10

Новая матрица Na₂BaY₄F₁₆ для ап-конверсионных люминофоров

© А.А. Волчек¹, Д.В. Поминова^{1,2}, А.А. Александров^{1,3}, В.В. Воронов¹, С.Н. Волков⁴, С.М. Аксенов⁴, П.П. Федоров¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,

Москва, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",

Москва, Россия

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

Москва, Россия

⁴ Федеральный исследовательский центра "Кольский научный центр РАН", Апатиты, Россия

e-mail: angelina.vol4ek@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.12.2024 г. В окончательной редакции 04.02.2025 г. Принята к публикации 28.02.2025 г.

В процессе исследования системы NaF–BaF₂–YF₃ получена новая фаза Na₂BaY₄F₁₆ (моноклинная сингония, пр. гр. C2/m, Z = 2, параметры решетки a = 12.1948(3) Å, b = 8.2486(2) Å, c = 7.0894(2)Å, $\beta = 119.893(3)^{\circ}$). Соединение получено методом твердофазного синтеза. Проведены первые исследования ап-конверсионной люминесценции для Na₂BaY₄F₁₆ : Yb³⁺, Er³⁺ при возбуждении на 980 nm. Самый высокий энергетический выход люминесценции для Na₂Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})₄F₁₆ составил 5.5% при плотности мощности накачки 1 W/cm².

Ключевые слова: ап-конверсионные люминофоры, фториды редкоземельных элементов, фторид бария, фторид натрия.

DOI: 10.61011/OS.2025.03.60244.12-25

Введение

Ап-конверсионная люминесценция — процесс преобразования низкоэнергетического излучения в высокоэнергетическое за счет механизмов пошагового суммирования энергии через метастабильные энергетические уровни [1]. Редкоземельные ионы демонстрируют высокую эффективность ап-конверсионного преобразования в широком спектральном диапазоне, особенно при накачке в ближнем инфракрасном диапазоне в полосу поглощения ионов Yb³⁺(⁷F_{7/2} \rightarrow ⁵F_{5/2}) [2,3]. Апконверсионные люминофоры находят применение в качестве оптических термометров [4–6], газовых датчиков [7,8], для биовизуализации в мягких тканях [9,10], а также для создания защитной маркировки [11,12].

Одним из главных факторов, влияющих на эффективность ап-конверсионного преобразования, является матрица. В зависимости от выбранной матрицы будут изменяться спектр и эффективность преобразования излучения, которая может быть количественно оценена по величине энергетического выхода люминесценции [13]. Одними из наиболее эффективных матриц являются фториды щелочных и щелочно-земельных металлов, имеющие низкие энергии фононов. Характеристические частоты фононных колебаний для фторидов металлов, широко используемых в качестве матриц для люминофоров, составляют: β -NaYF₄ — 360 cm⁻¹ [14], CaF₂ — 322 cm⁻¹ [15], SrF₂ — 285 cm⁻¹ [15,16], BaF₂ —

241 сm⁻¹ [17]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции растёт с уменьшением частоты фононных колебаний решётки.

Понижение симметрии кристаллической структуры повышает эффективность ап-конверсионного преобразования [18]. Хорошо изученной матрицей с высокой эффективностью преобразования возбуждающего инфракрасного излучения в видимый диапазон является гексагональный NaYF₄. При соотношении легирующих компонентов 21.4% Уb и 2.2% Ег квантовый выход ап-конверсионной люминесценции достигает 10.5% при возбуждении на длине волны 980 nm с плотностью мощности накачки 30 W/cm² [19]. В работе [20] квантовый выход на монокристаллах SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ составил 6.5% при возбуждении на 976 nm (230 W/cm²). Для монокристаллов BaF₂, легированных 2% Er³⁺ и 3% Yb³⁺, максимальный квантовый выход наблюдался при возбуждении излучением с длиной волны 976 nm (при 490 W/cm²) и составил 10.0% [17].

Кристаллы BaF₂ (CaF₂, SrF₂), со структурой флюорита, являются неблагоприятными матрицами для эффективного процесса ап-конверсии из-за высокой симметрии [21], но внедрение ионов Yb³⁺ и Er³⁺ приводит к формированию кристаллических структур с тригональной или тетрагональной симметрией, что увеличивает вероятность излучательных переходов [22]. При этом возможен и обратный процесс, так как множественные



Рис. 1. Проекция элементарной ячейки Na₂BaY₄F₁₆.

