

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Екатеринбург – 2020

Работа выполнена на кафедре физических методов и приборов контроля качества Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – кандидат технических наук,
Зацепин Анатолий Федорович

Официальные оппоненты: Ринкевич Анатолий Брониславович,
доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН,
ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией углеродных наноматериалов;

Кашенко Михаил Петрович,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург, заведующий кафедрой физики;

Германенко Александр Викторович,
доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург, директор Института естественных наук и математики

Защита состоится «24» апреля 2020 г. в 15:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 01.03.15 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=1131>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 Er^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} и Yb^{3+} наиболее широко используются в качестве активаторов благодаря наличию долгоживущих возбужденных состояний в УФ, видимой и ИК спектральных областях. Вместе с тем, внутриконфигурационные $4f \rightarrow 4f$ 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 сенсibilизации 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$, 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$.

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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 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», участвующих в формировании края фундаментального поглощения для непрямых оптических переходов, реализуется в присутствии активатора Er^{3+} и создает физическую основу для минимизации безызлучательных энергетических потерь 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: 4th International Conference on the physics of optical materials and devices (Будва, Черногория, 2015), 2nd 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), 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2016), XXI Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, 2016), 11th International Symposium in SiO₂ Advanced Dielectrics and Related Devices (Ницца, Франция, 2016), III Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2016), 4th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (Санкт-Петербург, 2017), 39th 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), 5th 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 SiO₂ advanced dielectrics and related devices (Бари, Италия, 2018), EMRS 2018 Spring Meeting (Страсбург, Франция, 2018), The 5th 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 2nd 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, 20 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение, свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения, апробация работы и структура диссертации.

В 1-й главе «Фотонные материалы на основе соединений редкоземельных элементов» представлен краткий обзор, выполнены анализ и обобщение литературных данных по спектрально-люминесцентным свойствам конверсионных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). Рассмотрены особенности электронной структуры и оптических свойств ионов РЗЭ, изложены основные физические принципы донорно-акцепторного взаимодействия для случаев преобразования энергии с понижением (down-conversion) и повышением (up-conversion) частоты. Приведена сравнительная характеристика конверсионных свойств наиболее исследованных неорганических матриц, активированных ионами РЗЭ. Обсуждаются возможные способы сенсibilизации люминесценции ионов РЗЭ и повышения

эффективности преобразования энергии. Особое внимание уделено рассмотрению влияния эффекта пониженной размерности на формирование конверсионных свойств РЗЭ-содержащих материалов. На основе проведенного литературного обзора сформулированы основные задачи диссертационной работы.

Во 2-й главе «Материалы и методы исследования» приведено описание технологии синтеза объектов исследования, измерительных установок и экспериментальных методик.

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 образцов использовались методы рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для исследования спектрально-люминесцентных свойств использовались спектроскопия оптического отражения, люминесцентная спектроскопия и криогенные измерения на установках лаборатории «Фотоника и ВУФ-спектроскопия» ФТИ УрФУ. Спектры оптического отражения были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 35, оборудованного интегрирующей сферой. Спектры фотолюминесценции и возбуждения регистрировались в импульсном режиме с помощью спектрометра Perkin Elmer LS 55. Запись кривых затухания люминесценции проводилась в динамическом режиме с пошаговым изменением времени задержки ($\Delta t = 20$ мкс). Температурные зависимости спектров поглощения и люминесценции были получены при помощи многофункционального спектроскопического комплекса McPherson VuVAS 1000 PL, оснащенного гелиевым криостатом. Температура образцов варьировалась в диапазоне 8-300 К.

В 3-й главе «Структура и морфология наночастиц Gd_2O_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ » представлены результаты характеризации исследуемых образцов на основе данных дифракционного анализа, комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Анализ фазового состава неактивированных наночастиц Gd_2O_3 , полученных по технологии химического осаждения и методом сжигания, показал, что синтезированные образцы монофазны и однозначно приписываются кубической и моноклинной кристаллическим модификациям, соответственно. Данные рентгеновской дифракции подтверждены анализом спектров комбинационного рассеяния наночастиц Gd_2O_3 с кубической и моноклинной кристаллическими структурами, для которых идентифицированы все характерные моды колебаний. Введение ионов Er^{3+} во всем диапазоне исследуемых концентраций (0-8 %) в кубическую решетку Gd_2O_3 не приводит к формированию каких-либо дополнительных фаз. При этом с увеличением концентрации ионов Er^{3+} наблюдается линейное уменьшение параметра решетки в соответствии с законом Вегарда [8] (Рисунок 1). 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 .

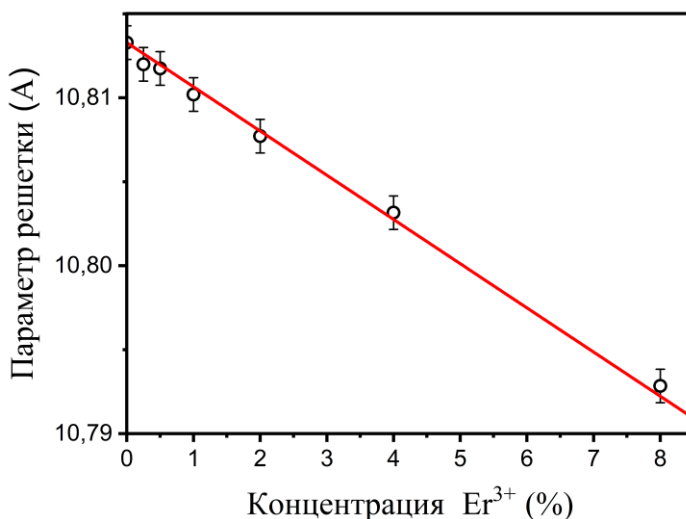


Рисунок 1 – Зависимость параметра решетки $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ от концентрации ионов Er^{3+} . Точки - экспериментальные данные, прямая – аппроксимация.

