

02

Влияние интенсивности возбуждающего излучения на люминесцентные свойства нанопорошков $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Tm}$

© С.А. Буриков¹, Е.А. Филиппова¹, А.А. Федянина¹, С.В. Кузнецов², В.Ю. Пройдакова², В.В. Воронов², Т.А. Доленко¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991 Москва, Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

e-mail:

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 01.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Представлены результаты исследования зависимостей интенсивности полос апконверсионной люминесценции нанопорошков $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в суспензиях в ДМСО от интенсивности возбуждающего излучения. Установлены диапазоны изменения интенсивности возбуждения, в которых доминируют либо процессы передачи энергии от иона сенсibilизатора на ион активатора, либо распад промежуточных уровней ионов активаторов.

Ключевые слова: редкоземельные ионы, апконверсионная люминесценция, суспензии наночастиц, сенсibilизатор, активатор.

DOI: 10.21883/OS.2022.06.52620.38-22

Введение

В последнее время нанодисперсные люминофоры на основе ионов лантаноидов приобрели большую популярность благодаря возможности реализации для них режима апконверсионной люминесценции при инфракрасном возбуждении [1]. Это открывает широкие возможности их использования в качестве кодирующих элементов [2], фотоэлектрических приборов [3], технологии защищенной печати [4], термометрии [5–7], увеличении эффективности работы солнечных панелей [8] и в биомедицинских приложениях [9–13].

Существует несколько подходов для получения апконверсионной люминесценции. В самом простом случае задействован только один оптический центр, который последовательно поглощает два (несколько) фотона. Этот способ требует высоких интенсивностей облучения (так как сечение двухфотонных процессов мало), например использования дорогостоящих импульсных пико- или фемтосекундных лазеров [14]. Альтернативный подход заключается в использовании безызлучательного переноса энергии с одного центра на другой люминесцирующий центр. Реализация этого подхода основана на веществах, состоящих из инертной матрицы, легированной двумя разными редкоземельными ионами (РЗИ). Один из них (сенсibilизатор), обладающий большим сечением поглощения, поглощает возбуждающее излучение инфракрасного диапазона и затем передает возбуждение на другой ион (активатор), обладающий интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне. В качестве сенсibilизаторов часто используются ионы

иттербия, а в качестве активаторов — ионы тулия, эрбия или гольмия [3,5,6,11,15,16]. В качестве инертных матриц часто используются вещества с кристаллической структурой типа гагаринита: NaYF_4 [15,16] или NaGdF_4 [17].

Люминесцентные свойства апконверсионных люминофоров зависят от многих параметров: интенсивности возбуждающего излучения [18,19], температуры [5–7], соотношения концентраций ионов активаторов и сенсibilизаторов [3,11,15,20,21] и среды, в которой находятся излучающие наночастицы [22]. Среди этих факторов одним из важнейших является интенсивность возбуждающего излучения, так как формирование апконверсионной люминесценции является результатом нескольких сложных процессов, происходящих при передаче энергии от одних ионов другим. В результате зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности накачки имеет сложный нелинейный характер [18,19].

Установлено, что эффективность антистоксовой люминесценции определяется скоростями двух конкурирующих процессов: безызлучательным переносом энергии с иона-сенсibilизатора на промежуточный метастабильный уровень иона-активатора и скоростью линейного распада этого промежуточного уровня [18,19]. При этом в общем случае кривая зависимости интенсивности люминесценции от мощности накачки P в области малых значений интенсивности накачки описывается функцией P^n , где n — число поглощенных фотонов накачки, необходимых для апконверсионной люминесценции с данного энергетического уровня. При увеличении интенсивности накачки эта зависимость ослабевает до P^1 [19].

При больших интенсивностях накачки (десятки W/cm^2) в реальных системах возможно даже достижение эффекта насыщения люминесценции, когда угол наклона кривой зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности накачки в двойных логарифмических координатах становится меньше 1 [23].

Следует отметить, что спектры апконверсионной люминесценции таких ионов, как ионы эрбия, тулия и гольмия, состоят из целого набора полос, каждая из которых требует для получения сигнала разное количество фотонов накачки. Изменение интенсивности накачки приводит к тому, что относительная интенсивность полос спектра меняется. Это открывает возможности для плавной управляемой перестройки цвета люминесценции, что имеет важное значение для создания новых источников излучения [24–26].

Нелинейный характер зависимости интенсивности люминесценции апконверсионных частиц от мощности накачки позволяет уменьшить размер люминесцентного пятна при исследованиях с помощью метода люминесцентной микроскопии и фактически преодолеть дифракционный предел [27]. При этом латеральное разрешение тем лучше, чем больше фотонов накачки требуется для возбуждения данной полосы люминесценции [27].

Нелинейный характер зависимости интенсивности люминесценции апконверсионных частиц от мощности накачки проявляется и в том, что квантовый выход апконверсионной люминесценции тоже нелинейно зависит от интенсивности накачки [28]. Это приводит к тому, что трудно говорить о значении квантового выхода без привязки к интенсивности накачки. Это обстоятельство затрудняет характеризацию образцов и сравнение результатов, полученных в разных экспериментах.

Можно констатировать, что исследование зависимостей интенсивности апконверсионной люминесценции различных веществ дает возможность оценить вклад тех или иных фотофизических процессов, протекающих при оптическом возбуждении, а также расширяет возможности их практического использования. Следует отметить, что авторам не удалось найти в литературе результатов исследования динамики оптического поглощения нанопорошков с РЗИ и возможного насыщения поглощения в случае непрерывного режима возбуждения и относительно невысоких интенсивностей накачки. Очевидно, что такие исследования могут дать дополнительную информацию для понимания процессов, протекающих в нанопорошках с РЗИ.