дефекты тушат люминесценцию за счет безызлучательной релаксации.

Хорошими кандидатами для получения высокой светоотдачи являются кристаллические матрицы, содержащие ионы тяжелых металлов в сочетании с редкоземельными элементами. Матрицы на основе фторидов бария и иттрия, легированные ионами редкоземельных элементов, являются перспективными кандидатами для создания высокоэффективных ап-конверсионных преобразователей [23,24]. Ап-конверсия — это нелинейный оптический процесс, эффективность которого зависит от множества факторов: материала матрицы, точечной группы симметрии центра люминесценции, типа и концентрации легирующих примесей, наличия тушащих люминесценцию примесей на поверхности. Эти факторы осложняют предсказание поведения системы с несколькими ионами-активаторами. Поэтому основным методом подбора матриц и концентраций легирующих ионов является получение экспериментальных данных [25].

Предварительные исследования выявили очень сложную фазообразования картину в системе [26,27], NaF-BaF₂-YF₃ которая отличается известной литературе OT В для системы NaF-BaF₂-GdF₃ [28]. Первично исследуемая фаза была получена при синтезе методом спонтанной кристаллизации в расплаве нитрата натрия [27,29,30]. Смесь солей нитратов бария, иттрия, натрия и фторида натрия помещали в фарфоровый тигель, выдерживали в течение 1 h при 500°С. Полученный спек отмывали дистиллированной водой.

Целью работы был синтез ап-конверсионного люминофора на основе одной из фаз, образующихся в тройной системе NaF-BaF₂-YF₃.

Методика эксперимента

Кристаллы в системе NaF-BaF₂-YF₃ получены твердофазным методом синтеза. Отжиг смесей порошков чистых фторидов проводили при 760°C в никелевых капиллярах, запаянных в медные контейнеры, продолжительность выдержки — 295 h. Для создания апконверсионных люминофоров дополнительно были проведены синтезы с легированием фторидами эрбия и иттербия в соответствии с расчетами по химической формуле $Na_2Ba(Y:Yb,Er)_4F_{16}$. Расчёт номинальных составов проводили исходя из предположения о замещении ионов иттрия. Отжиг проводили при температуре 780°С, продолжительность выдержки составила 180 h. Во всех синтезах в качестве фторирующей атмосферы использовали гидрофторид бария. Закаливание производили в жидком азоте.

Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_{α}) с обработкой экспериментальных данных в программном обеспечении TOPAS.

Прозрачный монокристалл подходящего качества (размер ($85 \times 36 \times 39 \,\mu$ m)) был отобран с использованием оптического поляризационного микроскопа и приклеен на стеклянную нить при помощи эпоксидного клея. Монокристальный рентгенодифракционный эксперимент был проведен на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_{α}). Кристаллическая структура решена методом переворота знака заряда [31] и уточнена в программном комплексе JANA2020 [32].

Дифференциально-термический анализ осуществляли на Netzsch STA 449 F3 Jupiter в Pt-Rh-тиглях с крышкой в атмосфере аргона со скоростью нагрева 20°C/min до 1300°C.

Спектроскопические исследования включали в себя регистрацию спектров ап-конверсионной люминесценции и диффузионно рассеянного возбуждающего лазерного излучения в диапазоне 300–1000 nm, а также расчёт энергетического выхода (EQ) ап-конверсионной люминесценции. Измерения спектров ап-конверсионной люминесценции в видимом диапазоне проводили по методике, описанной в работе [33]. Для проведения измерений была использована схема, состоящая из оптоволоконного спектрометра LESA-01-BIOSPEC (BIOSPEC, Россия), и модифицированной интегрирующей сферой (Avantes, Нидерланды), соединённых оптоволоконными световодами.

Перед проведением измерений исходные образцы перетирались в агатовой ступке. В качестве референсного непоглощающего образца использовали порошок, не содержащий ионов активаторов. Для проведения измерений образец (порошок, зажатый между двух покровных стёкол) помещался внутрь интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение от полупроводникового лазера с длиной волны 974 nm фокусировалось на образец таким образом, чтобы плотность мощности на поверхности образца составляла 1 W/cm². Интегрирующая сфера была предварительно откалибрована с помощью светодиодов с различными длинами волн и известной мощностью, измеренной с помощью измерителя LabMax®-ТО (Coherent, США). Рассеянное лазерное излучение и



Рис. 2. Термограмма образца Na₂BaY₄F₁₆.

