

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

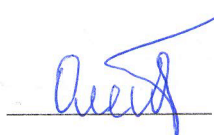
Направление: 03.03.02 Физика

Профиль: Физика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ
 Nd^{3+} , $Yb^{3+}:YF_3$ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Студент 4 курса группы 06-811

«17» июня 2022 г.

 (Олейникова Е.И.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент


«17» июня 2022 г.

 (Низамутдинов А.С.)

Научный консультант

к.ф.-м.н.

«17» июня 2022 г.

 (Пудовкин М.С.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.ф.-м.н., профессор

«17» июня 2022 г.

 (Аганов А.В.)

Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ	3
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	5
2.1 Люминесцентная термометрия	5
2.2 Применение люминесцентной термометрии	6
2.3 Термометры, основанные на люминофорах Nd^{3+} и Yb^{3+}	9
2.4 Концентрационное тушение	11
2.5 Сжатие кристаллической решетки при низких температурах	13
2.6 Диполь-дипольное Фёрстровское взаимодействие	14
3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	16
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	21
4.1 Физико-химическая характеристика частиц	21
4.2 Температурно-зависимая дифракция рентгеновских лучей.....	24
4.3 Спектрально-кинетическая характеристика образцов, легированных Nd^{3+}	24
4.4 Оптимальная концентрация частиц Nd^{3+} , Yb^{3+} : YF_3 и их спектрально-кинетическая характеристика	29
4.5 Оценка диполь-дипольного Фёрстровского взаимодействия для образца Nd^{3+} (0.1 мол.%), Yb^{3+} (1.0 мол.%): YF_3	32
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	36

1. ВВЕДЕНИЕ

В современном мире существует потребность в бесконтактных способах измерения температуры с высоким пространственным разрешением. Одним из таких способов является люминесцентная термометрия. Данный способ измерения температуры имеет широкий спектр применения и большое количество преимуществ. Данная работа была основана на курсовой работе [1], в которой использовались люминофоры на основе фторида иттрия YF_3 . Выбор данной матрицы был основан тем, что из-за относительно низкой энергии фононов кристаллической решетки ($\sim 500 \text{ см}^{-1}$) имеет место низкая вероятность многофононных безызлучательных переходов, что повышает квантовый выход люминесценции. Выбор ионов активаторов Nd^{3+} и Yb^{3+} обуславливает высокую температурную чувствительность сигнала люминесценции из-за возможности сложного обмена между энергией между данными ионами и возможности работать в ближнем ИК диапазоне в окне прозрачности биологических тканей. Использование двух люминесцирующих ионов активаторов – один из наиболее эффективных способов повышения чувствительности [2, 3]. В прошлой работе концентрация Nd^{3+} поддерживалась постоянной на уровне 0,5 мол.%, в то время как концентрация Yb^{3+} варьировалась (0,1 мол. %; 0,5 мол. %; 1 мол. %). В данной работе будут изучаться люминофоры с различными матрицами и концентрациями легирующих ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} , а также люминофоры с различными методами синтеза, для более подробного описания процессов происходящих в образцах и для обоснования выдвинутой в прошлой работе гипотезы влияния температурного расширения кристаллической решетки [1]. В работе проводятся исследования спектральных и кинетических характеристик люминофоров и расчёт основных температурных характеристик для выбора наилучшего образца с наибольшей температурной чувствительностью в физиологическом диапазоне.

Цель: исследование физических основ функционирования частиц $\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{YF}_3$ для биомедицинских применений.

Задачи:

- исследование спектрально-кинетических характеристик частиц $\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{YF}_3$ при оптическом возбуждении и люминесценции в диапазоне прозрачности животных тканей
- расчет основных характеристик температурных сенсоров и выработок рекомендаций для их применения
- исследование образцов с меньшим коэффициентом теплового расширения для наилучшего понимания процессов переноса энергии и взаимодействия ионов
- проверка и обоснование гипотезы о сжатии кристаллической решетки при низких температурах
- расчет критического радиуса взаимодействия люминесцирующих ионов.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Люминесцентная термометрия.

Современные технологические потребности в различных областях достигли такого развития, что обычные контактные термодатчики больше не могут выполнять точные измерения с субмикронным пространственным разрешением. Таким образом, разработка новых бесконтактных температурных зондов является обязательной и вносит свой вклад в эпоху расширения люминесцентной термометрии. Люминесцентная термометрия основана на анализе зависимости параметров люминесценции люминофоров от температуры среды, в которую они помещены. Основными преимуществами этого метода являются более высокая точность измерения и меньшая сложность организации процесса детектирования температуры объекта, по сравнению с другими способами измерения.

Люминесценция – это свечение нетеплового характера, которое наблюдается после поглощения телом (материей) энергии возбуждения. Явление люминесценции получило широчайшее применение в науке и технике и используется в самых различных сферах человеческой жизни.

Люминесцентная термометрия - это спектроскопический метод измерения температуры на основе анализе сигнала люминесценции люминофора (например, интенсивность, форма полосы и время жизни люминесценции), имеющего известную температурную зависимость. Этот метод сочетает в себе высокую относительную тепловую чувствительность и пространственное разрешение, короткое время сбора данных, и, поскольку он работает удаленно, может работать даже в биологических объектах, быстро движущихся объектах и сильных электромагнитных полях. Люминофор представляет собой вещество, способное преобразовывать поглощаемую им энергию в световое излучение.

2.2 Применение люминесцентной термометрии

Люминесцентная термометрия нашла широкое применение в различных сферах науки, в том числе и в медицине. Например, для контроля температуры при гипертермии раковых опухолей. Гипертермия – это вспомогательный метод, применяемый при лечении больных с онкологическими и неонкологическими заболеваниями. В онкологической практике гипертермию проводят при температурах 41-45 °С с целью улучшения результатов лучевой, химической или гормональной терапии. Механизм её действия заключается в торможении восстановления клеток опухоли от повреждений, полученных после лучевой и лекарственной терапии [4]. Во время гипертермии раковых опухолей подкожный контроль нагрева опухоли является важнейшим фактором безопасности и эффективности терапии, так как неэффективный нагрев не произведет терапевтического действия, а перегрев может оказать сильное угнетающее действие на здоровые ткани [3, 5, 6, 7]. Эффект гипертермии, как известно, зависит не только от температуры, но и от времени экспозиции. Большинство нормальных тканей не повреждаются при нагреве в течение одного часа при температуре 44 °С, за исключением нервной ткани. В ткани центральной нервной системы происходят необратимые повреждения после ее нагрева при 42,0-42,5 °С в течение более 40-60 минут [8]. Пример использования люминесцентной термометрии для контроля температуры *in vivo* (в живом организме) изображен на рисунке 1 [7].