Исследование методом электронной микроскопии показало, что неактивированные наночастицы Gd_2O_3 с различной кристаллической структурой имеют существенно различную морфологию: от плотноупакованных частиц с узким распределением по размерам и средним значением 50 нм для кубической полиморфа до сильно разупорядоченных более крупных частиц со средним размером 100 нм для образца с моноклинной структурой. Образцы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ характеризуются морфологией, схожей с неактивированными наночастицами Gd_2O_3 , и представлены

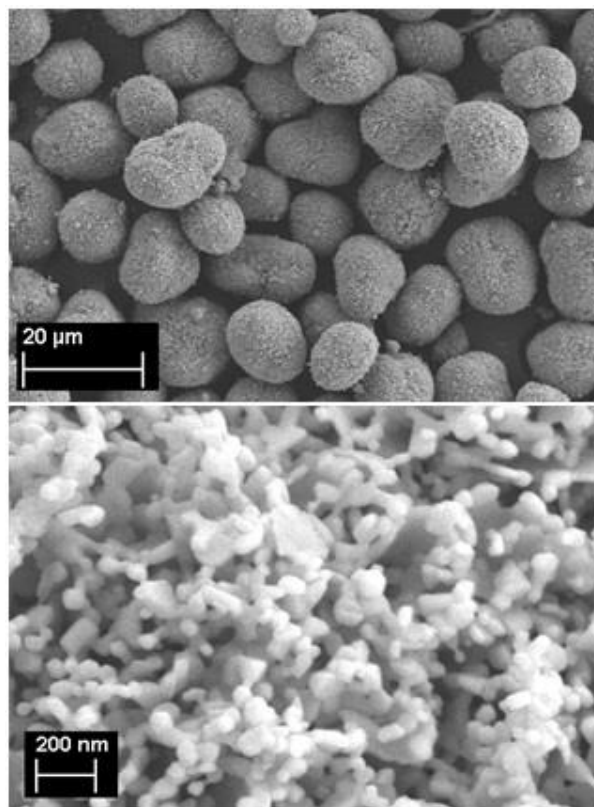


Рисунок 2 – СЭМ-изображения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$.

сфероидальными агломератами со средним размером 10-15 мкм, состоящими из первичных частиц размером порядка 40-50 нм (Рисунок 2).

В 4-й главе «Спектр электронных состояний и фотофизика неактивированных наночастиц Gd_2O_3 » исследованы локальные электронные состояния, параметры зонно-энергетической структуры и особенности люминесцентных свойств неактивированных наночастиц Gd_2O_3 .

Исследования электронной структуры наночастиц Gd_2O_3 методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 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.

На основе предложенной оригинальной методики измерения спектров поглощения наночастиц выполнен анализ температурного поведения края фундаментального поглощения в наноразмерном оксиде гадолиния. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в логарифмических координатах в диапазоне температур 8-300 К для наночастиц Gd_2O_3 с кубической кристаллической структурой подчиняются так называемой

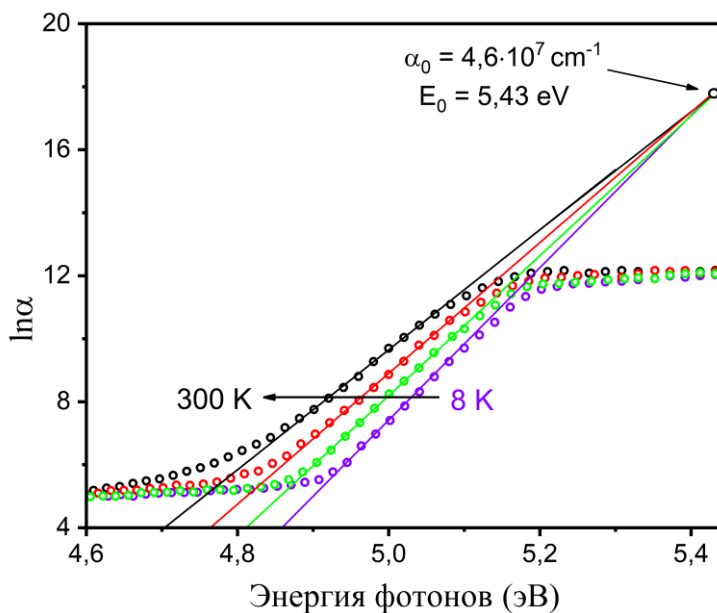


Рисунок 3 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения наночастиц Gd_2O_3 в диапазоне температур 8-300 К. Точки – экспериментальные данные; прямые – аппроксимация.

«кристаллической» модификации правила Урбаха [9] (Рисунок 3). Показано, что во всем исследуемом температурном диапазоне общий структурный беспорядок в наноразмерном Gd_2O_3 обусловлен преимущественно динамической составляющей, связанной с электрон-фононным взаимодействием.

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 (Таблица 1).

