 параллельных канала переноса возбуждения, обусловленных различием локальной симметрии ионов в структурно-неэквивалентных позициях кристаллической решетки.

7. Установлены основные требования к фазовому составу и дефектности матрицы  $Gd_2O_3$ , а также к концентрации ионов-активаторов  $Er^{3+}$  для достижения повышенной эффективности преобразования УФ-излучения. В качестве иллюстрации практического применения наночастиц  $Gd_2O_3:Er$  предложен прототип солнечной ячейки нового типа с конверсионным нанослоем.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Результаты работы являются фундаментальной основой для разработки новых функциональных устройств с повышенной эффективностью и быстродействием для фотоники, микро-, оптоэлектроники и альтернативной энергетики.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Zhang, Q. Y. Recent progress in quantum cutting phosphors / Q. Y. Zhang, X. Y. Huang // *Progress in Materials Science*. – 2010. – V. 55. – P. 3534-427.
2. Liu, S. Controlled size reduction of rare earth doped nanoparticles for optical quantum technologies / S. Liu, D. Serrano, A. Fossati, A. Tallaire, A. Ferrier, P. Goldner // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 37098-37104.
3. Zhong, T. Nanophotonic coherent light-matter interfaces based on rare-earth-doped crystals / T. Zhong, J. M. Kindem, E. Miyazono, A. Faraon // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – № 8206.
4. Richards, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion / B. S. Richards // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – V. 90. – P. 1189-1207.
5. Seddon, A. S. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers / A. S. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T. M. Benson // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – P. 26704-26719.
6. Li, D. Efficient luminescence enhancement of  $Gd_2O_3:Ln^{3+}$  ( $Ln = Yb/Er, Eu$ ) NCs by codoping  $Zn^{2+}$  and  $Li^+$  inert ions / D. Li, W. Qin, P. Zhang, L. Wang, M. Lan, P. Shi // *Optical Materials Express*. – 2017. – V. 7. – № 2.
7. Choi, J. Enhanced photoluminescence from  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  nanocores with a  $Y_2O_3$  thin shell / J. Choi, T. K. Tseng, M. Davidson, P. H. Holloway // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 3113-3118.
8. Reisfeld, R. *Spectroscopy of Rare Earth Ions* / Reisfeld R. – Springer, 2005. – 78 p.
9. Kaplyanskii, A. A. *Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions* / A.A. Kaplyanskii, R.M. McFarlane. – Springer, 1987. – 53 p.
10. Henderson, B. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* / B. Henderson, G. F. Imbusch. – Oxford University Press, 1989. – 69 p.
11. Dieke, G. H. *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths* / G. H. Dieke, H. M. Crosswhite // *Applied Optics*. – 1963. – V. 2. – P. 675-686.