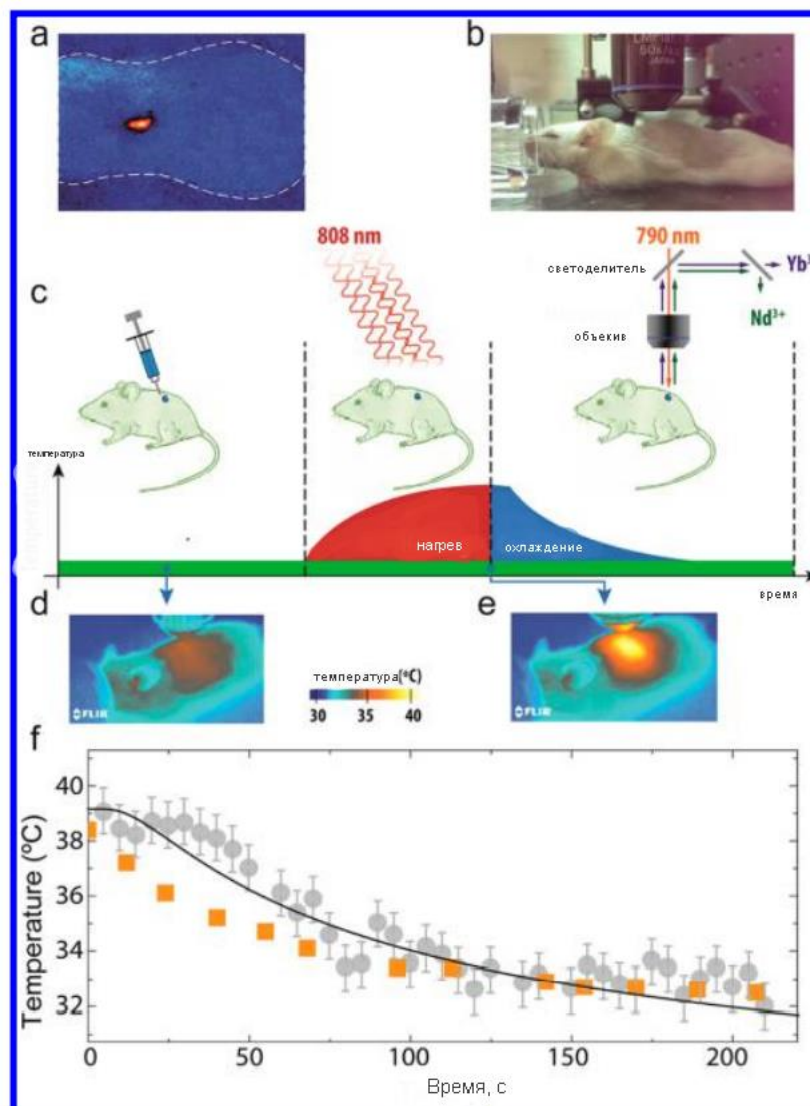


Рисунок 1. а) Флуоресцентное изображение мыши сверху (границы изображены пунктирной линией), яркое флуоресцентное пятно показывает место введения инъекции Nd, Yb: LaF₃; б) Изображение мыши во время эксперимента *in vivo*; в) Схематическое изображение проведения эксперимента по термической релаксации. Тепловые инфракрасные изображения мыши до д) и после нагрева е); ф) График зависимости времени жизни люминесценции от температуры, измеренный подкожным люминесцентный термометр (серый цвет) и ИК-камера (оранжевый цвет)

Также люминесцентную термометрию можно применить для термографии и для клинической диагностики раковых опухолей. Раковая опухоль в большинстве случаев характеризуется увеличением температуры, которое может быть обнаружено в коже над опухольями, следовательно, можно использовать термочувствительный люминофор для обнаружения этой болезни (рис.2) [5].

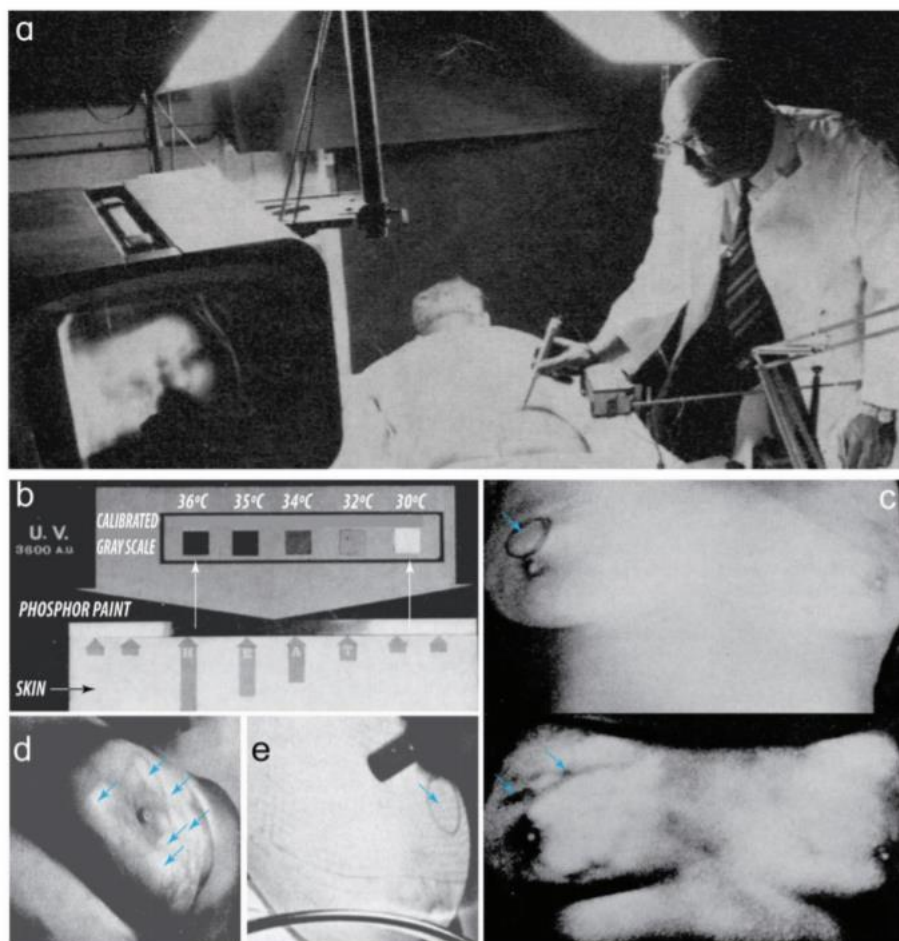


Рисунок 2. а) Общий вид тепловизионной установки, основанной на использовании термочувствительных люминофоров, которые светятся при воздействии ультрафиолетового излучения; б) Калиброванная серая шкала теплового тушения люминофора на основе ZNCD (в виде аэрозольного баллончика). Темные области означают повышенную температуру; в) Черно-белое изображение преобразуется в термограмму путем переключения с комнатного освещения на ультрафиолетовое. Сверху обычное изображение груди, снизу - вид под ультрафиолетовым облучением, кожа покрыта люминофором на основе ZNCD. Темные полосы над опухолью (отмечены стрелками) изображают горячие вены, типичные для карциномы; д) Грудь, показывающая различные холодные области (белый цвет), соответствующие незлокачественным кистам, к которым можно стремиться

Еще один из вариантов использования люминесцентной термометрии - измерение температуры интегральных микросхем и микроустройств с целью проверки их стабильности и правильности функционирования [9]. Термоиндикаторы с люминесцентными составляющими дают, например, возможность своевременно заметить перегревы в движущихся частях различных механизмов, обнаружить нагревание, связанное с перегрузкой

электрического оборудования или элементов электрических цепей, контролировать качество теплоизоляции, способствовать предотвращению попадания горячих жидкостей в холодные линии трубопроводов на химических предприятиях и решать многие другие задачи.

2.3 Термометры, основанные на люминофорах Nd^{3+} и Yb^{3+}

На данный момент существуют традиционные методы измерения температуры: термопары, терморезисторы, инфракрасные камеры. Они не способны обеспечить высокие пространственные и временные разрешения и требуемую бесконтактность.

Альтернативным методом измерения температуры, подходящим для медицины и биологии, с высокими пространственными и временными разрешениями, а также хорошей проходимостью сквозь плотную среду является люминесцентная термометрия с применением наноразмерных люминофоров, параметры люминесценции которых зависят от температуры. Существует большое количество различных люминофоров, но не все из них имеют подходящие характеристики для медицины и биологии (длина волны люминесценции, токсичность и тд.). В данной работе используются люминофоры на основе фторидов, активированных люминесцирующими ионами, благодаря их высокой химической инертности, механической прочности, достаточно высокой температуре плавления, относительно низкой вероятностью безызлучательных процессов, соответственно, высоким квантовым выходом люминесценции, и низкой токсичности. Также большинство процедур синтеза относительно просты, экономичны и экологичны и позволяют получать люминофоры с заданной морфологией и архитектурой [10, 11]. В качестве фторида выбран YF_3 из-за низкой энергии фононов 500 см^{-1} , и, следовательно, низкой вероятности многофононных безызлучательных переходов. Кристаллическую решетку YF_3 можно посмотреть на рисунке 3. Фторид иттрия YF_3 в отличие от фторида лантана LaF_3 очень мало изучен, но хорош тем, что позволяет варьировать

концентрацию иттербия Yb^{3+} в широком диапазоне, так как ионные радиусы ионов иттрия и иттербия близки по значению, в отличие от ионов лантана.