Установлено, что нарушение координации катионов решетки по кислороду в кубической симметрии Gd_2O_3 является причиной наличия «дефектных» ионов Gd^{3+} в объеме и на поверхности наночастиц. Локальные электронные состояния «дефектных» ионов Gd^{3+} в области запрещенной зоны матрицы обуславливают собственную фотолюминесценцию неактивированных наночастиц Gd_2O_3 с

Таблица 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	56 ± 2	–
E_g , эВ	$4,85 \pm 0.02$	$5,41 \pm 0,02$ (прямые переходы) $4,92 \pm 0,02$ (непрямые переходы)
$\hbar\omega$, мэВ	86 ± 2	79 ± 2

кубической структурой (Рисунок 4). Для наночастиц с моноклинной решеткой оптическая активность собственных дефектов отсутствует ввиду тушения примесными гидроксильными группами. Анализ спектров низкотемпературной фотолюминесценции и термостимулированной люминесценции выявил наличие трех типов кислородных вакансий в кубической фазе наночастиц Gd_2O_3 , обладающих различными зарядовыми состояниями. Излучательные переходы F^{2+} , F^+ и F-центров в синей области спектра зарегистрированы только при низких температурах до 90 К (Рисунок 5).

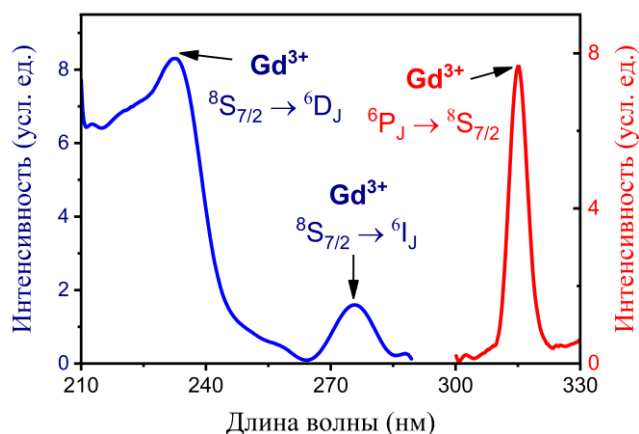


Рисунок 4 – Спектры возбуждения (слева, $\lambda_{\text{em}}=315$ нм) и люминесценции (справа, $\lambda_{\text{ex}}=232$ нм) наночастиц Gd_2O_3 при комнатной температуре.

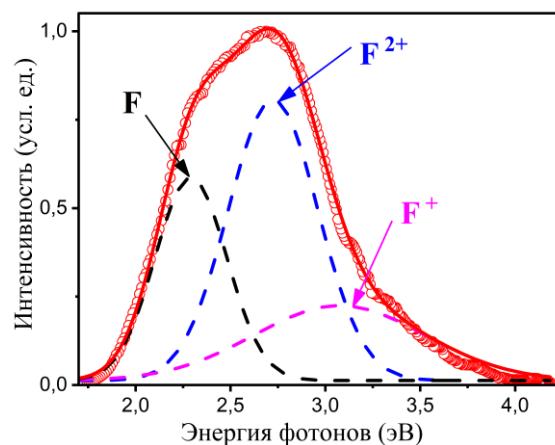


Рисунок 5 – Спектр люминесценции наночастиц Gd_2O_3 при температуре 90 К и возбуждении $E_{\text{ex}}=4.5$ эВ.

В 5-й главе «Оптические свойства и параметры зонной структуры активированных наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ » рассматриваются особенности межзонных оптических переходов и люминесцентных свойств наночастиц Gd_2O_3 , активированных ионами 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 не меняется с ростом концентрации активатора, тогда как щель для непрямого поглощения имеет максимум при концентрации ионов Er^{3+} 1% (Рисунок 6).

В спектральной области не прямых межзонных переходов в наночастицах Gd_2O_3 экспериментально обнаружен «эффект гигантского размягчения фононной моды», индуцированный введением малых количеств ионов Er^{3+} (1 %). Значительное уменьшение частоты колебаний решетки Gd_2O_3 объясняется поведением локализованных дефектных фононных мод вблизи структурных нарушений, вызванных введением ионов-активаторов. Данная особенность наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ обеспечивает дополнительную возможность для снижения энергетических потерь при генерации и релаксации возбужденных состояний.

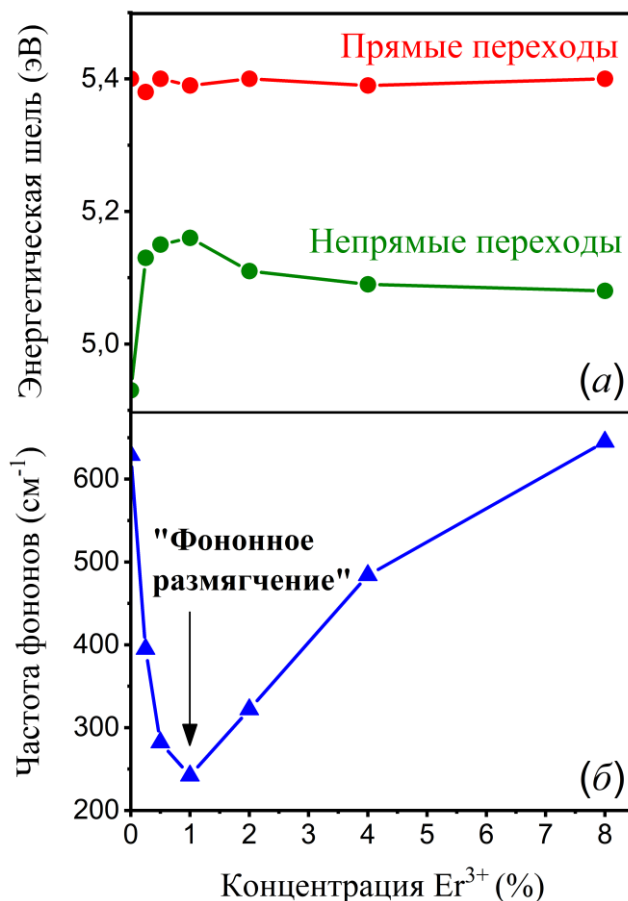


Рисунок 6 — Зависимости энергетических щелей для прямых и не прямых межзонных переходов (a) и частоты фононов (б) в наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ от концентрации ионов Er^{3+} .