В настоящей работе исследовались зависимости интенсивности люминесценции суспензий наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в ДМСО от плотности мощности накачки при непрерывном лазерном возбуждении в диапазоне $3.5\text{--}169.2 W/cm^2$.

Материалы и методы

Синтез и характеристика образцов

В качестве объектов исследования использовались суспензии наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в ДМСО. Выбор в качестве активаторов ионов тулия обусловлен прежде всего тем, что тулий имеет интенсивную полосу люминесценции в окне прозрачности биологической ткани (800 nm). Это делает исследованные суспензии перспективными с точки зрения биологических применений.

Нанолюминофоры $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ были синтезированы сольвотермальным методом в соответствии с методикой, описанной в [6,29]. При синтезе использовались ацетаты иттрия, иттербия, тулия (99.99%, Ланхит, Россия), олеиновая кислота (Ч., Химмед, Россия), октадецен (90%, Sigma Aldrich), NaOH и NH_4F (Х.Ч., Ланхит, Россия), метанол (ОС.Ч., Химмед, Россия), этанол, хлороформ и ДМСО (Х.Ч., Химмед, Россия). Концентрация иттербия составляла 18.0 mol%, а тулия — 1.0 mol%. Концентрация наночастиц в приготовленных суспензиях ДМСО составляла 1 g/l. Рентгенограмма порошка наночастиц была зарегистрирована на дифрактометре Bruker D8 Advance с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (рис. 1). Параметры решетки ($a = 5.9728(3) \text{ \AA}$, $c = 3.5153(2) \text{ \AA}$) были рассчитаны в программе TOPAS. Они согласуются с данными для нелегированного образца NaYF_4 из рентгенографической базы данных JCPDS 16-0344: $a = 5.96 \text{ \AA}$, $c = 3.53 \text{ \AA}$. Дополнительных рентгенографических рефлексов не было обнаружено, что свидетельствует о синтезе однофазного образца. Размер области когерентного рассеяния составил $15.3(2) \text{ nm}$.

Размеры наночастиц в суспензиях были измерены с помощью метода динамического рассеяния света (ДСР) с помощью Malvern Zetasizer Nano ZS. Средний размер агрегатов составил 36.4 nm (рис. 2).

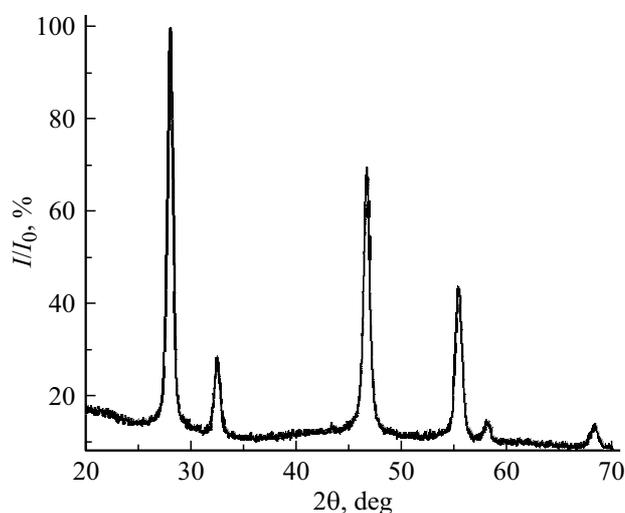


Рис. 1. Рентгенограмма образца $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$.

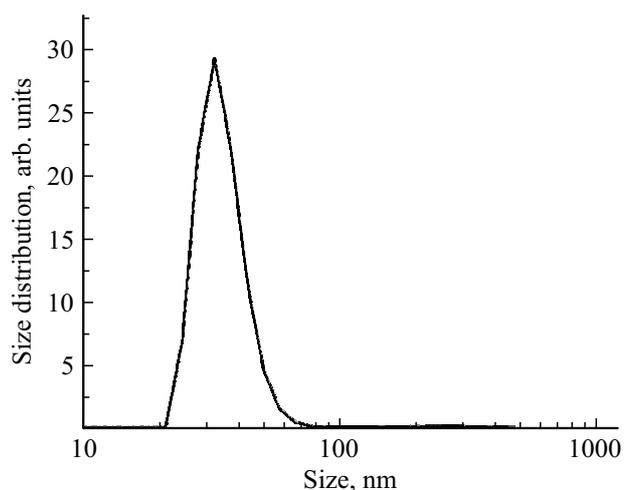


Рис. 2. Распределение частиц по размерам по данным ДСР.

Люминесцентная спектроскопия суспензий $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в ДМСО

Для возбуждения сигнала апконверсионной люминесценции использовался непрерывный диодный лазер (длина волны 980 nm). Максимальная интенсивность излучения составляла 169.2 W/cm^2 . Для плавного изменения интенсивности возбуждающего излучения использовался фильтр с переменной оптической плотностью Thorlabs NDC-500-2. Контроль мощности лазерного излучения осуществлялся с помощью термоэлектрического измерителя мощности OPHIR. Зондирование образцов осуществлялось в 90-градусной геометрии эксперимента в стандартной кварцевой кювете ($10 \times 10 \times 50 \text{ mm}$). Система регистрации состояла из монохроматора Acton 2500i (фокусное расстояние 500 mm, дифракционная решетка 900 lines/mm) и CCD-камеры (Horiba Jobin Yvon, модель Syncerity). Для подавления сигнала упругого рассеяния на длине волны 980 nm использовался блокирующий интерференционный фильтр.