12. Judd, B. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions / B. Judd // *Physical Review*. – 1962. – V. 127. – P. 750-761.
13. Ofelt, G. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions / G. Ofelt // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – V. 37. – P. 511-520.
14. Shi, J. S. Dependence of crystal field splitting of 5d levels on hosts in the halide crystals / J. S. Shi, Z. J. Wu, S. H. Zhou, S. Y. Zhang // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 380. – P. 245-250.
15. Lucas, J. Rare Earths: Science, Technology, Production and Use / J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport. – Elsevier, 2014. – 251 p.
16. Shendrik, R. Spectroscopy of divalent rare earth ions in fluoride crystals / R. Shendrik, A. S. Myasnikova, E. A. Radzhabov, A. I. Nepomnyashchikh // *Journal of Luminescence*. – 2016. – V. 169. – P. 635-640.
17. Stephan, M. A theoretical investigation of 4f→5d transition of trivalent rare earth ions in fluorides and complex oxides / M. Stephan, M. Zachau, M. Gröting, O. Karplak, V. Eyert, K. C. Mishra, P. C. Schmidt // *Journal of Luminescence*. – 2005. – V. 114. – P. 255-266.
18. Qin, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects / X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, X. Liu // *Chemical Reviews*. – 2017. – V. 117. – P. 4488-4527.
19. Seddon, A. B. Progress in rare-earth-doped mid-infrared fiber lasers / A. B. Seddon, Z. Tang, D. Furniss, S. Sujecki, T. M. Benson // *Optics Express*. – 2010. – V. 18. – P. 26704-26719.
20. Song, X. Rare-earth elements in lighting and optical applications and their recycling / X. Song, M.-H. Chang, M. Pecht // *JOM*. – 2013. – V. 65. – P. 1276-1282.
21. Rauwel, E. Metal oxide nanoparticles embedded in rare-earth matrix for low temperature thermal imaging applications / E. Rauwel, A. Galeckas, P. Rauwel, P.-A. Hansen, D. Wragg, O. Nilsen, H. Fjellvag // *Materials Research Express*. – 2016. – V. 3. – № 055010.
22. Miluski, P. UV radiation detection using optical sensor based on Eu<sup>3+</sup> doped PMMA / P. Miluski, M. Kochanowicz, J. Zmojda, D. Dorosz // *Metrology and Measurement Systems*. – 2016. – V. 23. – P. 615-621.

23. Strümpel, C. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency- An overview of available materials / C. Strümpel, M. McCann, G. Beaucarne, V. Arkhipov, A. Slaoui, V. Švrček, C. del Cañizo, I. Tobias // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2007. – V. 91. – P. 238-249.
24. De la Mora, M. B. Materials for downconversion in solar cells: Perspectives and challenges / M. B. De la Mora, O. Amelines-Sarria, B. M. Monroy, C. D. Hernández-Pérez, J. E. Lugo // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 2017. – V. 165. – P. 59-71.
25. Van Sark, W.G. Upconversion in solar cells / W.G. Van Sark, J. de Wild, J. K. Rath // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – P. 81-92.
26. Zheng, W. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: Electronic structures, optical properties, and biodetection / W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhu, X. Chen // *Chemical Society Reviews.* – 2015. – V. 44. – P. 1379-1415.
27. Zhou, J. Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties / J. Zhou, Y. Sun, X. X. Du, L. Q. Xiong, H. Hu, F. Y. Li. // *Biomaterials.* – 2010. – V. 31. – P. 3287-3295.
28. Shen, J. W. Incorporation of computed tomography and magnetic resonance imaging function into NaYF<sub>4</sub>:Yb/Tm upconversion nanoparticles for in vivo trimodal bioimaging / J. W. Shen, C. X. Yang, L. X. Dong, H. R. Sun, K. Gao, X. P. Yan // *Analytical Chemistry.* – 2013. – V. 85. – P. 12166.
29. McKittrick, J. Review: Down conversion materials for solid-state lighting / J. McKittrick, L. E. Shea-Rohwer // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2014. – V. 97. – P. 1327-1352.
30. Yuan, M.-H. Controlling the Two-Photon-Induced Photon Cascade Emission in a Gd<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-Codoped Glass for Multicolor Display / M.-H. Yuan, H.-H. Fan, H. Li, S. Lan, S.-L. Tie, Z.-M. Yang // *Scientific Reports.* – 2016. – V. 6. – № 21091.
31. Ronda, C. Luminescent materials with quantum efficiency larger than 1, status and prospects / C. Ronda // *Journal of Luminescence.* – 2002. – V. 100. – P. 301–305.
32. Huang, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters / X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu // *Chemical Society Review.* – 2013. – V. 42. – P. 173–201.