В активированных наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ зарегистрирована люминесценция в зеленой и красной спектральной областях, обусловленная излучательными переходами в ионах Er^{3+} . Спектр возбуждения люминесценции содержит ряд полос, имеющих различное происхождение. Наиболее интенсивный пик при 375 нм относится к внутрицентровому возбуждению ионов Er^{3+} . Ряд полос в коротковолновой области спектра (235, 275 и 310 нм) соответствует переходам в «дефектных» ионах Gd^{3+} , обнаруженных ранее в неактивированных частицах Gd_2O_3 . Полученные результаты демонстрируют возможность преобразования УФ излучения в видимый свет двумя способами: (1) прямое возбуждение - стоксовая люминесценция ионов Er^{3+} ; (2) не прямое возбуждение - передача энергии от «дефектных» ионов Gd^{3+} к оптическим центрам активатора Er^{3+} (Рисунок 7). Второй способ представляет собой альтернативный канал для конверсии УФ излучения, в котором участвуют собственные дефекты матрицы наночастиц Gd_2O_3 . Это определяет одно из главных преимуществ системы $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$, которое состоит 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 .

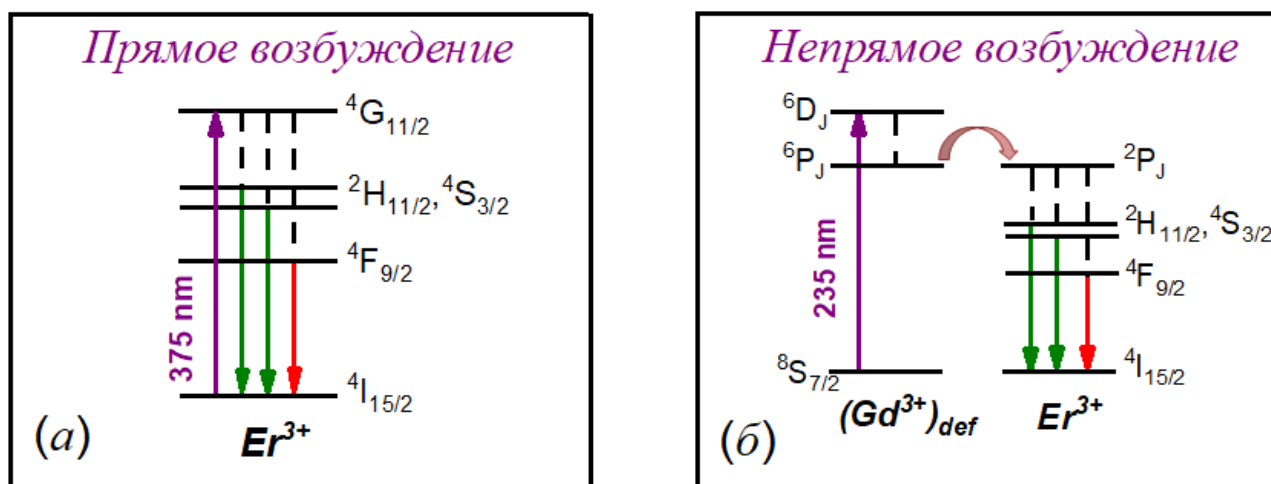


Рисунок 7 – Энергетические диаграммы, показывающие схемы прямого (a) и непрямого (б) возбуждений фотолюминесценции ионов Er^{3+} в наночастицах Gd_2O_3 .

В 6-й главе «Закономерности и механизмы конверсии УФ излучения» рассматриваются особенности излучательных и безызлучательных релаксаций возбуждения и механизмы энергетического транспорта при конверсии УФ излучения в наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$.

Расчет эффективности передачи энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ был выполнен на основе анализа изменения интенсивности собственного свечения ионов-доноров Gd^{3+} при введении ионов-акцепторов Er^{3+} в матрицу Gd_2O_3 . Показано, что эффективность передачи возбуждения в паре $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ достигает 76% при концентрации ионов Er^{3+} 8%. Установлено, что при малых значениях концентрации ионов-акцепторов Er^{3+} (0.25-4%) передача энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ осуществляется по диполь-квадрупольному взаимодействию, в то время как с дальнейшим увеличением концентрации акцептора до 8% дополнительный вклад в перенос возбуждения $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ вносит обменное взаимодействие.

Закономерности излучательных и безызлучательных релаксаций определены на основе анализа температурного поведения люминесценции. При прямом внутрицентровом возбуждении ионов Er^{3+} кривые температурного тушения люминесценции описываются классическим законом Мотта для образцов из всей концентрационной серии. При этом энергия активации тушения люминесценции имеет дискретную величину и достигает максимума при 1% ионов Er^{3+} , что объясняется «эффектом гигантского размягчения фононной моды».