Спектр люминесценции суспензии $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ состоит из набора полос разной формы и интенсивности, соответствующих переходам $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (800 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (470 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (450 nm), $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (650 nm), $^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$ (690 nm) (рис. 3).

Были исследованы полосы люминесценции с максимумами на 800, 470 и 450 nm. Такой выбор диктовался соображениями потенциальных практических применений суспензий. Полоса в районе 800 nm (самая интенсивная в спектре) расположена в „окне прозрачности“ биологической ткани, что представляет интерес для биомедицинских приложений, а полосы в районе 470/450 nm соответствуют переходам с термически связанных уровней, что дает возможность разработки наносенсора температуры локального окружения наночастиц. В настоящей работе использовался непрерывный режим

возбуждения люминесценции, а интенсивность люминесценции определялась как площадь (сумма отсчетов) под спектральной кривой полосы люминесценции.

Следует отметить, что растворитель ДМСО не влияет на спектры люминесценции наночастиц, так как при возбуждении излучением с длиной волны 980 nm ДМСО не имеет люминесценции в антистоксовой области.

Результаты

Зависимость интенсивности люминесценции суспензий $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ от интенсивности возбуждающего излучения

Спектры полос люминесценции суспензий в районе 450, 470, 800 nm, зарегистрированные с помощью CCD-камеры при разных мощностях возбуждающего излучения, представлены на рис. 4.

Полученные зависимости интегральной интенсивности выбранных полос люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения представлены на рис. 5–7. Зависимости представлены в линейном и логарифмическом масштабах интенсивности возбуждающего излучения.

Ход полученных зависимостей может быть качественно объяснен с учетом того, что в наноломинофоре всегда присутствуют два типа ионов — активаторы и сенсибилизаторы. Эффективность антистоксовой люминесценции определяется скоростями двух конкурирующих процессов: безызлучательным переносом энергии с иона-сенсибилизатора на промежуточный метастабильный уровень иона-активатора и скоростью линейного распада этого промежуточного уровня.

Упрощенно этот механизм может быть описан следующим образом [28]. Активатор описывается квазитрех-уровневой моделью: с основным состоянием 0, промежуточным состоянием 1 и излучающим состоянием 2. Состояния 1 и 2 могут представлять совокупность

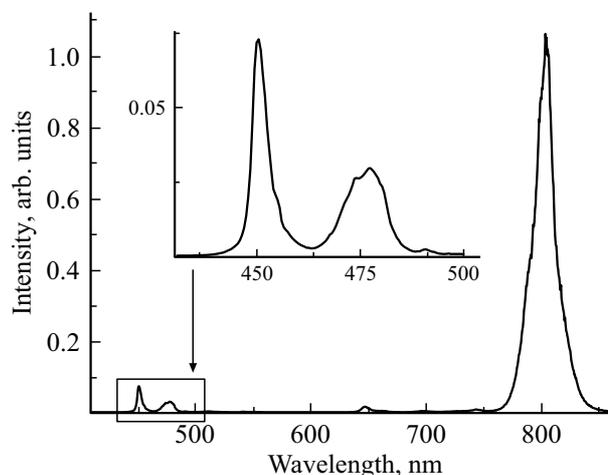


Рис. 3. Спектр люминесценции суспензии наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в ДМСО.