33. Bartram, R. H. Luminescence and optical spectroscopy of condensed matter electron multiplication in scintillators and phosphors / R. H. Bartram, A. Lempicki // *Journal of Luminescence*. – 1997. – V. 72. – P. 734–736.
34. Timmerman, D. Spaceseparated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications / D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I. N. Yassievich, T. Gregorkiewicz // *Nature Photonics*. – 2008. – V. 2. – P. 105–109.
35. Berkowitz, J. K. Investigation of luminescent materials under ultraviolet excitation energies ranging from 5 to 25 eV / J. K. Berkowitz, J. A. Olsen // *Journal of Luminescence*. – 1991. – V. 50. – P. 111–121.
36. Wegh, R. T. Visible quantum cutting in  $\text{Eu}^{3+}$ -doped gadolinium fluorides via downconversion / R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink // *Journal of Luminescence*. – 1999. – V. 82. – P. 93–104.
37. Wegh, R. T. Visible quantum cutting in  $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$  through downconversion / R. T. Wegh, H. Donker, K. D. Oskam, A. Meijerink // *Science*. – 1999. – V. 283. – P. 663–666.
38. Richards, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers / B. S. Richards // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – V. 90. – P. 2329–2337.
39. Lee, T. J. Visible quantum cutting through  $\text{K}_2\text{GdF}_5:\text{Tb}^{3+}$  phosphors / T. J. Lee, L. Y. Luo, E. W. Diau, T. M. Chen, B. M. Cheng, C. Y. Tung // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – № 131121.
40. Basiev, T. T. Cooperative nonradiative cross-relaxation in crystals of  $\text{La}_{[1-x]}\text{Ce}_x\text{F}_3$  solid solutions / T. T. Basiev, M. E. Doroshenko, V. V. Osiko // *JETP Letters*. – 2000. – V. 71. – P. 8–11.
41. Пустоваров, В. А. Люминесценция твердых тел : учебное пособие / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 128 с.
42. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids / F. Auzel // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – P. 139–173.
43. Wright, J. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials / J. Wright. – Springer: New York, 1976. – 239 p.

44. Shalav, A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion / A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2007. – V. 91. – P. 829-842.
45. Liu, G. Advances in the theoretical understanding of photon upconversion in rare-earth activated nanophosphors / G. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 1635-1652.
46. Tarelho, L. V. G. Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals / L. V. G. Tarelho, L. Gomes, I. M. Ranieri // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – № 14344.
47. Lindon, J. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* / J. Lindon, G. E. Tranter, D. Koppenaal. – Elsevier, 2016. – 2452 p.
48. Yamada, N. Phonon-Assisted Energy Transfer between Trivalent Rare Earth Ions / N. Yamada, S. Shionoya, T. Kushida // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1972. – V. 32. – P. 1577-1586.
49. Xia, S. Theory of one-phonon-assisted energy transfer between rare-earth ions in crystals / S. Xia, P. A. Tanner // *Physical review B*. – 2002. – V. 66. – № 214305.
50. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / T. Förster // *Annalen der Physik*. – 1948. – V. 437. – P. 55-75.
51. Andrews, D. L. *Resonance Energy Transfer* / D. L. Andrews, A. A. Demidov. – Wiley, 1999. – 382 p.
52. Benz, F. Rare earth luminescence: A way to overcome concentration quenching / F. Benz, H. P. Strunk // *AIP Advances*. – 2012. – V. 2. – № 042115.
53. Tveryanovich, Yu. S. Concentration Quenching of Luminescence of Rare-Earth Ions in Chalcogenide Glasses / Yu. S. Tveryanovich // *Glass Physics and Chemistry*. – 2003. – V. 29. – P. 166–168.
54. Roh, J. Hexagonal  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Nanoprism-Incorporated Upconverting Layer in Perovskite Solar Cells for Near-Infrared Sunlight Harvesting / J. Roh, H. Yu, J. Jang // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – V. 31. – P. 19847-19852.
55. Van Hest, J. J. H. A. Probing the Influence of Disorder on Lanthanide Luminescence Using Eu-Doped LaPO<sub>4</sub> Nanoparticles / J. J. H. A. Van Hest, G. A. Blab,

H. C. Gerritsen, C. De Mello Donega, A. Meijerink // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – P. 19373-19382.