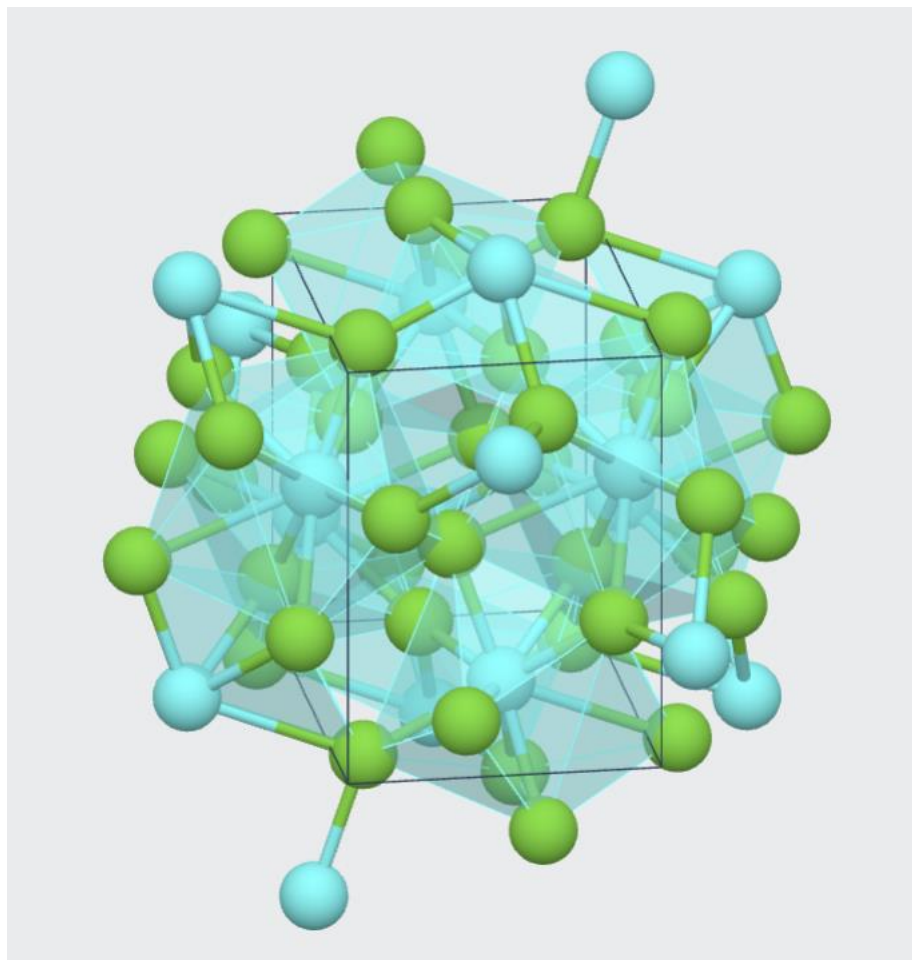


Рисунок 3 – Элементарная ячейка YF_3 (Y-голубой, F-зеленый)

В качестве люминесцирующих ионов выбраны Nd^{3+} и Yb^{3+} из-за возможности сложного обмена между ними энергией и низкой токсичности, а главное из-за возможности работать в ближнем ИК диапазоне в окне прозрачности биологических тканей, что очень важно для применения в медицине и биологии.

Неодим (Nd^{3+}) – один из наиболее известных и широко применяемых металлов из группы лантаноидов, представляет собой мягкий с серебристо-белый не радиоактивный металл с золотым оттенком, является парамагнетиком. Имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^4$. Неодим широко применяется в различных областях науки и техники: для самолето- и ракетостроения, для

повышения прочности сплавов и сталей, для производства мощных постоянных магнитов и тд.

Иттербий (Yb^{3+}) - редкоземельный металл из группы лантаноидов, представляет собой глянцевый светло-серый вязкий не радиоактивный металл, является проводником. Имеет электронную конфигурацию: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14}$. Иттербий хорошо применим для генерации лазерного излучения в ближнем инфракрасном диапазоне, для создания магнитных сплавов и тд.

Использование двух люминесцирующих ионов активаторов – один из наиболее эффективных способов повышения чувствительности [2, 3].

2.4 Концентрационное тушение

Квантовый выход люминесценции – величина, равная отношению испущенных фотонов к поглощенным фотонам. Квантовый выход люминесценции при малых количествах люминесцирующего вещества пропорционален его концентрации в растворе и может быть использован для количественного люминесцентного анализа. Однако увеличение концентрации люминесцирующего вещества приводит не к увеличению интенсивности люминесценции, а, наоборот, к ее уменьшению. И наконец, при достижении определенной концентрации вещества наступает полное тушение люминесценции. Существует два основных процесса концентрационного тушения: диффузия энергии между ионами и перекрестная релаксация.

Диффузия энергии между люминесцирующими ионами, иначе миграция энергии, представляет собой безызлучательную передачу энергии между двумя соседними близкорасположенными ионами (рис. 4). Передача энергии происходит с уровня $^4F_{5/2}$ оптически возбужденного иона иттербия на уровень $^4F_{5/2}$ невозбужденного иона иттербия, в результате одной или серии таких передач энергии может произойти как и люминесценция, так и

тушение энергии на дефекте, которые всегда присутствуют в образцах (поверхность, неоднородности и тд.).

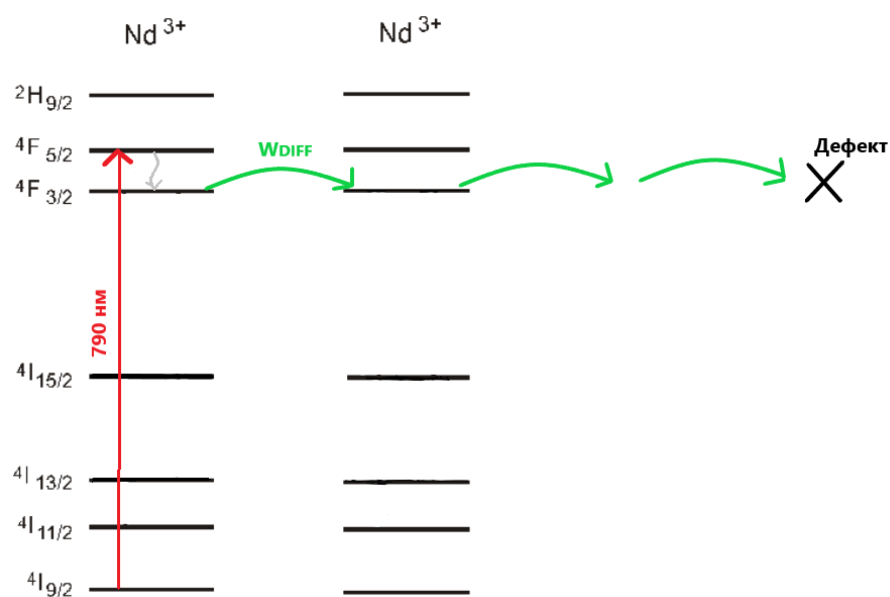


Рисунок 4. Диффузия энергии между ионами Nd^{3+}

Кросс-релаксация (в некоторых источниках также «кросс-релаксация» от англ. cross relaxation) – это резонансный безызлучательный процесс передачи энергии между ионами (рис. 5). Энергия оптически возбужденного иона, способного на люминесценцию с уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$ на уровень ${}^4\text{I}_{9/2}$, делится на переход с уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$ на уровень ${}^4\text{I}_{15/2}$ и на возбуждение соседнего иона на уровень ${}^4\text{I}_{15/2}$. Энергия уровня ${}^4\text{I}_{15/2}$ приблизительно равна половине энергии уровня ${}^4\text{F}_{5/2}$.

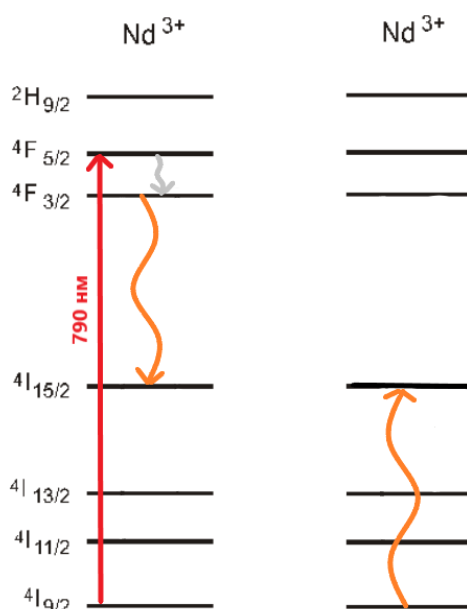


Рисунок 5. Кросс-релаксация ионов Nd^{3+}

В результате кросс-релаксации оба иона оказываются в состоянии $4I_{15/2}$. Эти два процесса уменьшают квантовый выход люминесценции, чтобы концентрационное тушение не наблюдалось нужно увеличить расстояние между взаимодействующими ионами. Это можно сделать, уменьшив концентрацию иона активатора.

2.5 Сжатие кристаллической решетки при низких температурах

На сегодняшний день в литературе начинает встречаться гипотеза о влиянии сжатия кристаллической решетки при низких температурах на спектры и кинетики люминесценции люминофоров (в частности люминофоров, основанных на матрице YF_3). Данное явление было описано в курсовой работе [1] и статье [12]. В данной работе исследовались оптические наносенсоры на основе Nd^{3+} (0.5 моль.%), Yb^{3+} (1.0, 2.0, 4.0 и 8.0 моль.%): YF_3 в диапазоне температур 80-320 К и их кинетические характеристики, также в данной статье было замечено уменьшение среднего времени жизни люминесценции Nd^{3+} t_{eff} с уменьшением температуры. Подобные результаты были получены в моей курсовой работе, при исследовании образцов Nd^{3+} (0.5 моль.%), Yb^{3+} (0.1, 0.5 и 1.0 моль.%): YF_3 в диапазоне температур 80-320 К и их спектрально-кинетические характеристики, однако, схема оптического

возбуждения была иная ($\lambda_{\text{ex}} = 790$ нм, ${}^4F_{5/2}$ - ${}^4I_{9/2}$ полоса поглощения ионов неодима). Данный эффект объясняется сжатием кристаллической решетки при низких температурах, то есть при более низких температурах ионы расположены ближе к друг другу и происходит более интенсивная передача энергии на ион Yb^{3+} , следовательно, время жизни неодима уменьшается. Влияние сжатия кристаллической решетки при низких температурах на кинетики люминесценции еще исследуется. В данной работе также наблюдается этот эффект и приводится ряд аргументов в пользу данной гипотезы, однако для исчерпывающего доказательства необходимы дополнительные исследования, которые и составляют весомую часть данной работы.