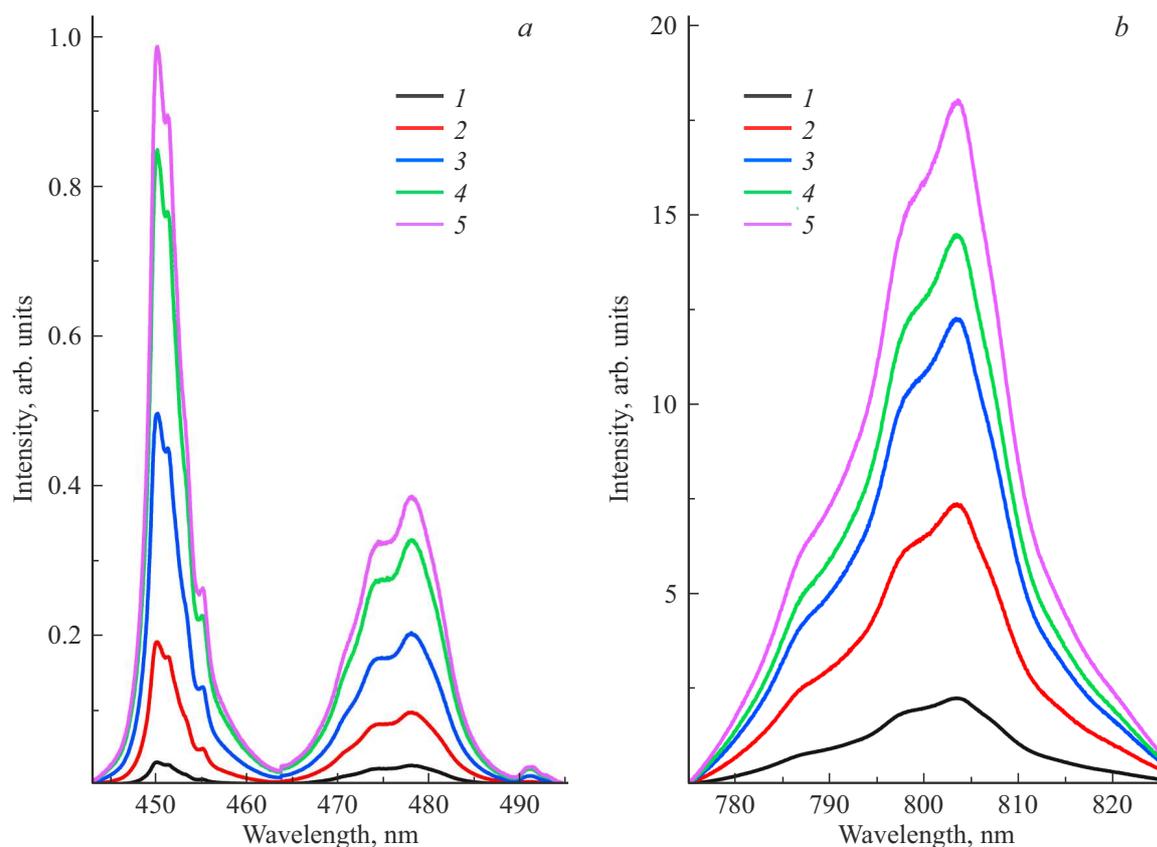


Рис. 4. Спектры люминесценции суспензий $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ в ДМСО при различных интенсивностях возбуждающего излучения: 1 — 39.4 W/cm^2 ; 2 — 78.9 W/cm^2 ; 3 — 120.3 W/cm^2 ; 4 — 145.6 W/cm^2 ; 5 — 169.2 W/cm^2 .

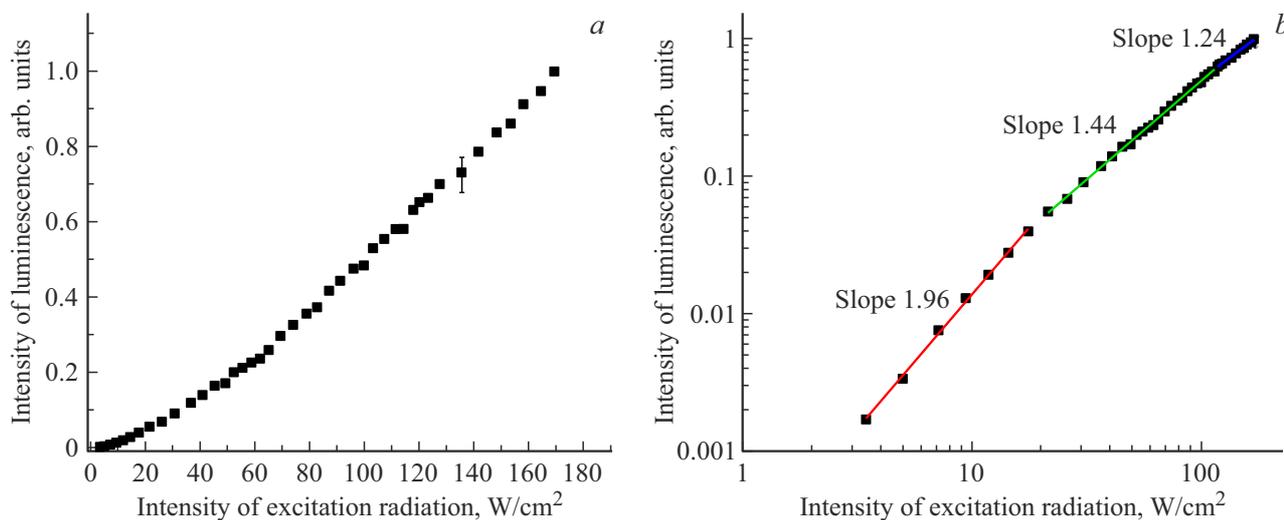


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности полосы люминесценции на 800 nm от интенсивности возбуждающего излучения (слева — в линейном масштабе, справа — в логарифмическом, с аппроксимациями).

близлежащих энергетических уровней. Ион-активатор переходит из основного состояния в состояние 1, поглощая энергию, переданную безызлучательным путем ионом-сенситизатором Yb^{3+} . Далее ион-активатор переходит в состояние 2 путем второго процесса переноса

энергии. Последующее излучение фотона антистоксовой люминесценции происходит за счет перехода из второго возбужденного состояния в основное.

Поведение интенсивности антистоксовой люминесценции в зависимости от интенсивности лазерного воз-