ап-конверсионная люминесценция собирались оптоволоконными световодами и передавались на спектрометр. Расчёт эффективности люминесценции осуществлялся по следующей формуле:

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

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

Результаты и обсуждения

При проведении синтеза при температуре 760°С и выдержке 295 h порошки в системе NaF-BaF₂-YF₃ с номинальным мольным составом 25-20-55 mol.% оказались подплавлены. Из полученного поликристаллического плава отобран монокристалл подходящего качества микронных размеров. Рентгеноструктурный анализ позволил определить состав фазы как Na₂BaY₄F₁₆. Кристаллическая решётка соответствует моноклинной сингонии, пр. гр. C2/m, Z = 2, параметры решетки a = 12.1948(3) Å, b = 8.2486(2) Å, c = 7.0894(2) Å, $\beta = 119.893(3)^{\circ}$, V = 618.25(3) (Å³), $R_{obs} = 0.013$. Координационные числа для иттрия — 8 и бария — 12 (рис. 1).

По данным дифференциально-термического анализа соединение плавится с разложением при 808°С (рис. 2).

После установления химической формулы новой фазы были проведены твердофазные синтезы. Навески чистых фторидов брались в мольном соотношении компонентов согласно химической формуле $Na_2BaY_4F_{16}$. Отжиг смесей порошков производили в соответствии с методикой, представленной выше. Синтезированное вещество $Na_2BaY_4F_{16}$ соответствовало установленной структуре и являлось однофазным (рис. 3, *a*). Также проведены синтезы с легированием парой Er^{3+} , Yb^{3+} методом твердофазного спекания с расчетом по замещению ионов иттрия матрицы $Na_2BaY_4F_{16}$.

Состав образца	Соотношение Er^{3+} :Yb ³⁺ (mol. %)	EQ,%
$Na_{2}Ba(Y_{0.97}7Yb_{0.02}Er_{0.01})_{4}F_{16}$	1:2	2.5
$Na_{2}Ba(Y_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02})_{4}F_{16}$	2:2	2.6
$Na_{2}Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})_{4}F_{16}$	1:12	5.5
$Na_2Ba(Y_{0.80}Yb_{0.18}Er_{0.02})_4F_{16}$	2:18	3.2

Были получены однофазные образцы состава $Na_2Ba(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_4F_{16}$, $Na_2Ba(Y_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02})_4F_{16}$, $Na_2Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})_4F_{16}$, $Na_2Ba(Y_{0.87}Yb_{0.18}Er_{0.02})_4F_{16}$, которые имеют кристаллическую структуру с моноклинной сингонией, аналогичную структуре матрицы (рис. 3, *b*, *c*).

Анализ спектра ап-конверсионной люминесценции образцов состава $Na_2Ba(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_4F_{16}$,

Na₂Ba(Y_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02})₄F₁₆, Na₂Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})₄F₁₆, Na₂Ba(Y_{0.80}Yb_{0.18}Er_{0.02})₄F₁₆ выявил характерные для иона Er³⁺ полосы люминесценции в зеленой и красной частях спектра (рис. 4), которые соответствуют энергетическим переходам ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}→⁴ I_{15/2} (максимум на длине волны 548 nm с коротковолновым плечом около 520 nm) и ⁴F_{9/2}→⁴ I_{15/2} (максимум на длине волны 660 nm).

Анализ спектрального состава по отношению интенсивностей полос ап-конверсионной люминесценции в красной и зеленой частях спектра (вставка на рис. 4) показал, что при увеличении концентрации иттербия при фиксированной концентрации эрбия наблюдается снижение относительной интенсивности зеленой полосы люминесценции по сравнению с красной и увеличение отношения интенсивности красной полосы люминесценции к зеленой [34,35]. Для образца Na₂Ba(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})₄F₁₆ соотношение красной люминесценции к зеленой составляет порядка 2, а для Na₂Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})₄F₁₆ оно близко к значению 4.

Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции для данной серии образцов, относящихся к твёрдому раствору $Na_2Ba(Y_{1-x-y}Yb_xEr_y)_4F_{16}$, при возбуждении на длине волны 974 nm и плотности мощности накачки 1 W/cm² представлен в таблице. Максимальный энергетический выход апконверсионной люминесценции был получен для образца $Na_2Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})_4F_{16}$ и составил 5.5%. Стоит учитывать, что данный показатель энергетического выхода может являться не максимальным, поскольку пока не было найдено оптимальное соотношение легирующих компонентов.