2.6 Диполь-дипольное Ферстеровское взаимодействие

Диполь-дипольное Ферстеровское взаимодействие (FRET – Ferster Resonance Energy Transfer) – механизм переноса энергии от донора к акцептору, который происходит без промежуточного испускания фотонов и является результатом диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором [13].

Ферстеровский резонансный перенос энергии происходит между двумя люминесцирующими ионами, если:

- спектр излучения донора перекрывается со спектром поглощения акцептора
- расстояние между люминесцирующими ионами не превышает нескольких нанометров
- диполи люминесцирующих ионов правильно ориентированы друг относительно друга.

В результате данного процесса акцептор тушит люминесценцию донора. В нашей работе донор это Nd^{3+} , а акцептор – Yb^{3+} . Скорость процесса переноса зависит от расстояния между донором и акцептором (формула 1), а также от степени перекрытия спектров испускания донора и поглощения

акцептора, от взаимной ориентации диполей донора и акцептора и от времени жизни возбуждённого состояния донора в отсутствие акцептора.

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 - \text{ скорость переноса энергии } , (1)$$

Где τ_D - время жизни возбуждённого состояния донора в отсутствие акцептора,

R_0 – Ферстеровский радиус, константа.

Ферстеровский радиус - эффективное расстояние, на котором скорость перехода составляет 50 % от максимума. Для многих систем его величина составляет 2-5 нм. Наиболее значимым для нас фактором является возможность получить информацию о расстоянии между донором и акцептором, благодаря FRET. Ведь, если селективно возбуждать только донор, то, измеряя люминесценцию донора и акцептора, можно получить информацию о расстоянии между ними.

3. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В данной работе исследовались люминофоры методом абсорбционной лазерно-индуцированной флуоресцентной спектроскопии. Блок-схема экспериментальной установки приведена на Рисунке 1.

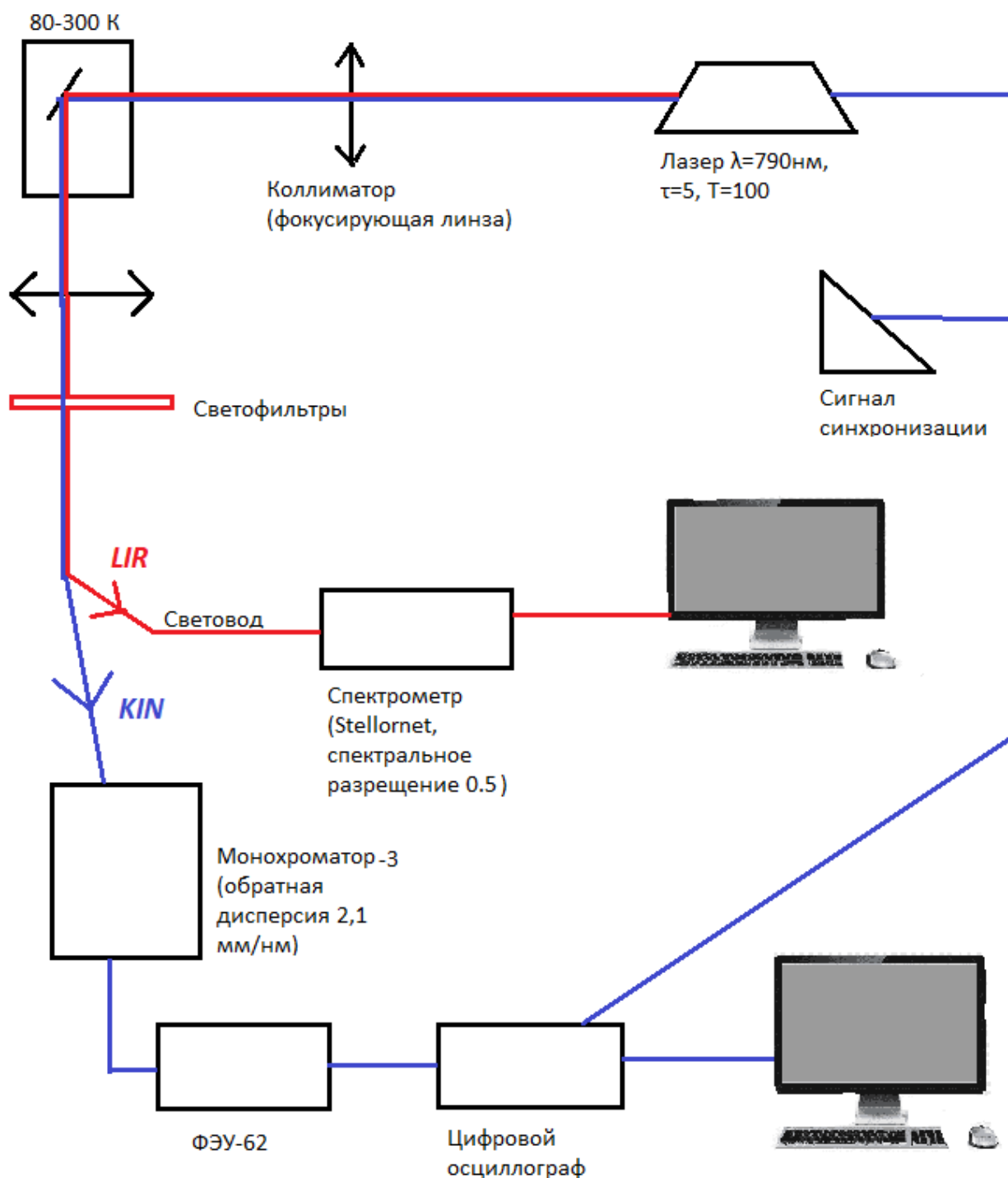


Рисунок 1. Схема установки: красным обозначена установка для определения LIR, синим установка для записи кинетик люминесценции

Фторид иттрия (YF_3) - неорганическое соединение, монокристалл, имеющий ромбическую сингонию, низкую растворимость в воде и низкую цитотоксичность [4]. LiYF_4 - неорганическое соединение, имеющий тетрагональную структуру. В нашей лаборатории были синтезированы частицы Nd^{3+} (0,5 мол.%), Yb^{3+} (0,1 мол.%; 0,5 мол.%; 1 мол.): YF_3 , характеристика которых проводилась в работе [1], частицы и кристаллы Nd^{3+} (0,1 мол.%; 0,5 мол.%; 1 мол.): YF_3 , кристаллы Nd^{3+} (0,03 мол.%; 0,3 мол.%; 1 мол.): LiYF_4 и кристаллы Nd^{3+} (0,1 мол.%; 1 мол.): YF_3 . При низких концентрациях Yb^{3+} вероятность передачи энергии от Nd^{3+} к Yb^{3+} , относительно низкая, в то время как при более высоких концентрациях перенос энергии от Nd^{3+} к Yb^{3+} идет более эффективно, потому что каждый ион Nd^{3+} имеет одного или нескольких соседей Yb^{3+} .

Обоснованием выбора ионной пары $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ является факт, что данные редкоземельные ионы при допировании, например кристаллов, способны люминесцировать в инфракрасной области. Это очень важно для биологического применения, так как существуют окна прозрачности биологических тканей. Биологическое окно - спектральный диапазон, где ткани становятся частично прозрачными вследствие одновременного снижения поглощения и рассеяния. Первое окно прозрачности расположено в интервале длин волн 700-980 нм, а это и есть наша инфракрасная область.[5]

В данной работе оптическое возбуждение производилось импульсным излучением на длине волны 790 нм ($T=100$ мкс, $\tau=5$ мкс), что соответствует переходу ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$. Выбор параметров импульсного излучения обусловлен тем, что времена жизни люминесценции исследуемых переходов лежат в диапазоне 500 мкс – 10 мс. Таким образом, при используемых параметрах импульсного излучения происходит полное опустошение населенностей исследуемых уровней.