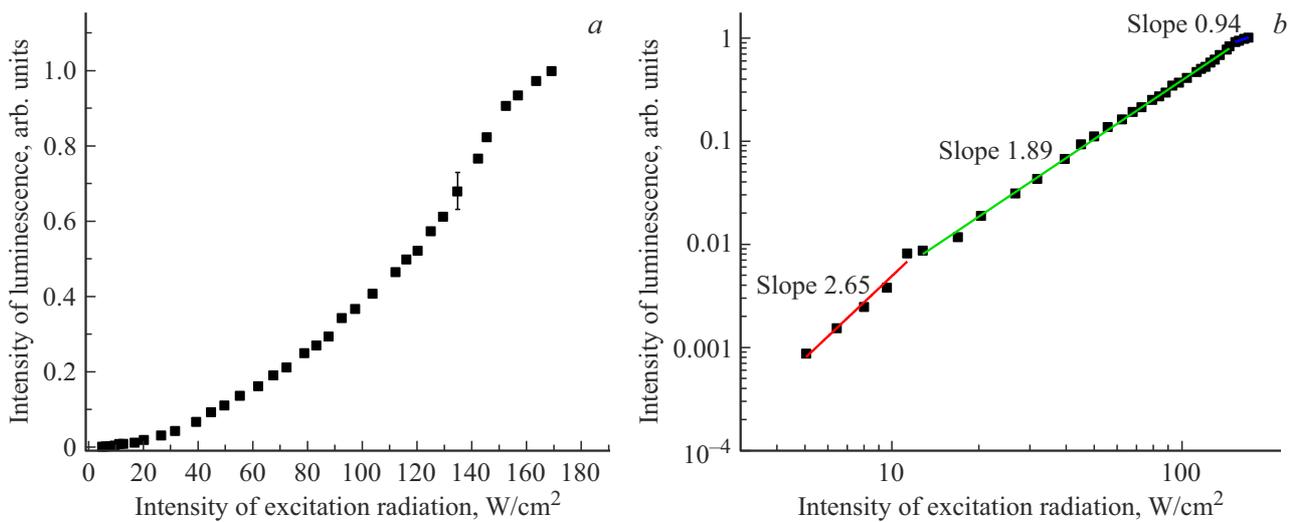


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности полосы люминесценции на 470 nm от интенсивности возбуждающего излучения (слева — в линейном масштабе, справа — в логарифмическом, с аппроксимациями).

буждения можно описать следующей системой кинетических уравнений [19]:

$$\frac{dN_{Yb1}}{dt} = \sigma\rho N_{Yb0} - \frac{N_{Yb1}}{\tau_{Yb1}} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = C_0 N_0 N_{Yb1} - C_1 N_1 N_{Yb1} - \frac{N_1}{\tau_1} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = C_1 N_1 N_{Yb1} - \frac{N_2}{\tau_2} = 0, \quad (3)$$

где N_{Yb0} , N_{Yb1} — населенности основного и возбужденного состояния иона Yb^{3+} соответственно; N_0 , N_1 , N_2 — населенности основного, первого и второго возбужденных состояний иона-активатора; σ — сечение поглощения иона Yb^{3+} ; ρ — поток фотонов возбуждения, который линейно связан с интенсивностью возбуждающего излучения; τ_1 и τ_2 — времена жизни уровней 1 и 2 иона-активатора, включающие вклады излучательного и безызлучательного механизмов релаксации; τ_{Yb1} — время жизни возбужденного состояния иона Yb^{3+} ; C_0 , C_1 — константы скорости процессов безызлучательной передачи энергии от иона Yb^{3+} иону-активатору.

В этой модели распад уровня возбужденного состояния иона иттербия ($^2F_{5/2}$ (Yb^{3+})) за счет передачи энергии иону-активатору можно пренебречь, поскольку скорость данного процесса намного меньше, чем скорость линейного распада этого уровня. По той же причине не рассматривается вклад в распад уровня 2 иона-активатора процесса передачи энергии на более высокие уровни. При этих допущениях выражение для населенности уровня $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) будет иметь следующий вид:

$$N_{Yb1} = \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho. \quad (4)$$

Зависимость интенсивности стационарного излучения антистоксовой люминесценции из состояния 2 тогда

имеет вид

$$I = \frac{N_2}{\tau_2^{rad}} h\nu = \frac{C_0 C_1 \tau_{Yb1}^2 \left(\frac{\tau_2}{\tau_2^{rad}}\right) N_0 h\nu \sigma^2 N_{Yb0}^2 \rho^2}{\frac{1}{\tau_1} + C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho}, \quad (5)$$

где τ_2^{rad} — радиационное время жизни состояния 2, h — постоянная Планка, ν — частота излучения антистоксовой люминесценции.

Для удобства восприятия данные обычно представляются в двойном логарифмическом масштабе. В рамках разработанных моделей формирования апконверсионной люминесценции коэффициент наклона k графика зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения указывает на многофотонную природу возбуждения излучения антистоксовой люминесценции. Математически этот коэффициент наклона описывается производной $\log I$ по $\log \rho$, т.е.

$$k \equiv \frac{d \log I}{d \log \rho} = 1 + \frac{1}{1 + \tau_1 C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho}. \quad (6)$$

Тогда, согласно уравнению (6), при низкой интенсивности возбуждающего излучения, когда линейный распад промежуточного уровня иона-активатора доминирует над процессом переноса энергии с иона-сенситизатора, т.е. когда $\frac{1}{\tau_1} \gg C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho$, коэффициент наклона k будет равен 2, что указывает на квадратичную зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от интенсивности возбуждения, в то время как при высоких интенсивностях возбуждения, где передача энергии с иона-сенситизатора играет значительно более важную роль, кривая будет иметь наклон 1, т.е. линейно зависеть от интенсивности возбуждения. В промежуточном диапазоне коэффициент наклона постепенно изменяется от 2 до 1 по мере увеличения интенсивности возбуждения. Следует отметить,