56. Hong, S. Up/down conversion luminescence rare-earth ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  1D nanocrystals / S. Hong, L. Wang // *Science China Chemistry*. – 2012. – V. 55. – P. 1242-1246.

57. Heer, S. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped  $\text{NaYF}_4$  nanocrystals / S. Heer, K. Kömpe, H. U. Güdel, M. Haase // *Advanced Materials*. – 2004. – V. 16. – P. 2102-2105.

58. Cheng, Y. Down-conversion emission of  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{CaF}_2$  hollow spheres and application for solar cells / Y. Cheng, Y. Wang, F. Teng, H. Dong, L. Chen, J. Mu, Q. Sun, J. Fan, X. Hu, H. Miao // *Materials Research Express*. – 2018. – V. 5. – № 036206.

59. Deng, Z. Synthesis and Characterization of the Rare-Earth Hybrid Double Perovskites:  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{KGdCl}_6$  and  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{KYCl}_6$  / Z. Deng, F. Wei, F. Brivio, Y. Wu, S. Sun, P. D. Bristowe, A. K. Cheetham // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2017. – V. 8. – P. 5015-5020.

60. Qiao, Y. Recent advances of Rare-Earth ion doped luminescent nanomaterials in perovskite solar cells / Y. Qiao, S. Li, W. Liu, M. Ran, H. Lu, Y. Yang // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8. – № 43.

61. Ahmad, M. W. Potential dual imaging nanoparticle:  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticle / M. W. Ahmad, W. Xu, S. J. Kim, J. S. Baek, Y. Chang, J. E. Bae, K. S. Chae, J. A. Park, T. J. Kim, G. H. Lee // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – № 8549.

62. Liu, J. Magnetic and fluorescent  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  nanoparticles for simultaneous upconversion luminescence/MR dual modal imaging and NIR-induced photodynamic therapy / J. Liu, L. Huang, X. Tian, X. Chen, Y. Shao, F. Xie, D. Chen, L. Li // *International Journal of Nanomedicine*. – 2016. – V. 16. – P. 1-14.

63. Dhananjaya, N. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanoparticles / N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar // *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2012. – V. 96. – P. 532-540.

64. Feofilov, S. P. Sensitization of  $Gd^{3+}$  and the dynamics of quantum splitting in  $GdF_3:Pr, Eu$  / S. P. Feofilov, Y. Zhou, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, R. S. Meltzer // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 122. – P. 503–505.
65. Peijzel, P. S. Thulium as a sensitizer for the  $Gd^{3+}/Eu^{3+}$  quantum cutting couple / P. S. Peijzel, W. J. M. Schrama, A. Meijerink // *Molecular Physics*. – 2004. – V. 102. – P. 1285–1290.
66. Wegh, R. T. Visible quantum cutting via downconversion in  $LiGdF_4:Er^{3+}, Tb^{3+}$  upon  $Er^{3+} 4f^{11} \rightarrow 4f^{10}5d$  excitation / R. T. Wegh, E. V. D. van Loef // *Journal of Luminescence*. – 2000. – V. 90. – P. 111–122.
67. Yang, Z. Photon cascade luminescence of  $Gd^{3+}$  in  $GdBaB_9O_{16}$  / Z. Yang, J. H. Lin, M. Z. Su, Y. Tao, W. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – V. 308. – P. 94–97.
68. Feofilov, S. P. Host sensitization of  $Gd^{3+}$  ions in yttrium and scandium borates and phosphates: application to quantum cutting / S. P. Feofilov, Y. Zhou, H. J. Seo, J. Y. Jeong, D. A. Keszler, R. S. Meltzer // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – № 085101.
69. Feldmann, C. Quantum efficiency of down-conversion phosphor  $LiGdF_4:Eu$  / C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, D. U. Weichert // *Journal of Luminescence*. – 2001. – V. 92. – P. 245–254.
70. Li, N. Dependence of charge transfer energy on crystal structure and composition in  $Eu^{3+}$ -doped compounds / N. Li, S. Zhang // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – V. 110. – P. 21438–21443.
71. Wegh, R. T. Quantum cutting through downconversion in rare-earth compounds / R. T. Wegh, H. Donker, E. V. D. van Loef, K. D. Oskam, A. Meijerink // *Journal of Luminescence*. – 2000. – V. 87. – P. 1017–1019.
72. Liu, B. Visible quantum cutting in  $BaF_2: Gd, Eu$  downconversion / B. Liu, Y. Chen, C. Shi, H. Tang, Y. Tao // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 101. – P. 155–159.
73. Tzeng, H. Y. Visible quantum cutting in green-emitting  $BaGdF_5:Tb^{3+}$  phosphors via downconversion / H. Y. Tzeng, B. M. Cheng, T. M. Chen // *Journal of Luminescence*. – 2007. – V. 122. – P. 917–920.
74. Agrawal, S. Down conversion luminescence behavior of Er and Yb doped  $Y_2O_3$  phosphor / S. Agrawal, V. Dubey // *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*. – 2014. – V. 7. – P. 601–606.