Температурные зависимости люминесценции ионов Er^{3+} при непрямом возбуждении за счет передачи энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ имеют неэлементарный характер и содержат две температурные области (8-80 К и 100-300 К), что указывает на бимодальность термоактивационного барьера для тушения люминесценции (Рисунок 8). С увеличением концентрации ионов Er^{3+} кривые температурного тушения люминесценции не могут быть описаны классическими законами даже в пределах отдельных температурных областей.

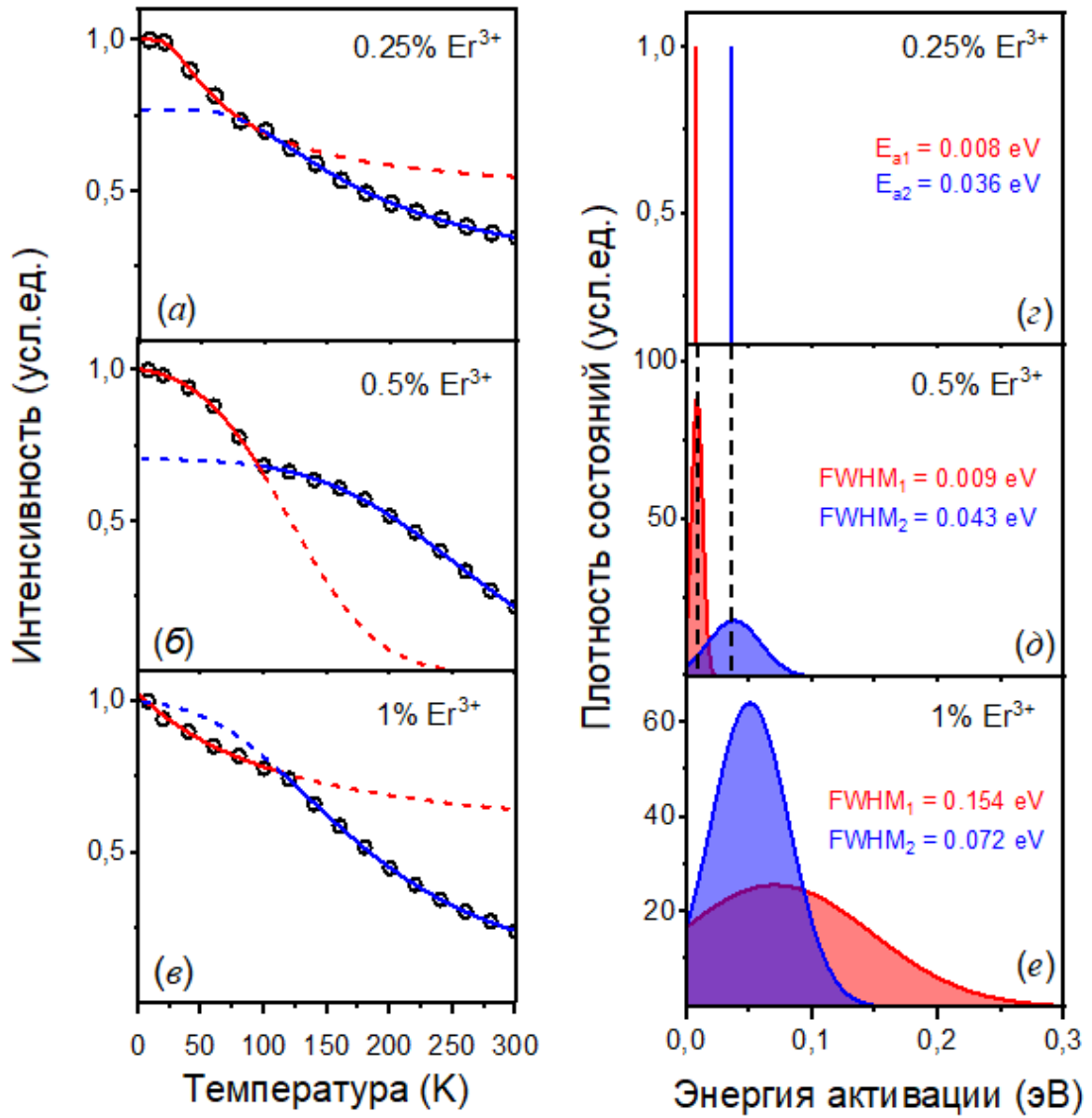


Рисунок 8 – Температурные зависимости люминесценции ионов Er^{3+} при непрямом возбуждении $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (a)-(c). Распределение оптических центров Er^{3+} по энергии активации тушения люминесценции (z-e).

Для анализа кривых температурного тушения люминесценции была использована функция, учитывающая распределение эмиссионных центров по энергии активации тушения:

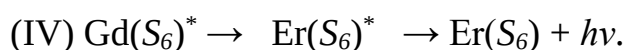
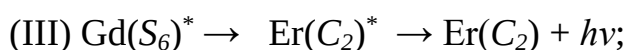
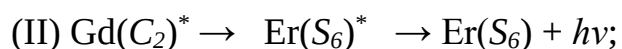
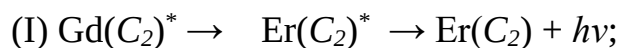
$$I(T) = \int_0^{\infty} \frac{I_0}{1 + C \exp(-E_a / kT)} g(E_a) dE_a, \quad (1)$$

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

где I_0 - интенсивность свечения при $T \rightarrow 0$; C - предэкспоненциальный множитель, прямо пропорциональный вероятности безызлучательной релаксации возбуждения; $g(E_a)$ - функция распределения эмиссионных центров по энергии активации тушения люминесценции E_a ; E_0 и w - параметры, характеризующие положение максимума и значение $FWHM$ распределения, соответственно.