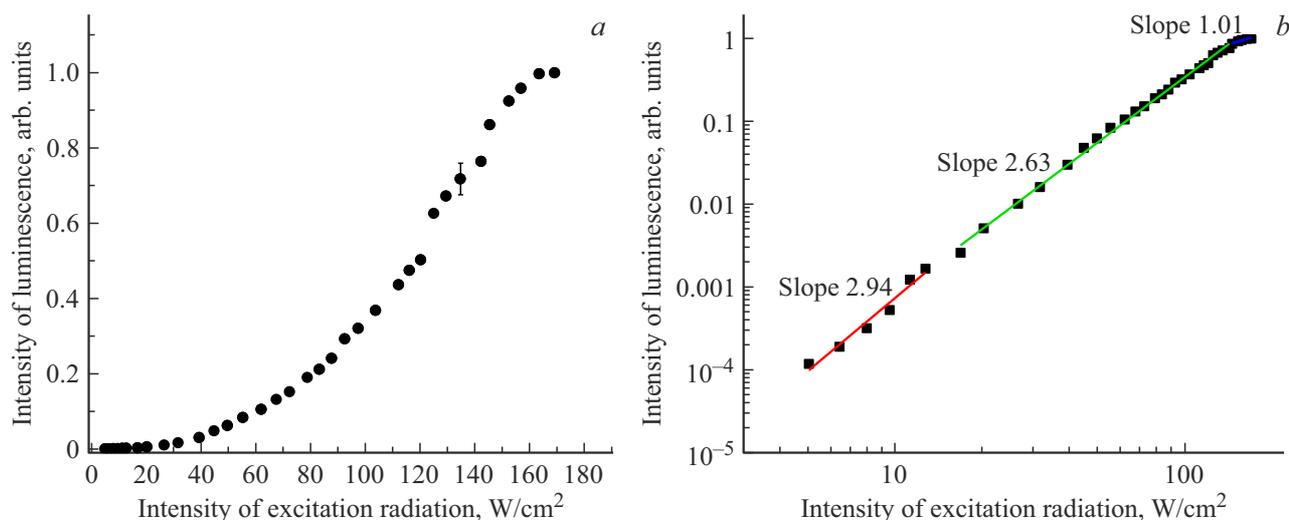


Рис. 7. Зависимость интегральной интенсивности полосы люминесценции на 450 nm от интенсивности возбуждающего излучения (слева — в линейном масштабе, справа — в логарифмическом, с аппроксимациями).

что в „точке перегиба“ (balancing point),

$$\rho_b = \frac{1}{\tau_1 C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0}}, \quad (7)$$

скорость безызлучательной передачи энергии и скорость линейного распада вносят одинаковый вклад в уменьшение населенности уровня 1, т.е. $\frac{1}{\tau_1} = C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho$. Тогда кривая будет иметь наклон 1.5.

В каждой из полученных зависимостей интегральной интенсивности полосы люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения удалось выделить три участка, отличающихся углом наклона (рис. 5–7, справа). Аппроксимация данных проводилась для разных участков кривых интенсивностей методом наименьших квадратов для линейной регрессии. При этом на каждом этапе аппроксимации рассчитывалась средняя ошибка аппроксимации, увеличение которой говорило о необходимости перехода к аппроксимации следующего участка выбранной кривой. Для каждой области кривой интенсивности рассчитывался коэффициент наклона в логарифмическом масштабе. Результаты представлены в таблице.

Для полосы на 800 nm при низких плотностях мощности накачки угол наклона приблизительно равен 2, т.е. $\frac{1}{\tau_1} \gg C_1 \tau_{Yb1} \sigma N_{Yb0} \rho$, и в данном диапазоне интенсивностей линейный распад промежуточного уровня иона-активатора доминирует над переносом энергии с иона-сенситизатора. При высоких интенсивностях угол наклона приблизительно равен 1, что свидетельствует о том, что основную роль играет передача энергии с иона-сенситизатора. Промежуточная область с углом наклона примерно 1.5 соответствует ситуации, когда оба процесса вносят примерно одинаковый вклад.

Как можно заметить, ход зависимостей для полос в районе 450 и 470 nm носит более сложный характер (рис. 6, 7). Это связано с тем, что в данном случае

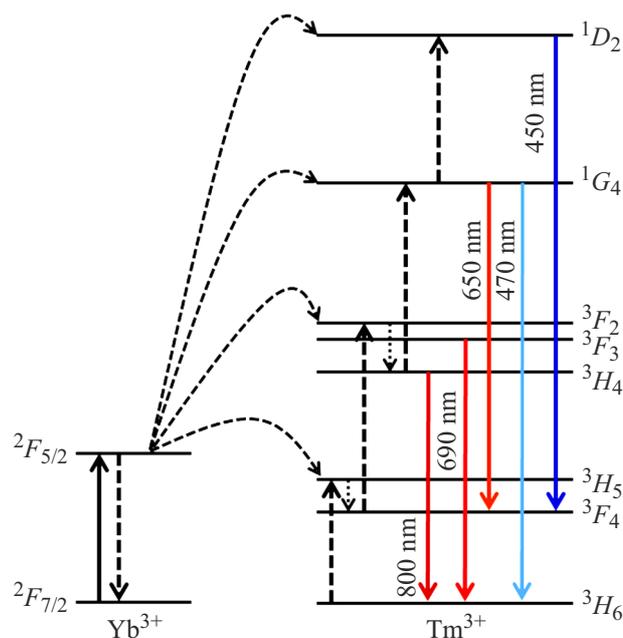


Рис. 8. Схема энергетических уровней, демонстрирующая процессы при апконверсионной люминесценции в частицах YF₄: Yb, Tm.

требуется возбуждение иона тулия на более высокие энергетические уровни (рис. 8). Для этого требуется задействовать несколько возбужденных состояний ионов сенситизатора (фотонов накачки).