Рис. 3. Дифрактограммы образцов: (*a*) Na₂BaY₄F₁₆, (*b*) Na₂Ba(Y_{0.97}Yb_{0.02}Yb_{0.02}Er_{0.01})₄F₁₆, (*c*) Na₂Ba(Y_{0.80}Yb_{0.18}Er_{0.02})₄F₁₆.



Рис. 4. Спектры ап-конверсионной люминесценции при возбуждении на 974 nm при плотности мощности накачки 1 W/cm²: $1 - Na_2Ba(Y_{0.97}Yb_{0.02}Er_{0.01})_4F_{16}$, $2 - Na_2Ba(Y_{0.96}Yb_{0.02}Er_{0.02})_4F_{16}$, $3 - Na_2Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})_4F_{16}$, $4 - Na_2Ba(Y_{0.80}Yb_{0.18}Er_{0.02})_4F_{16}$. На вставке: спектры, нормированные на максимум интенсивности красной полосы люминесценции.

285

Выводы

При проведении твердофазного синтеза образцов в системе NaF–BaF₂–YF₃ была получена новая кристаллическая фаза Na₂BaY₄F₁₆ моноклинной сингонии, пр. гр. *C2/m*. По данным дифференциально-термического анализа было установлено, что соединение Na₂BaY₄F₁₆ плавится с разложением при 808° C. При легировании этой матрицы ионами Er^{3+} и Yb³⁺ в спектрах люминесценции наблюдаются характерные для иона эрбия полосы люминесценции при возбуждении на 974 nm. Максимальный энергетический выход алконверсионной люминесценции был получен для образца Na₂Ba(Y_{0.87}Yb_{0.12}Er_{0.01})₄F₁₆ и составил 5.5% при плотности мощности накачки 1 W/cm².

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 22-13-00167, https://rscf.ru/project/22-13-00167/. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- F. Auzel. Chem. Rev., 104(1), 139 (2004). DOI:10.1021/cr020357g
- [2] Y. Wei, S. Yang, C. Zhang, G. Chen, A.H. Li. Ceramics Int., 49(19), 31618 (2023). DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.115
- [3] D. Pominova, V. Proydakova, I. Romanishkin, S. Kuznetsov, K. Linkov, N. Tabachkova, A. Ryabova. Photonics, 11 (1), 38 (2023). DOI: 10.3390/photonics11010038
- [4] J.A. Sanz-García, G. Lifante-Pedrola, J.E.M. Santiuste,
 E. Cantelar. J. All. Comp., 1010, 177529 (2025).
 DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.177529
- [5] S. Bedamati, M. Behera, R.A. Kumar, K. Shwetabh, K. Kumar. J. Mol. Liq., 411, 125685 (2024).
 DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125685
- [6] M. Runowski, A. Bartkowiak, M. Majewska, I.R. Martn, S. Lis. J.Luminesc., 201, 104 (2018).
 DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.04.040
- H. Wu, X. Zhang, Y. Zhao, X. Leng, H. Xinyue, B. Li. Opt. Mater., **128**, 112441 (2022).
 DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112441
- [8] B. Zheng, J. Fan, B. Chen, X. Qin, J. Wang, F. Wang, R. Deng, X. Liu. Chem. Rev., **122**(6), 5519 (2022).
 DOI: 10.1021/acs.chemrev.1c00644
- [9] S.L. Lin, Z.R. Chen, C.A. Chang. Nanotheranostics, 2(3), 243(2018). DOI: 10.7150/ntno.25901
- [10] G.M. Han, H. Li, X.X. Huang, D.M. Kong. Talanta, 147, 207(2016). DOI: 10.1016/j.talanta.2015.09.059
- [11] S. Wang, J. Zhu, Y. He, Z. Li, J. Lin, S. Liao, F. Huang, P. Huang, Y. Zheng, X. Li, D. Chen. Las. Photon. Rev., 16(8), 2200039 (2022). DOI: 10.1002/lpor.202200039