Наличие бимодального распределения ионов-акцепторов Er^{3+} по энергии активации тушения люминесценции обусловлено структурно-энергетическими особенностями ионов-доноров Gd^{3+} . Обнаружено два типа структурно-неэквивалентных донорных «дефектных» центров Gd^{3+} , занимающих две неэквивалентные катионные позиции в решетке Gd_2O_3 (низкосимметричная позиция C_2 без центра инверсии и узел S_6 с инверсионной симметрией) и характеризующихся различными энергетическими параметрами. При этом эмиссионные центры Er^{3+} с узким распределением по энергии активации тушения люминесценции задействованы в процессе передачи энергии от доноров Gd^{3+} , занимающих более симметричную позицию S_6 . Кроме того, часть оптических центров обладает нулевым термоактивационным барьером для тушения люминесценции, что указывает на реализацию туннельных безызлучательных переходов.

Методом кинетической селекции подтверждено наличие двух типов «дефектных» ионов-доноров Gd^{3+} и выявлено два типа акцепторных центров Er^{3+} . На основе анализа кривых затухания люминесценции обнаружено четыре канала передачи энергии $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ в наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ (Рисунок 9):



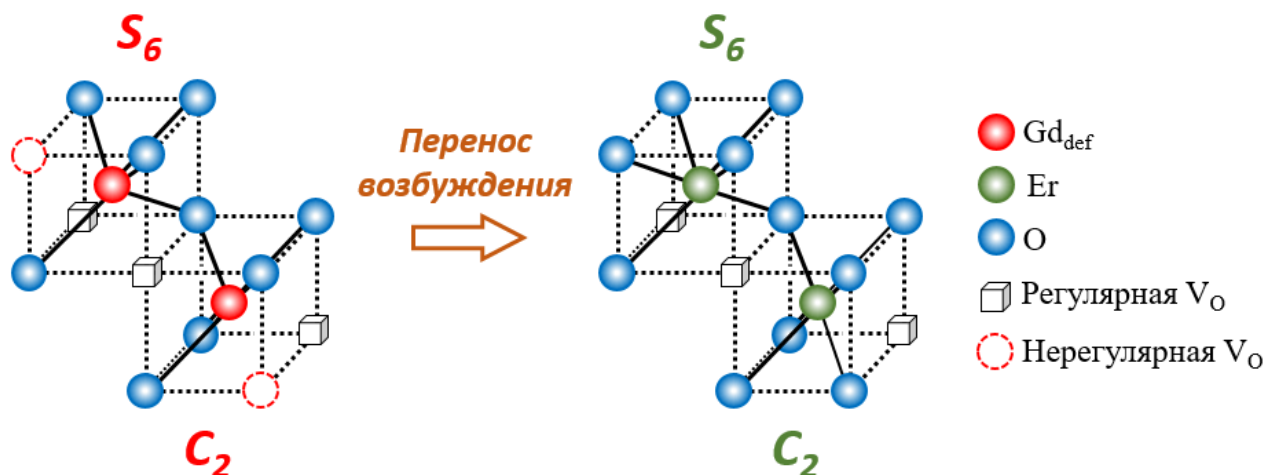


Рисунок 9 – Структурно-неэквивалентные позиции S_6 и C_2 «дефектных» ионов-доноров Gd^{3+} и ионов-акцепторов Er^{3+} в кубической решетке Gd_2O_3 .

Реализация четырех параллельных каналов транспорта энергии с различными динамическими характеристиками приводит к мультимодальному распределению эмиссионных центров Er^{3+} по временам жизни возбужденных состояний (Рисунок 10).

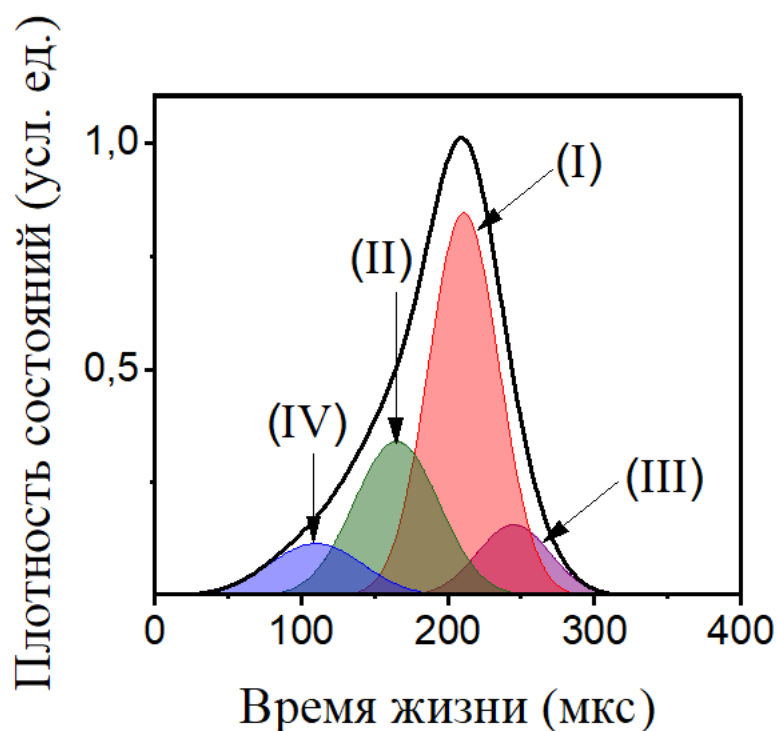


Рисунок 10 – Распределение возбужденных состояний оптических центров Er^{3+} по времени жизни при непрямом возбуждении за счет передачи энергии $Gd^{3+} \rightarrow Er^{3+}$.