Так, для полосы в районе 470 nm можно выделить три области — с углами наклона 2.65, 1.89 и 0.94 (таблица). По аналогии с моделью, предложенной для полосы тулия на 800 nm, можно предположить, что при малых интенсивностях доминирует линейный распад промежуточных энергетических уровней, а интенсивность лю-

Коэффициенты наклона зависимостей интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения

полоса 450 nm		полоса 470 nm		полоса 800 nm	
интенсивность накачки, W/cm ²	коэффициент наклона	интенсивность накачки, W/cm ²	коэффициент наклона	интенсивность накачки, W/cm ²	коэффициент наклона
5.1–12.8	2.94–0.25	5.1–11.3	2.65–0.24	3.5–17.6	1.96–0.04
16.7–145.6	2.63–0.03	13.1–144.9	1.89–0.01	21.6–117.9	1.44–0.01
147.2–169.2	1.01–0.16	152.8–169.2	0.94–0.04	119.7–169.2	1.24–0.04

люминесценции приблизительно пропорциональна третьей степени интенсивности накачки (так как для возбуждения люминесценции требуется три фотона накачки (рис. 8)), при больших интенсивностях ход кривой определяется переносом энергии с иона-сенситизатора, и зависимость линейная. Коэффициент угла наклона 1.89 соответствует промежуточной ситуации, когда оба эти процесса вносят сопоставимый вклад.

Для полосы в районе 450 nm ситуация аналогичная с той только поправкой, что в области малых интенсивностей накачки можно было бы ожидать, что интенсивность люминесценции будет пропорциональна четвертой степени интенсивности накачки (в эксперименте наблюдалась зависимость от третьей степени). Такое расхождение с теоретической моделью можно объяснить тем, что необходимо учитывать процессы передачи энергии с иона-сенситизатора, линейные распады нескольких промежуточных уровней, а также излучательные переходы в низшие энергетические состояния. Кроме того, нужно принимать во внимание возможный вклад кросс-релаксации между ионами активаторами. Кросс-релаксация ответственна за концентрационное тушение люминесценции, поскольку соседние ионы, один из которых находится в возбужденном состоянии, а другой — в основном состоянии, безызлучательно обмениваются энергией, как правило, с последующей релаксацией фононов [30,31].

Так как для формирования полосы люминесценции на 450 nm требуется наибольшее число фотонов накачки, то можно ожидать, что эта полоса будет наиболее чувствительна ко всем процессам, протекающим с участием активных редкоземельных ионов. В результате для этой полосы можно ожидать наибольшее расхождение с принятыми теоретическими моделями.

Выводы

Исследованы спектры апконверсионной люминесценции суспензий на основе синтезированных наночастиц β -NaYF₄:Yb/Tm в ДМСО. Зарегистрированы и проанализированы зависимости интенсивности трех апконверсионных полос люминесценции тулия (на 450, 470, 800 nm) от плотности мощности возбуждающего излучения (3.5–169.2 W/cm²). Установлены диапазоны

изменения интенсивности возбуждения, в которых доминируют либо процессы передачи энергии от иона-сенситизатора на ион-активатора, либо распад промежуточных уровней ионов-активаторов. Показано, что ход зависимостей для разных полос спектра отличается друг от друга. Причиной этого является тот факт, что для возбуждения люминесценции на длинах волн 450, 470, 800 nm требуется разное число фотонов накачки. Полученные результаты важны не только для построения теоретических моделей фотофизических процессов в исследованных нанопорошках, но и для успешного применения их в практических задачах биомедицины, технологий и др.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики „БАЗИС“ (проект 21-2-9-21-1 (Е.А. Филиппова)), при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета „Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Auzel. *J. Lumin.*, **223**, 116900 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116900.
- [2] Q. Liu. *Studies of optical properties of lanthanide upconversion nanoparticles for emerging applications*. Ph.D. Thesis (Sweden: KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2020), pp. 73. URL: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1429054/SUMMARY01.pdf>
- [3] S. Han, R. Deng, X. Xie, X. Liu. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 11702 (2014). DOI: 10.1002/anie.201403408.
- [4] M. You, J. Zhong, Y. Hong, Z. Duan, M. Lin, F. Xu. *Nanoscale*, **7**, 4423 (2015). DOI: 10.1039/c4nr06944g
- [5] O.E. Sarmanova, S.A. Burikov, K.A. Laptinskiy, O.D. Kotova, E.A. Filippova, T.A. Dolenko. *Spectrochim. Acta, Part A*, **241**, 118627 (2020). DOI: 10.1016/j.saa.2020.118627.