Схема процессов передачи энергии между исследуемыми ионами приведена на рисунке 2. При оптическом возбуждении на длине волны

790 нм происходит население уровня ${}^4F_{5/2}$. Далее происходит безызлучательная релаксация на уровень ${}^4F_{3/2}$, с которого происходит передача энергии на уровень ${}^2F_{5/2}$ иттербия (на рисунке 2 обозначено, как W_{ET}), или люминесценция на ${}^4I_{9/2}$ с длиной волны 866 нм. С уровня ${}^2F_{5/2}$ возможна люминесценция ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ с длиной волны 986 нм, а возможен обратный переход на ${}^4F_{3/2}$ (обозначено на рисунке 2, как W_{BET}), также возможны переходы от иттербия к иттербию (обозначены на рисунке 2, как W_{DIFF}), как и от неодима к неодиму.

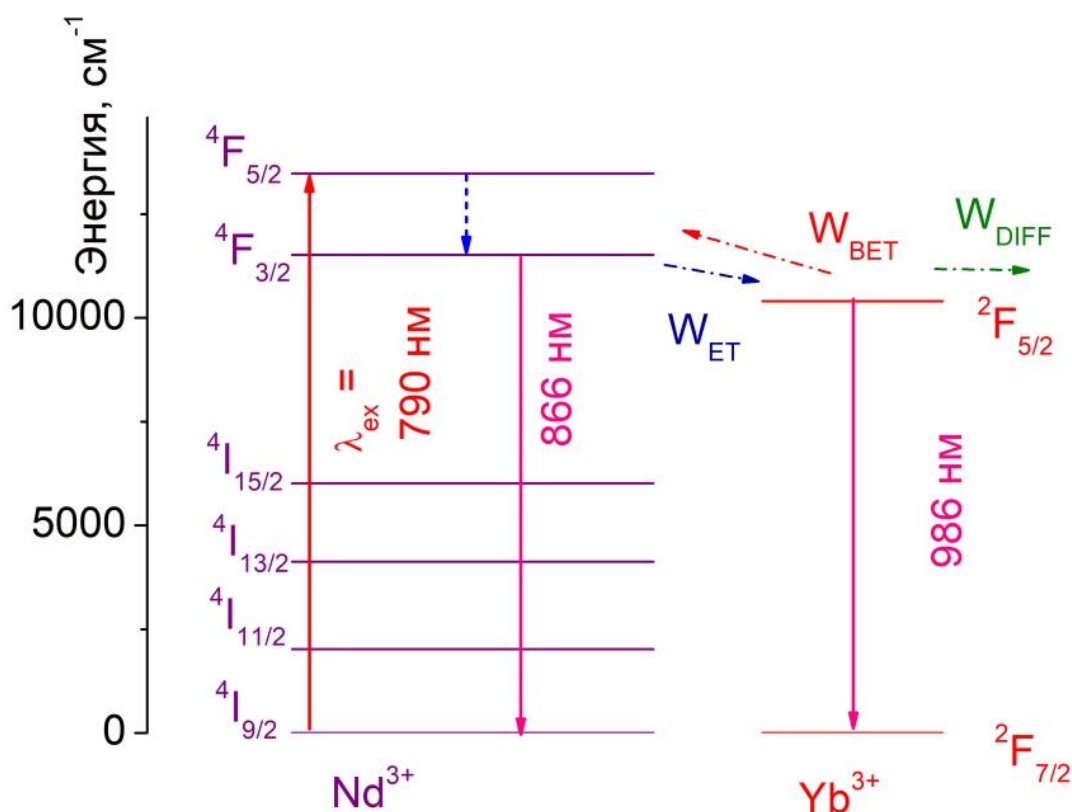


Рисунок 2. Схема уровней и переходов Nd^{3+} и Yb^{3+} (W_{DIFF} – безызлучательные переходы между соседними атомами одного элемента, W_{ET} – переход с участием фононов с уровня Nd^{3+} на близкий по энергии уровень Yb^{3+} , W_{BET} – обратный переход с уровня Yb^{3+} на Nd^{3+})

Стоит отдельно отметить уровень ${}^4F_{3/2}$ неодима. С данного уровня невозможна термализация на уровень ${}^4F_{5/2}$ и безызлучательная релаксация на уровень ${}^4I_{9/2}$, так как в обоих случаях для данных переходов необходимо большое количество фононов решетки (для термализации 1500-2000 cm^{-1} , для безызлучательного перехода 5000 cm^{-1}). Поэтому вероятность данных

процессов практически равна нулю, уровень $^4F_{3/2}$ неодима является как бы экранированным от соседних уровней. Следовательно, возможны только процессы передачи энергии описанные выше (W_{DIFF} , W_{ET} , $W_{\text{ВЕТ}}$), а также передача энергии между ионами неодима.

В силу того, что разность энергии между уровнями $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) и $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) составляет величину $\sim 500 \text{ см}^{-1}$, процесс обмена энергией возбуждения происходит при участии фононов. Этим обусловлена температурная зависимость вероятности переходов между уровнями $^4F_{3/2} \rightarrow$ (Nd^{3+}) и $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}). Поэтому, в качестве параметра, зависящего от люминесценции, берется отношение интегральных интенсивностей LIR (от англ. Luminescence intensity ratio) указанных выше полос люминесценции:

$$LIR = \frac{\frac{^4F_3 \rightarrow ^4I_9(\text{Nd}^{3+})}{\frac{1}{2}}}{\frac{^2F_5 \rightarrow ^2F_7(\text{Yb}^{3+})}{\frac{1}{2}}}, \quad (1)$$

Мы используем именно LIR, так как он не зависит от флуктуаций мощности лазера и позволяет получать достоверные результаты.

В ходе эксперимента по калибровке, точность выставления температур в образце составляла 0,2 К (характеристика температурного контроллера LakeShore Model 325 (США)). Отсутствие индуцированного нагрева контролировалось по форме полосы люминесценции ионов неодима в диапазоне 844 – 870 нм. Полученные результаты обрабатываем в пакете программы OriginPro 2018 SR1 v9.5.1.195 x86-x64.

LIR высчитывается, как отношение площадей полос люминесценции в выбранных границах от температуры в относительных единицах. В работе полосы Nd^{3+} и Yb^{3+} перекрываются, следовательно, выбираем границы, основываясь теоретических данных (Yb^{3+} 960-1040 нм, Nd^{3+} 1040-1070нм).

Для выражения относительного изменения коэффициента интенсивности люминесценции LIR при изменении температуры вводят абсолютную температурную чувствительность S_a :

$$Sa = \frac{d(LIR)}{dT}, \quad (2)$$

Для того чтобы понять, как влияет температура на время жизни люминесценции, были записаны кинетики люминесценции в диапазоне 80-320К, и подсчитано среднее время жизни люминесценции по формулам (3) и (4). Если люминесценция затухает не по экспоненциальному закону, то среднее время жизни τ вычисляется по формуле 3, считая, что интеграл - это сумма всех принимаемых значений, так как они непрерывны.

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt}, \quad (3)$$

А если люминесценция затухает по экспоненциальному закону, мы аппроксимируем кинетики люминесценции формулой (4), используя функцию ExpDec1 в пакете программы OriginPro 2018 SR1 v9.5.1.195 x86-x64.

$$I(t) = C + I_0 e^{t/\tau}, \quad (4)$$

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

4.1 Физико-химическая характеристика частиц

После синтеза образцов необходимо подтвердить их фазовый состав. Рассмотрим на примере рентгеновской картины Nd^{3+} (0,5%), Yb^{3+} (1%): YF_3 , представленной на рисунке 1а.