75. Berkowitz, J. Investigation of luminescent materials under ultraviolet excitation energies from 5 to 25 eV / J. Berkowitz, J. Olsen // *Journal of Luminescence*. – 1991. – V. 50. – P. 111-121.
76. Malta, O. L. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials / O. L. Malta, L. D. Carlos // *Quimica Nova*. – 2003. – V. 26. – № 6.
77. Hehlen, M. P. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-doped soda-lime silicate and aluminosilicate glasses / M. P. Hehlen, N. J. Cockroft, T. R. Gosnell, A. J. Bruce, J. Allan // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – № 9302.
78. Peijzel, P. S. Thulium as a sensitizer for the Gd<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> quantum cutting couple / P. S. Peijzel, W. J. M. Schrama, A. Meijerink // *Molecular Physics*. – 2004. – V. 102. – P. 1285-1290.
79. Rakov, N. Near-infrared quantum cutting in Ce<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Yb<sup>3+</sup> doped yttrium silicate powders prepared by combustion synthesis / N. Rakov, G. S. Maciel // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V. 110. – № 083519.
80. Zhou, J. Broadband downconversion based infrared quantum cutting by cooperative energy transfer from Eu<sup>2+</sup> to Yb<sup>3+</sup> in glasses / J. Zhou, Y. Zhuang, S. Ye, Y. Teng, G. Lin, B. Zhu // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95. – № 141101.
81. Lin, H. Broadband UV excitable near-infrared downconversion luminescence in Eu<sup>2+</sup>/Yb<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> nanocrystals embedded glass ceramics / H. Lin, D. Chen, Y. Yu, Z. Shan, P. Huang, A. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – P. 3363-3366.
82. Wang, F. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals / F. Wang, X. Liu // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – V. 38. – P. 976-998.
83. Shalav, A. Application of NaYF<sub>4</sub>: Er<sup>3+</sup> up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response / A. Shalav, B. S. Richards, T. Trupke, K. W. Kramer, H. U. Gudel // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V. 86. – № 013505.
84. Ivanova, S. Upconversion luminescence dynamics of Er-doped fluoride crystals for optical converters / S. Ivanova, F. Pelle, A. Tkachuk, M. F. Joubert, Y. Guyot, V. P. Gapontzev // *Journal of Luminescence*. – 2008. – V. 128. – P. 914-917.