- [6] D. Pominova, V. Proydakova, I. Romanishkin, A. Ryabova, S. Kuznetsov, O. Uvarov, P. Fedorov, V. Loschenov. *Nanomaterials*, **10**, 1992 (2020). DOI: 10.3390/nano10101992.
- [7] D. Jaque, F. Vetrone. *Nanoscale*, **4**, 4301 (2012). DOI: 10.1039/C2NR30764B.
- [8] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 829 (2007). DOI: 10.1016/j.solmat.2007.02.007.
- [9] A. Escudero, A.I. Becerro, C. Carrillo-Carrion, N.O. Núñez, M.V. Zyuzin, M. Laguna, D. Gonzalez-Mancebo, M. Ocaña, W.J. Parak. *Nanophotonics*, **6**, 881 (2017). DOI: 10.1515/nanoph-2017-0007.
- [10] S.A. Burikov, O.D. Kotova, O.E. Sarmanova, S.V. Kuznetsov, V.Y. Proydakova, V.V. Voronov, P.P. Fedorov, S.V. Patsaeva, T.A. Dolenko. *JETP Lett.*, **111**, 525 (2020). DOI: 10.1134/S0021364020090064.
- [11] D.V. Pominova, V.Y. Proydakova, I.D. Romanishkin, A.V. Ryabova, P.V. Grachev, V.I. Makarov, S.V. Kuznetsov, O.V. Uvarov, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, V.K. Ivanov, V.B. Loschenov. *Laser Phys. Lett.*, **17**, 125701 (2020). DOI: 10.1088/1612-202X/abbede.
- [12] И.Н. Бажукова, В.А. Пустоваров, А.В. Мышкина, М.В. Улитко. *Опт. и спектр.*, **128**(12), 1938 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.12.50334.146-20 [I.N. Bazhukova, V.A. Pustovarov, A.V. Myshkina, M. V. Ulitko. *Opt. Spectrosc.*, **128**, 2050 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20120875]
- [13] А.А. Скапцов, С.О. Усталков, А.Х.М. Мохаммед, А.М. Захаревич, А.А. Козырев, Е.А. Сагайдачная, В.И. Кочубей. *Опт. и спектр.*, **128**(7), 943 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.07.49566.62-20 [A.A. Skaptsov, S.O. Ustalkov, A.H. Mohammed, A. M. Zakharevich, A.A. Kozurev, E.A. Sagaidachnaya, V. I. Kochubey. *Opt. Spectrosc.*, **128**, 952 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20070218].
- [14] F. Auzel. *Chem. Rev.*, **104**(1), 139 (2004). DOI: 10.1021/cr020357g
- [15] Y. Hu, Y. Sun, Y. Li, S. Sun, J. Huo, X. Zhao. *RSC Adv.*, **4**, 43653 (2014). DOI: 10.1039/C4RA05205F.
- [16] A. Pilch, D. Wawrzyńczyk, M. Kurnatowska, B. Czaban, M. Samć, W. Stręk, A. Bednarkiewicz. *J. Lumin.*, **182**, 114 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.10.016.
- [17] I.D. Kormshikov, V.V. Voronov, S.A. Burikov, T.A. Dolenko, S.V. Kuznetsov. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **12**, 218 (2021). DOI: 10.17586/2220-8054-2021-12-2-218-223.
- [18] M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Luthi, H.U. Gudel. *Phys. Rev. B*, **61**(5), 3337 (2000). DOI: 10.1103/PHYSREVB.61.3337
- [19] J.F. Suyver, A. Aebischer, S. García-Revilla, P. Gerner, H.U. Güdel. *Phys. Rev. B*, **71**, 125123 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.125123
- [20] C.S. Ma, X.X. Xu, F. Wang, Z.G. Zhou, D.M. Liu, J.B. Zhao, M. Guan, C.I. Lang, D.Y. Jin. *Nano Lett.*, **17**, 2858 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05331.
- [21] M. Misiak, K. Prorok, B. Cichy, A. Bednarkiewicz, W. Stręk. *Optical Materials*, **35**, 1124 (2013). DOI: 10.1016/j.optmat.2013.01.002.
- [22] T. Cong, Y. Ding, S. Xin, X. Hong, H. Zhang, Y. Liu. *Langmuir*, **32**(49), 13200 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03593.s001
- [23] J. Zhou, G. Chen, Y. Zhu, L. Huo, W. Mao, D. Zou, X. Sun, E. Wu, H. Zeng, J. Zhang, L. Zhang, J. Qiu, S. Xu. *J. Mater. Chem. C*, **3**, 364 (2015). DOI: 10.1039/C4TC02363C
- [24] D.L. Gao, X.Y. Zhang, B. Chong, G.Q. Xiao, D.P. Tian. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4288 (2017). DOI: 10.1039/c6cp06402g
- [25] A. Zhou, F. Song, Y. Han, F. Song, D. Ju, K. Adnan, L. Liu, M. Feng. *J. Lumin.*, **194**, 225 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.055
- [26] Z.P. Meng, S.F. Zhang, S.L. Wu. *J. Lumin.*, **227**, 117566 (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117566
- [27] L. Caillat, B. Hajji, V. Shynkar, L. Michely, D. Chauvat, J. Zyss, F. Pelle. *App. Phys. Lett.*, **102**, 143114 (2013). DOI: 10.1063/1.4800445
- [28] H.C. Liu, C.T. Xu, D. Lindgren, H.Y. Xie, D. Thomas, C. Gundlach S. Andersson-Engels. *Nanoscale*, **5**, 4770 (2013). DOI: 10.1039/C3NR00469D
- [29] J. Liu, G. Chen, S. Hao, C. Yang. *Nanoscale*, **9**, 91 (2017). DOI: 10.1039/C6NR08675F.
- [30] C.S. Ma, X.X. Xu, F. Wang, Z.G. Zhou, D.M. Liu, J.B. Zhao, M. Guan, C.I. Lang, D.Y. Jin. *Nano Lett.*, **17**, 2858 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b05331.
- [31] J. Bergstrand, Q.Y. Liu, B.R. Huang, X.Y. Peng, C. Wurth, U. Resch-Genger, Q.Q. Zhan, J. Widengren, H. Agren, H.C. Liu. *Nanoscale*, **11**, 4959 (2019). DOI: 10.1039/C8NR10332A.