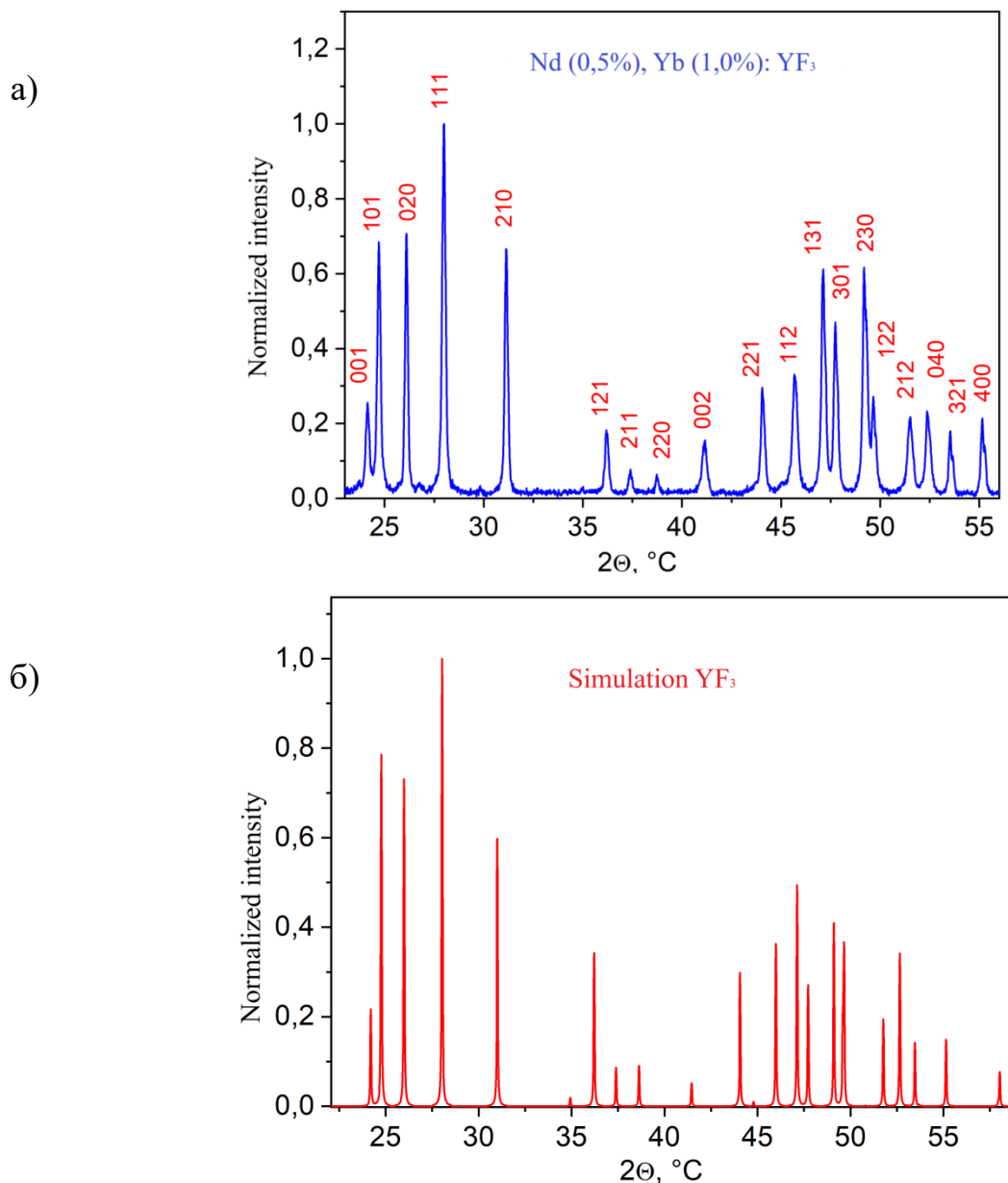


Рисунок 1. Рентгеновские картины: а) Nd^{3+} (0,5 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 и б) эталонная картина YF_3

Полученная рентгеновская картина согласуется с эталонной картиной из базы данных дифракций неорганических кристаллов ромбической пространственной группы YF_3 (Inorganic Crystal Diffractions Database of

orthorhombic YF_3 , Pnma space group (no. 074–0911)), указывающей на частичную замену ионов Y^{3+} ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} (рис. 1б). Наблюдаются резкие пики наших элементов и отсутствие пиков от примесных фаз, что свидетельствует о высокой чистоте и хорошей кристалличности образцов. Исходя из этого, можем сказать, что наши образцы имеют ромбическую сингонию, соответствующую матрице YF_3 .

Также были получены изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) частиц Nd^{3+} (0,1 мол.%): YF_3 и гистограмма распределения по размерам представлены на рисунке 2.

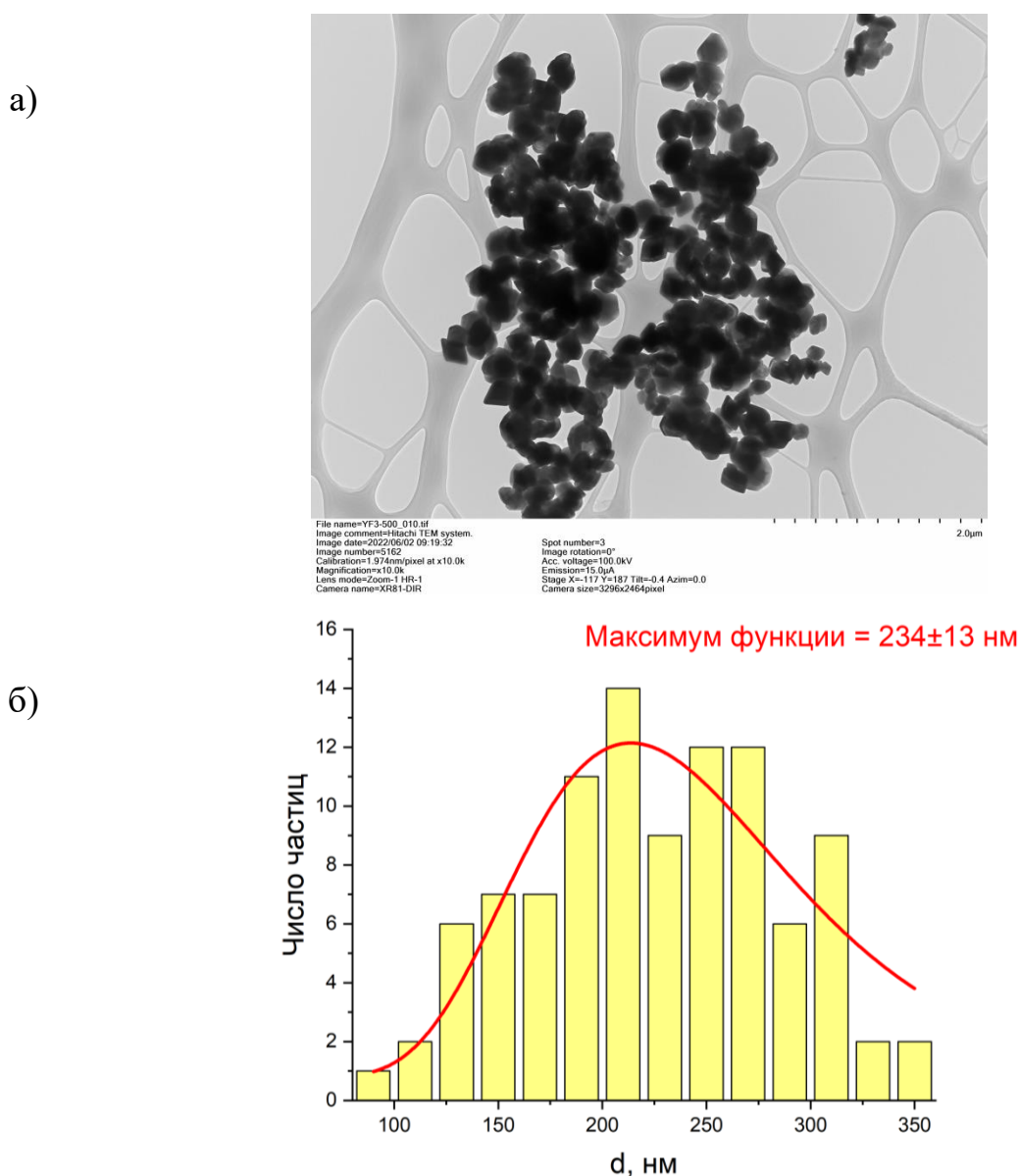


Рисунок 2. а) Изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) частиц Nd^{3+} : YF_3 , б) гистограмма распределения частиц Nd^{3+} : YF_3 по размерам, аппроксимированная функцией LogNormal

Согласно изображению ПЭМ, частицы имеют относительно нерегулярную форму, напоминающую ромб. Гистограмма распределения по размерам не идеально соответствует какой-либо пиковой функции, вероятно, из-за несферической формы частиц. Аппроксимация LogNormal определила средний диаметр 234 ± 13 нм. Ширина гистограммы распределения по размерам составляет около 130 нм. Мы также рассчитали общий средний диаметр частиц (сумма размеров, деленная на количество частиц), который был равен 233 нм. В любом случае, размер частицы больше 30 нм, следовательно, влиянием поверхности можно пренебречь [14].

Благодаря ПЭМ, также было определено межплоскостное расстояние частиц Nd^{3+} (0,1 мол.%): YF_3 (рис. 3). Общее среднее значение межплоскостного расстояния d (сумма всех значений d , деленная на их количество) равно 0,463 нм.