85. Maciel, G. Frequency upconversion in Er<sup>3+</sup>-doped fluorindate glasses pumped at 1.48  $\mu\text{m}$  / G. Maciel, C. de Araujo, Y. Messaddeq, M. Aegerter // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55. – P. 6335-6342.
86. Ohwaki, J. New efficient upconversion phosphor BaCl<sub>2</sub>:Er under 1.5  $\mu\text{m}$  excitation / J. Ohwaki, Y. Wang // *Electronics Letters*. – 1993. – V. 29. – P. 351-352.
87. Lahoz, F. Ho<sup>3+</sup>-doped nanophase glass ceramics for efficiency enhancement in silicon solar cells / F. Lahoz // *Optics Letters*. – 2008. – V. 33. – P. 2982-2984.
88. Zhan, S. P. Synthesis and white light emission upconversion of Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> co-doped YPO<sub>4</sub> micro-nano tubes / S. P. Zhan, Y. Y. Gao, H. Huang, H. Zhong // *Spectroscopy and Spectral Analysis*. – 2012. – V. 32. – P. 2642-2646.
89. Zhuang, N. F. Spectral properties and energy transfer of Yb, Er:GdVO<sub>4</sub> crystal / N. F. Zhuang, X. L. Hu, S. K. Gao, B. Zhao, J. L. Chen, J. Z. Chen // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. – 2006. – V. 82. – P. 607-613.
90. Shan, G. Enhanced performance of dye sensitized solar cells by utilization of an external, bifunctional layer consisting of uniform b-NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> nanoplatelets / G. Shan, H. Assaaoudi, P. G. Demopoulos // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2011. – V. 3. – P. 3239-3243.
91. Zhu, Y. S. Broad white light and infrared emission bands in YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, or Ho<sup>3+</sup>) / Y. S. Zhu, W. Xu, C. Y. Li, H. Z. Zhang, B. A. Dong, L. Xu // *Applied Physics Express*. – 2012. – V. 5. – № 092701.
92. Zhao, J. Upconversion luminescence with tunable lifetime in NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er nanocrystals: Role of nanocrystal size / J. Zhao, Z. Lu, Y. Yin, C. McRae, J. A. Piper, J. M. Dawes, D. Jin, E. M. Goldys // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – P. 944-952.
93. Suyver, J. F. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion / J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Kramer, C. Reinhard, H. U. Gudel // *Optical Materials*. – 2005. – V. 27. – P. 1111–1130.
94. Wenger, O. S. Optical spectroscopy of the Ni<sup>2+</sup>-doped layer perovskites Rb<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub>(M=Cd, Mn): Effects of Ni<sup>2+</sup>–Mn<sup>2+</sup> exchange interactions on the Ni<sup>2+</sup> absorption, luminescence, and upconversion properties / O. S. Wenger, R. Valiente, H. U. Gudel // *Physical Review B*. – 2001. – V. 64. – № 235116.

95. Vetrone, F. Significance of  $\text{Yb}^{3+}$  concentration on the upconversion mechanisms in codoped  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  nanocrystals / F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 96. – P. 661–667.
96. Vásquez, D. C. Quantum efficiency of silica-coated rare-earth doped yttrium silicate / D. C. Vásquez, O. E. Contreras, G. Hirata // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V. 143. – P. 226–232.
97. Bai, X. Size-Dependent Luminescence in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped Nanocrystalline Yttria: Saturation and Thermal Effects / X. Bai, H. W. Song, G. H. Pan, Y. Q. Lei, T. Wang, X. G. Ren, S. Z. Lu, B. Dong, Q. L. Dai, L. Fan // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – P. 13611–13617.
98. Брауер, Г. Кристаллохимия окислов РЗЭ / Г. Брауер // *Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов*. - М.: Металлургия, 1970.
99. Zou, Y. Combustion synthesis and luminescence of monoclinic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ : Bi phosphors / Y. Zou, L. Tang, J. L. Cai, L. T. Lin, L. W. Cao, J. X. Meng // *Journal of Luminescence*. – 2014. – V. 153. – P. 210-214.
100. Rives, V. Layered double hydroxides: present and future / V. Rives. – New York: Nova Science Publishers, 2001. – 132 p.
101. Aleshin, D. K. Fabrication of  $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$  phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide / D. K. Aleshin, M. A. Mashkovtsev, Y. A. Kuznetsova, V. N. Rychkov, A. F. Zatsepin, E. V. Gordeev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 805. – P. 258-266.
102. Frolova, E.A. Synthesis of Basic Yttrium Nitrate / E.A. Frolova, D. F. Kondakov, A. D. Yapryntsev, A. E. Baranchikov, V. K. Ivanov, V. P. Danilov // *Russian journal of inorganic chemistry*. – 2015. – V. 60. – P. 259–264.
103. Geng, F. Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation / F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, N. Iyi, T. Sasaki // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 48. – № 14.
104. Hazarika, S. Rapid hydrothermal route to synthesize cubic-phase gadolinium oxide nanorods / S. Hazarika, N. Paul, D. Mohanta // *Bulletin of Materials Science*. – 2014. – V. 37. – P. 789–796.