- [12] C. Zhang, Q.S. YinGe, J. Qi, Q. Han, W. Gao, Y. Wang, M. Zhand, J. Dong. Mater. Res. Bull., **112801** (2024). DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.112801
- [13] S. Fischer, B. Fröhlich, K.W. Krä mer, J.C. Goldschmidt.
 J. Phys. Chem. C, **118**(51), 30106 (2014).
 DOI: 10.1021/jp510209x
- [14] J.F. Suyver, J. Grimm, M.K. Van Veen, D. Biner, K.W. Krämer, H.U. Güdel. J. Luminesc., 117(1), 1 (2006).
 DOI: 10.1016/j.jlumin.2005.03.011
- [15] D.G. Mead, G.R. Wilkinson. J. Phys. C, 10(7), 1063 (1977).
 DOI: 10.1088/0022-3719/10/7/016
- [16] H.R. Soni, S.K. Gupta, M. Talati, P.K. Jha. J. Phys. Chem. Sol., 72(8), 934 (2011). DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.04.018
- [17] E.I. Madirov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, T. Bergfeldt, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov. J.Mater. Chem. C, 9(10), 3493 (2021). DOI: 10.1039/d1tc00104c
- [18] A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber,
 H.U. Güdel, H.B. Bürgi. Angewandte Chem. Int. Ed., 45(17),
 2802 (2006). DOI: 10.1002/anie.200503966
- [19] M. Kaiser, C. Würth, M. Kraft, I. Hyppänen, T. Soukka, U. Resch-Genger. Nanoscale, 9(28), 10051 (2017). DOI: 10.1039/C7NR02449E
- [20] D. Saleta Reig, B. Grauel, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, U. Resch-Genger, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov, C. Würth. J. Mater. Chem. C, 8(12), 4093 (2020). DOI: 10.1039/C9TC06591A
- [21] S. Balabhadra, M.F. Reid, V. Golovko, J.-P. R. Wells. J. All. Comp., 834, 155165 (2020). DOI:10.1016/j.jallcom.2020.155165
- [22] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen. In: Lasers and Excited States of Rare Earths, ed.by R. Reisfeld, C. K. Jørgensen (Springer, Berlin, Heidelberg, 1977). DOI: 10.1007/978-3-642-66696-4 1
- [23] A.C.S. de Mello, A.B. Andrade, G.H.G. Nakamura, S.L. Baldochi, M.E.G. Valerio. J. Luminesc., 138, 19(2013). DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.12.001
- [24] N. Jurga, D. Przybylska, D. Żychlińska, T. Grzyb. J. All. Comp., 178146 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.178146
- [25] E.M. Chan. Chem. Soc. Rev., 44(6), 1653(2015). DOI:10.1039/c4cs00205a
- [26] P.P. Fedorov, A.A. Volchek, V.V. Voronov, A.A. Alexandrov, S.V. Kuznetsov. Cond. Matt. Interphas., 26(2), 314 (2024). DOI:10.17308/kcmf.2024.26/11942
- [27] А.А. Волчек, С.Н. Волков, В.В. Воронов, А.А. Александров, П.П. Федоров. В сб. XIII Всероссийская конференция с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы 2024". Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2024 г. Тезисы докладов. С. 126.
- [28] L.N. Pavlova, P.P. Fedorov, L.A. Ol'khovaya, D.D. Ikrami, B.P. Sobolev. Cristallogr. Rep., 38(2), 221 (1993).
- [29] P. Fedorov, M. Mayakova, A. Alexandrov, V. Voronov, S. Kuznetsov, A. Baranchikov, V. Ivanov. Inorganics, 6(2), 38 (2018). DOI:10.3390/inorganics6020038
- [30] P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov. J. Fluorine Chem., 227, 109374 (2019). DOI:10.1016/j.jfluchem.2019.109374
- [31] L. Palatinus, G. Chapuis. J. Appl. Crystall., 40 (4), 786-(2007). DOI:10.1107/S0021889807029238
- [32] V. Petříček, L. Palatinus, J. Plášil, M. Dušek. Z. Kristallogr.-Crystall. Mater., 238(7–8), 271(2023).
 DOI: 10.1515/zkri-2023-0005

- [33] D.S. Yasyrkina, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, P.P. Fedorov. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 4(5), 648 (2013).
- [34] J. Liu, H. Deng, Z. Huang, Y. Zhang, D. Chen, Y. Shao. Phys. Chem. Chem. Phys., 17(23), 15412 (2015).
 DOI: 10.1039/C5CP01632K
- [35] A. Punjabi, X. Wu, A. Tokatli-Apollon, M. El-Rifai, H. Lee, Y. Zhang, C. Wang, Z. Liu, E.M. Chan, C. Duan. ACS nano, 8(10), 10621 (2014). DOI: 10.1021/nn505051d