Оценка среднего донорно-акцепторного расстояния для четырех типов ионных пар показала, что канал передачи энергии $\text{Gd}(\text{C}_2) \rightarrow \text{Er}(\text{C}_2)$ является доминирующим и вносит наибольший вклад в распределение центров Er^{3+} по времени затухания люминесценции.

В 7-й главе «Некоторые перспективы практического использования УФ конвертеров $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ » выполнена оценка квантовой эффективности конверсии УФ излучения в наночастицах $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ и рассмотрены перспективы их практического применения.

Установлено, что наибольшее значение квантовой эффективности конверсии УФ излучения достигается для наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ (1%) и составляет 65% и 31% для случаев прямого и непрямого возбуждений ионов Er^{3+} , соответственно (Рисунок 11). Систематизированы структурные и оптические параметры наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$, обеспечивающие улучшенные характеристики преобразования УФ излучения.

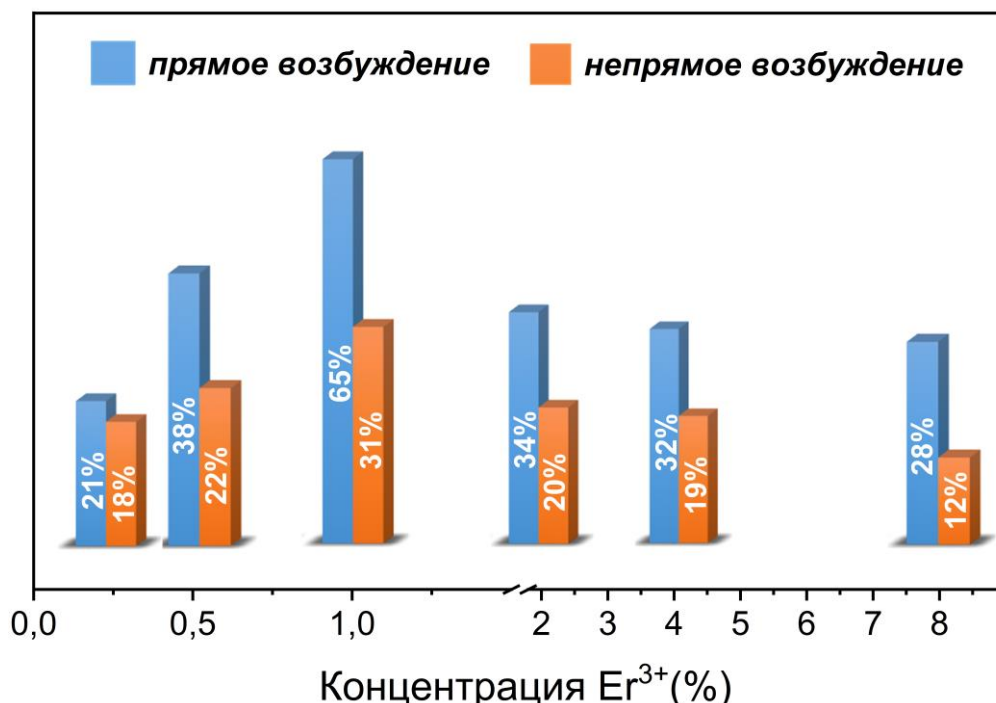


Рисунок 11 – Квантовая эффективность люминесценции ионов Er^{3+} при комнатной температуре для случаев прямого и непрямого возбуждений.

В качестве примера практического применения наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ предложен прототип солнечной ячейки нового типа с конверсионным нанослоем. Изготовлены опытные образцы многослойных структур типа $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ и проведены измерения их эффективности в лабораторных условиях. Установлено, что использование наночастиц состава $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ (1 %) в качестве конверсионного слоя позволяет увеличить энергетическую эффективность кремниевого фотоэлемента.

В заключении сформулированы основные выводы диссертационной работы:

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» (нерегулярных) 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 наночастиц $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 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+} приводят к бимодальному распределению энергии активации температурного тушения свечения ионов-активаторов Er^{3+} .