105. Soler, J.M. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / J.M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 2745-2779.
106. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – P. 3865.
107. Bengtsson, L. Dipole correction for surface supercell calculations / L. Bengtsson // *Physical Review B*. – 1999. – V. 59. – № 12301.
108. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Zeitschrift für Physik*. – 1921. – V. 5. – P. 17–26.
109. Adachi, G. Binary rare earth oxides / G. Adachi, N. Imanaka, Z. C. Kang. – Springer, 2005. – 125 p.
110. Yu, J. Raman spectra of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE=Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): Laser-excited luminescence and trace impurity analysis / J. Yu, L. Cui, H. He, S. Yan, Y. Hu, H. Wu // *Journal of Rare Earths*. – 2014. – V. 32. – P. 1–4.
111. Zatsepin, D. A. Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory / D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, A. F. Zatsepin, Y. A. Kuznetsova, M. A. Mashkovtsev, V. N. Rychkov, V. Y. Shur, A. A. Esin, E. Z. Kurmaev // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 436. – P. 697-707.
112. Crist, B.V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra / B. V. Crist. – XPS International LLC, 2005. – 956 p.
113. Barecca, D. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured thin films analyzed by XPS / D. Barecca, A. Gasparotto, A. Milanov, E. Tondello, A. Devi, R.A. Fisccher // *Surface Science*. – 2007. – V. 14. – P. 60-63.
114. Külah, E. Surface chemistry of rare-earth oxide surfaces at ambient conditions: reactions with water and hydrocarbons / E. Külah, L. Marot, R. Steiner, A. Romanyuk, T.A. Jung, A. Wäckerlin, E. Meyer // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – № 43369.
115. Mott, N. F. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford University Press, 2012. – 322 p.

116. Zatsepin, A. F. Characteristic features of optical absorption for Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO nanoparticles / A. F. Zatsepin, Y. A. Kuznetsova, V. N. Rychkov, V. I. Sokolov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – V. 19. – № 111.
117. Tauc, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors* / J. Tauc. – Plenum, 1974. – 322 p.
118. Dhananjaya, N. Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles / N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S. C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara, R. P. S. Chakradhar // *Spectrochimica Acta*. – 2012. – V. 96. – P. 532-540.
119. Chen, R. *Analysis of Thermally Stimulated Processes* / R. Chen, Y. Kirish. – Pergamon, 1981. – 54 p.
120. Robertson, J. Band gaps and defect levels in functional oxides / J. Robertson, K. Xiong, S. J. Clark // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 496. – P. 1-7.
121. Kumar, V. Band gap determination in thick films from reflectance measurements / V. Kumar, S. Sharma, T. P. Sharma, V. Singh // *Optical Materials*. – 1999. – V. 12. – P. 115-119.
122. Sharma, D. Investigations of anharmonic effects via phonon mode variations in nanocrystalline Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / J. Singh, A. Vijay, K. Samanta, S. Pandey // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2017. – V. 48. – P. 822-828.
123. Chen, X. Excited-state dynamics of Er<sup>3+</sup> in Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals / X. Chen, E. Ma, G. Liu, M. Yin // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – P. 9638–9643.
124. Vergeer, P. Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> / P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. Hertog, J. P. J. M. van der Eerden, A. Meijerink // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – № 014119.
125. Reisfeld, R. Inorganic ions in glasses and polycrystalline pellets as fluorescence standard reference materials / R. Reisfeld // *Journal of Research of the National Bureau of Standards: Physics and chemistry*. – 1972. – V. 76. – P. 613–635.
126. Moustafa, S.Y. Erbium ions oscillator strength and emission enhancement in antimony phosphate amorphous matrix / S. Y. Moustafa, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – V. 433. – P. 87-94.