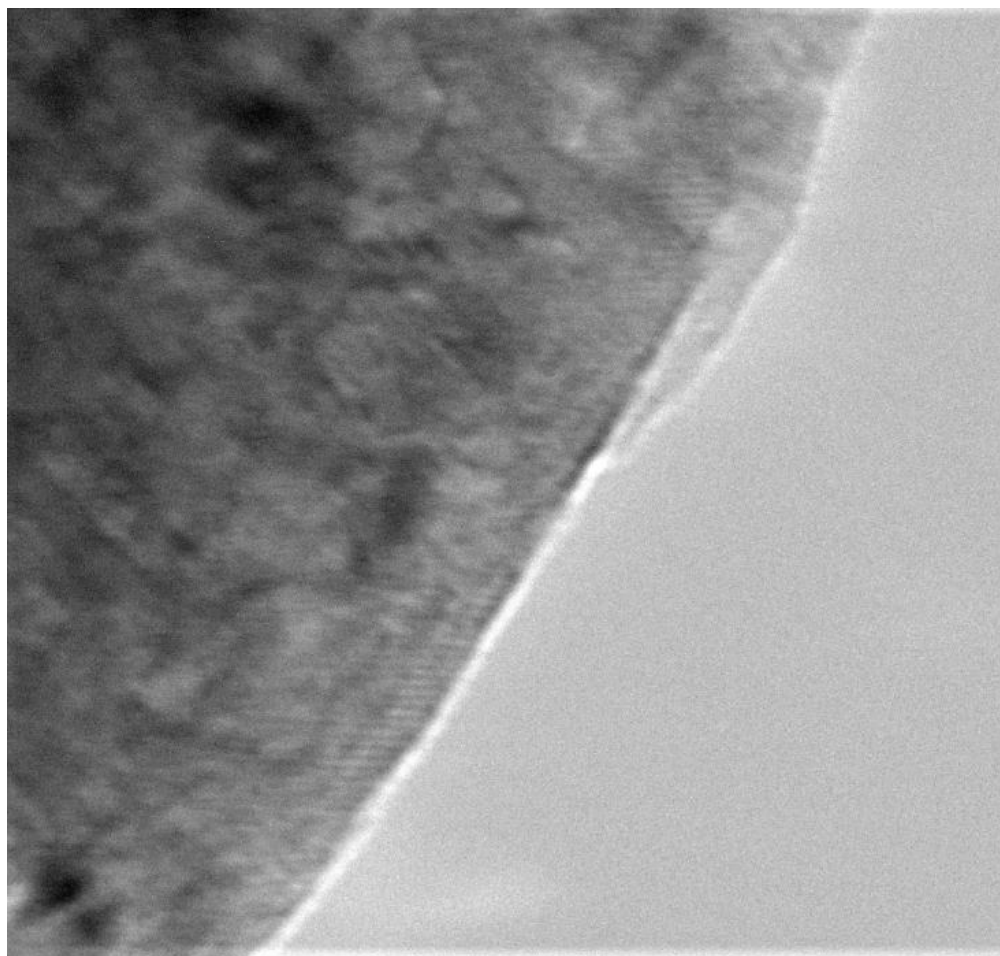


Рисунок 3. Изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) частиц Nd^{3+} : YF_3

4.2 Температурно-зависимая дифракция рентгеновских лучей

Для проверки температурной чувствительности наших образцов был проведен рентгенофазовый анализ при разных температурах (рис. 4).

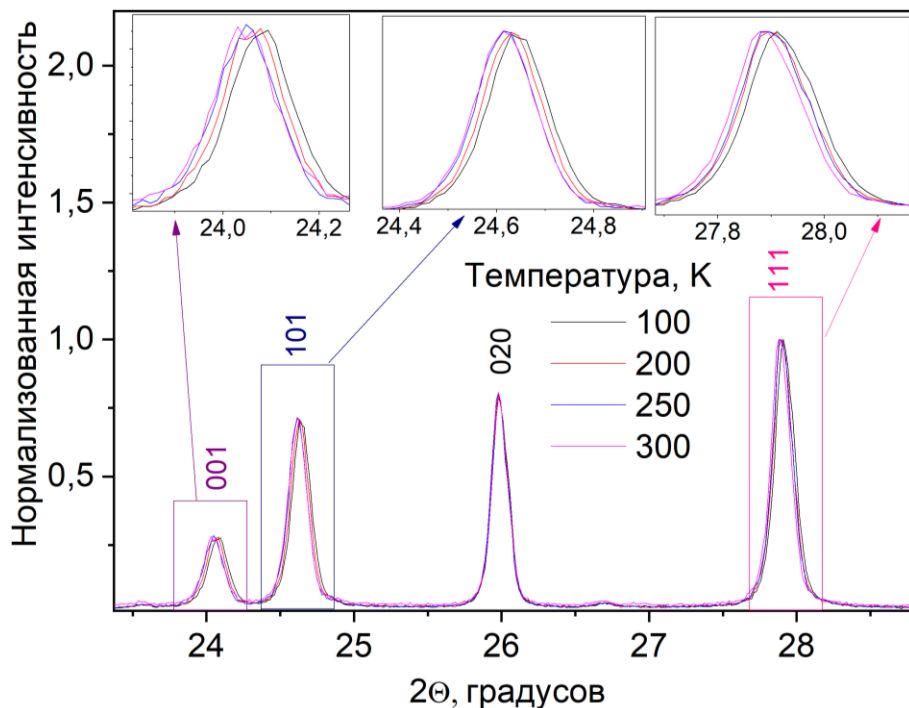


Рисунок 4. Дифрактограммы частиц Nd³⁺ (0,5 мол.%), Yb³⁺ (0,1 мол.%):YF₃ в диапазоне температур 100 – 300К

По сдвигу Брэгговских рефлексов на рисунке 4 был сделан вывод, что параметры кристаллической решетки изменяются с температурой и что для некоторых межплоскостных расстояний изменения достигают $\Delta d=0,001-0,01$ нм. Исходя из этого, мы можем сказать, что данное явление (сжатие кристаллической решетки при низких температурах и, как следствие, уменьшение расстояния между ионами активаторами) может заметно повлиять на спектрально-кинетическую характеристику образцов.

4.3 Спектрально-кинетическая характеристика образцов, легированных Nd³⁺

Для проверки гипотезы, связанной со сжатием кристаллической решетки при низких температурах, в нашей лаборатории были синтезированы частицы Nd³⁺ (0.1; 0.5 и 1.0 мол.%): YF₃ методом

гидротермального синтеза. Кинетическая характеристика которых при температурах 100, 200 и 300 К представлена на рисунке 5.