6. На основе анализа кинетики затухания люминесценции ионов Er^{3+} установлено мультимодальное распределение 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ предложен прототип солнечной ячейки нового типа с конверсионным нанослоем.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Yb/Er, Eu}$) 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 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 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. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome / L. Vegard // *Zeitschrift für Physik*. – 1921. – V. 5. – P. 17–26.
9. Mott, N. F. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* / N. F. Mott, E. A. Davis. – Oxford University Press, 2012. – 322 p.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Kuznetsova Y. A.** Local atomic configurations, energy structure, and optical properties of implantation defects in Gd-doped silica glass: An XPS, PL, and DFT study / A. F. Zatsepin, D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, **Y. A. Kuznetsova**, N. V. Gavrilov, V. Y. Shur, A. A. Esin // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 796. – P. 77-85; 0.60 / 0.30 п.л. (Web of Science, Scopus).
2. **Kuznetsova, Y. A.** Intrinsic Defect-Assisted UV–Visible Energy Conversion in Gd₂O₃:Er Nanoparticles / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin, D. A. Zatsepin, L. Spallino, V. N. Rychkov, M. A. Mashkovtsev // Physica Status Solidi (B) Basic Research. – 2019. – V. 256. № 1800356; 0.35 / 0.17 п.л. (Web of Science, Scopus).
3. **Kuznetsova, Y. A.** Electronic Structure and Optical Absorption in Gd-Implanted Silica Glasses / A. F. Zatsepin, **Y. A. Kuznetsova**, D. A. Zatsepin, D. W. Boukhvalov, N. V. Gavrilov, M. S. Koubisy // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2019. – V. 216. № 1800522. (0.35 / 0.17 п.л., Web of Science, Scopus).
4. **Kuznetsova, Y. A.** Creation of Si quantum dots in a silica matrix due to conversion of radiation defects under pulsed ion-beam exposure / A. F. Zatsepin, **Y. A. Kuznetsova**, C. H. Wong // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – V. 21. – P. 25467-25473; 0.40 / 0.20 п.л. (Web of Science, Scopus).
- 5 **Kuznetsova, Y. A.** Fabrication of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ 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; 0.52 / 0.25 п.л. (Web of Science, Scopus).
6. **Kuznetsova, Y. A.** 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; 0.46 / 0.23 п.л. (Web of Science, Scopus).
7. **Kuznetsova, Y. 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; 0.70 / 0.35 п.л. (Web of Science, Scopus).
8. **Kuznetsova, Y. A.** Interband optical transitions in Gd₂O₃:Er nanoparticles-prospective system for energy convertors / A. F. Zatsepin, **Y. A. Kuznetsova**, M. A. Mashkovtsev,

V. N. Rychkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 292. – № 012047; 0.40 / 0.20 п.л. (Web of Science, Scopus).

9. **Kuznetsova, Y. A.** The ways to improve the energy conversion efficiency in erbium-doped Gd_2O_3 nanoparticles / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin, M. A. Mashkovtsev, V. N. Rychkov, S. P. Vyatkina // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1124. – № 041013; 0.40 / 0.20 п.л. (Web of Science, Scopus).

10. **Kuznetsova, Y. A.** 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; 0.30 / 0.10 п.л. (Web of Science, Scopus).

11. **Kuznetsova, Y. 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; 0.30 / 0.10 п.л. (Web of Science, Scopus).

12. **Kuznetsova, Y. A.** Optical properties and energy parameters of Gd_2O_3 and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ nanoparticles / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 917. – № 062001; 0.23 / 0.12 п.л. (Web of Science, Scopus).

13. **Kuznetsova, Y. A.** Energy transfer in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Er}$ nanoparticles applying as a down-conversion layer for solar cell / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin, V. A. Pustovarov, M. A. Mashkovtsev, V. N. Rychkov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 917. – № 052015; 0.23 / 0.12 п.л. (Web of Science, Scopus).

14. **Kuznetsova, Y. A.** Energy conversion of X-ray, ultraviolet and infrared radiation in Gd_2O_3 crystals doped with Er^{3+} ions / E. S. Trofimova, V. A. Pustovarov, **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – № 020024; 0.23 / 0.12 п.л. (Web of Science, Scopus).

15. **Kuznetsova, Y. A.** Characteristic features of optical absorption for Gd_2O_3 and NiO nanoparticles / A. F. Zatsepin, **Y. A. Kuznetsova**, V. N. Rychkov, V. I. Sokolov // Journal of Nanoparticle Research. – 2017. – V. 19. – № 111; 0.30 / 0.15 п.л. (Web of Science, Scopus).

16. **Kuznetsova, Y. A.** Luminescence of rare-earth ions and intrinsic defects in Gd_2O_3 matrix / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin, R. A. Tselybeev, V. N. Rychkov, V. A. Pustovarov // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 741. – № 012089; 0.28 / 0.10 п.л. (Web of Science, Scopus).

17. **Kuznetsova, Y. A.** Photosensitive Defects in Gd_2O_3 - Advanced Material for Solar Energy Conversion / A. F. Zatsepin, **Y. A. Kuznetsova**, L. Spallino, V. A. Pustovarov, V. N. Rychkov // Energy Procedia. – 2016. – V. 102. – P. 144-151; 0.46 / 0.23 п.л. (Web of Science, Scopus).

18. **Kuznetsova, Y. A.** Photoluminescence of $Gd_2O_3:Er$ - Based materials for conversion of solar energy / **Y. A. Kuznetsova**, A. F. Zatsepin // Journal of Physics: Conference Series. – 2015. – V. 643. – № 012057; 0.28 / 0.10 п.л. (Web of Science, Scopus).

Программы для ЭВМ и патенты:

19. **Кузнецова Ю. А.** Программа для моделирования спектров комбинационного рассеяния наночастиц и тонких пленок (NanoPhonon) / **Ю. А. Кузнецова**, А. Ф. Зацепин, Ю. В. Волков // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018664380 от 15.11.2018.

20. Рычков В. Н. Способ синтеза слоистых гидроксинитратов гадолиния / В. Н. Рычков, М. А. Машковцев, Д. К. Алешин, С. В. Буйначев, А. Ф. Зацепин, **Ю. А. Кузнецова** // Патент РФ № 2700509 от 17.09.2019.

Общее количество публикаций по теме диссертации 40, включая 20 тезисов докладов на Международных и Всероссийских конференциях.