127. Blasse, G. Energy transfer in oxidic phosphors / G. Blasse // Philips research reports. – 1969. – V. 24. – P. 131.
128. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – P. 836-850.
129. Förster, Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz / Th. Förster // Annalen der Physik. – 1948. – V. 437. – P. 55–75.
130. Mott, N. F. Electronic processes in non-crystalline materials / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford University Press, 1979. – 34 p.
131. Вайнштейн, И. А. Правило Урбаха в стеклах PbO–SiO<sub>2</sub> / И. А. Вайнштейн, А. Ф. Зацепин, В. С. Кортов, Ю. В. Щапова // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – P. 224-229.
132. Zatsepin, A. F. The relation between static disorder and photoluminescence quenching law in glasses: A numerical technique / A. F. Zatsepin, E. A. Buntov, A. L. Ageev // Journal of Luminescence. – 2010. – V. 130. – P. 1721–1724.
133. Street, R. A. Luminescence in Amorphous Semiconductors / R. S. Street // Advances in Physics. – 1976. – V. 25. – P. 397–453.
134. Zatsepin, A. F. Down-conversion of UV radiation in erbium-doped gadolinium oxide nanoparticles / A. F. Zatsepin, Y. A. Kuznetsova // Applied Materials Today. – 2018. – V. 12. – P. 34-42.
135. Yin, J. Structure and dysprosium dopant engineering of gadolinium oxide nanoparticles for enhanced dual-modal magnetic resonance and fluorescence / J. Yin, C. Li, D. Chen, J. Yang, H. Liu, W. Hu, Y. Shao // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – V. 19. – P. 5366-5376.
136. Van Hest, J. J. H. A. Probing the Influence of Disorder on Lanthanide Luminescence Using Eu-Doped LaPO<sub>4</sub> Nanoparticles / J. J. H. A. Van Hest, G. A. Blab, H. C. Gerritsen, C. De Mello Donega, A. Meijerink // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – P. 19373-19382.
137. Kohlrausch, R. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche / R. Kohlrausch // Annual Review of Physical Chemistry. – 1854. – V. 91. – P. 179–214.

138. Greben, M. Non-exponential decay kinetics: correct assessment and description illustrated by slow luminescence of Si nanostructures / M. Greben, P. Khoroshyy, I. Sychugov, J. Valenta // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2019. – V. 54. – P. 758-801.
139. Penson, K. A. Exact and explicit probability densities for one-sided lévy stable Distributions / K. A. Penson, K. Górska // *Physical Review Letters*. – 2010. – V. 105. – № 210604.
140. Rühle, S. Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells / S. Rühle // *Solar Energy*. – 2016. – V. 130. – P. 139-147.
141. Trofimova, E. S. Up-conversion emission in  $Gd_2O_3$  doped with RE-ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, Y. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2015. – № 020104.
142. Pustovarov, V. A. Upconversion Luminescence of  $Gd_2O_3$  Nanocrystals Doped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  Ions / V. A. Pustovarov, E. S. Trofimova, Y. A. Kuznetsova, A. F. Zatsepin // *Technical Physics Letters*. – 2018. – V. 44. – P. 622-625.