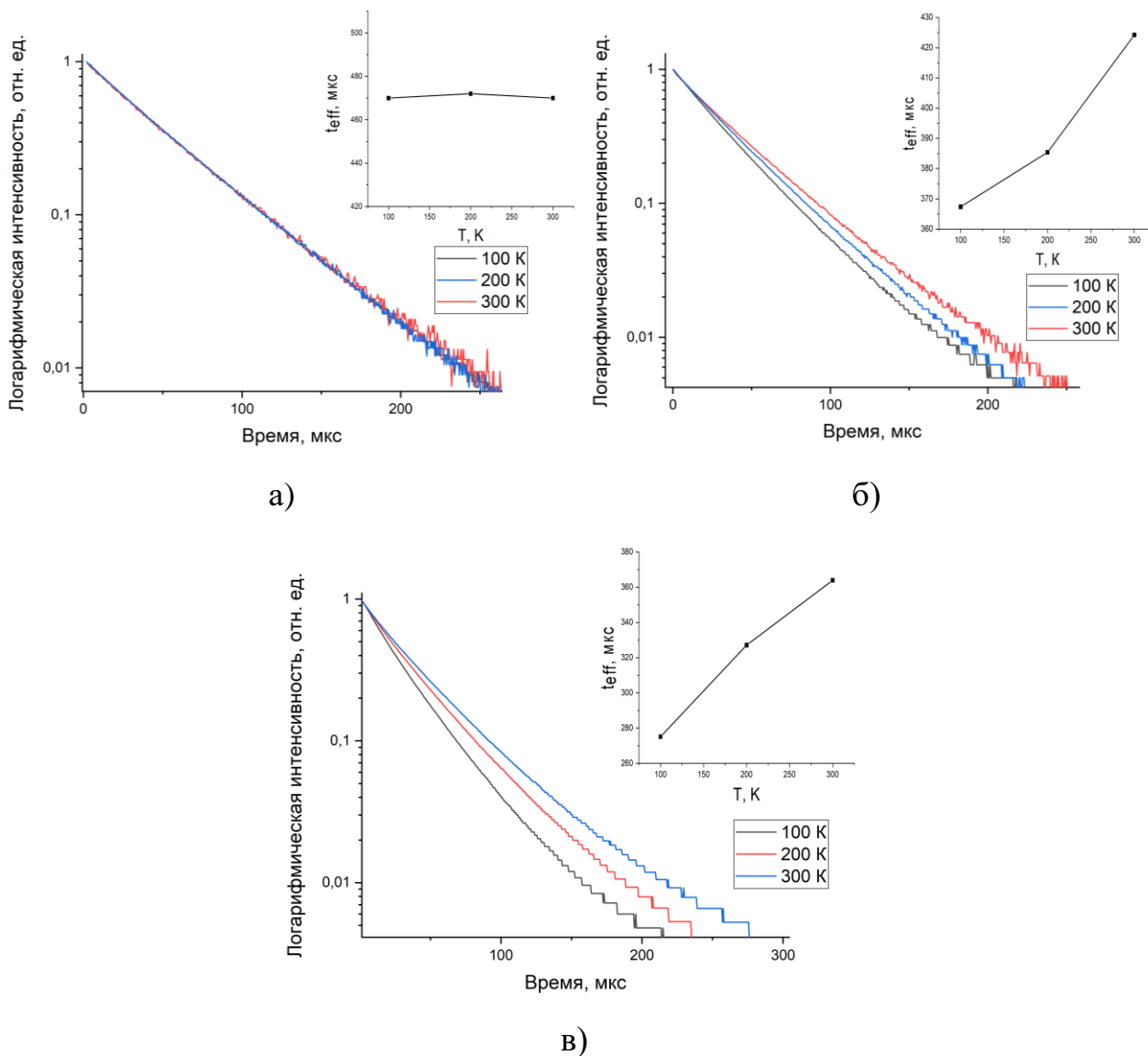


Рисунок 5. Кинетики затухания люминесценции при температурах 100, 200 и 300 К, в углу зависимость среднего времени жизни люминесценции от температуры образцов: а) Nd^{3+} (0.1 мол.%): YF_3 , б) Nd^{3+} (0.5 мол.%): YF_3 и в) Nd^{3+} (1.0 мол.%): YF_3

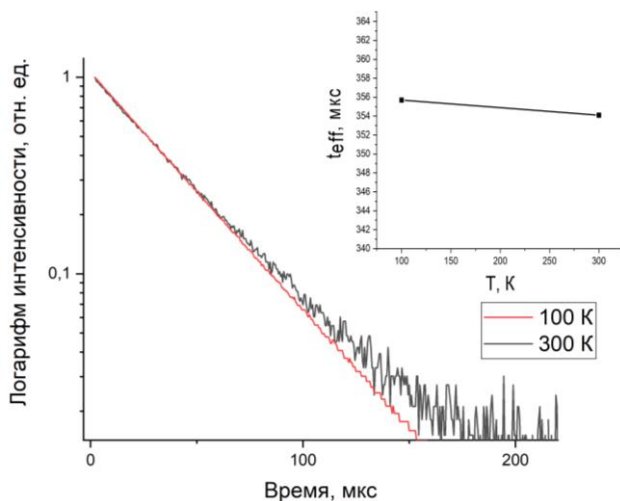
Из рисунка 5 мы видим, что для образцов с 0.5 и 1.0 мол.% Nd^{3+} кинетики люминесценции образцов и их среднее время жизни укорачиваются с уменьшением температуры, следовательно, для этих образцов имеет место перекрестная релаксация, эффективность которой, по-видимому, увеличивается при уменьшении расстояния между ионами неодима. Также стоит отметить, что для образца с 1.0 мол.% Nd^{3+} кинетики люминесценции

имеют не экспоненциальный характер, это связано с неравномерным распределением ионов Nd^{3+} в образце и, как следствие, образованием кластеров. Тогда полученная кинетика люминесценции есть сумма кинетик люминесценции от каждого кластера и отдельных ионов неодима.

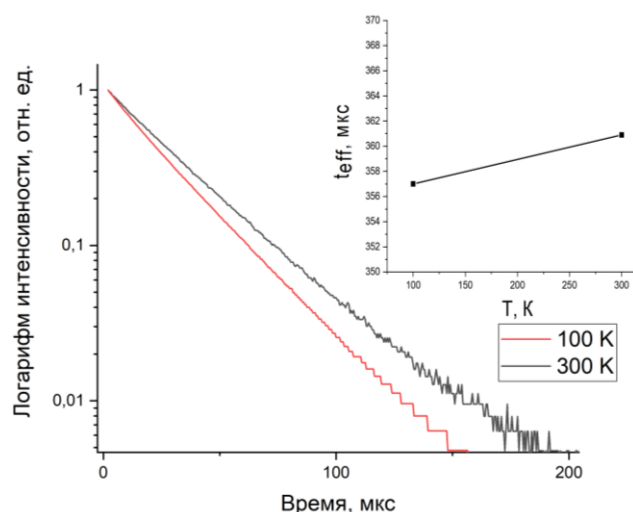
Основываясь на рисунке 5а, мы можем говорить, что для образца с 0.1 мол.% Nd^{3+} не наблюдается перекрестной релаксации, его время жизни люминесценции не зависит от температуры. Делаем вывод, что данный образец представляет актуальность для термометрии.

Поскольку наши частицы Nd^{3+} (0.1; 0.5 и 1.0 мол.%): YF_3 были синтезированы гидротермальным методом синтеза, который проходит при участии воды. Из-за чего в частицах могут создаваться микронапряжения, присутствовать молекулы захваченной воды, микропоры, кислородные вакансии и так далее, которые могут влиять на люминесценцию образцов, а также на эффективность деформации кристаллической решетки с изменением температуры. Тогда для проверки связи нашей гипотезы о сжатии кристаллической решетки с размерами частиц и методом их получения были синтезированы кристаллы Nd^{3+} (0.1 и 1.0 мол.%): YF_3 методом Бриджмана, что исключает влияние воды и наличие микропор. Кинетическая характеристика кристаллов Nd^{3+} (0.1 и 1.0 мол.%): YF_3 показана на рисунке 6.

По рисунку 6 видим, что для образца с 0.1 мол.% Nd^{3+} время затухания люминесценции также как и для частиц с такой же концентрацией не зависит от температуры, следовательно, также нет перекрестной релаксации. Для частиц и кристаллов с 0.1 мол.% Nd^{3+} изменения времени затухания люминесценции с уменьшением температуры составляют менее 1%, а для частиц и кристаллов с 1.0 мол.% Nd^{3+} изменения времени затухания люминесценции с уменьшением температуры составляют соответственно примерно 25% и 1%. Из чего делаем вывод, что для больших концентраций Nd^{3+} метод синтеза и размер частиц имеет значение. Также стоит отметить, что время жизни люминесценции частиц больше чем микрочастиц.



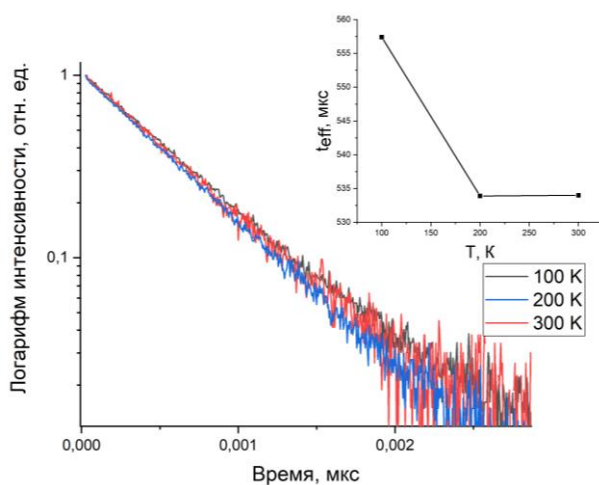
а)



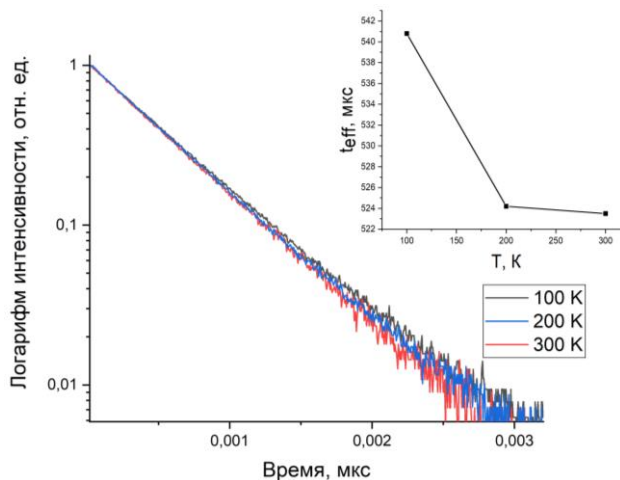
б)

Рисунок 6. Кинетики затухания люминесценции кристаллических образцов а) Nd^{3+} (0.1 мол.%): YF_3 и б) Nd^{3+} (1.0 мол.%): YF_3 при температурах 100 и 300 К, в углу зависимость среднего времени жизни люминесценции от температуры

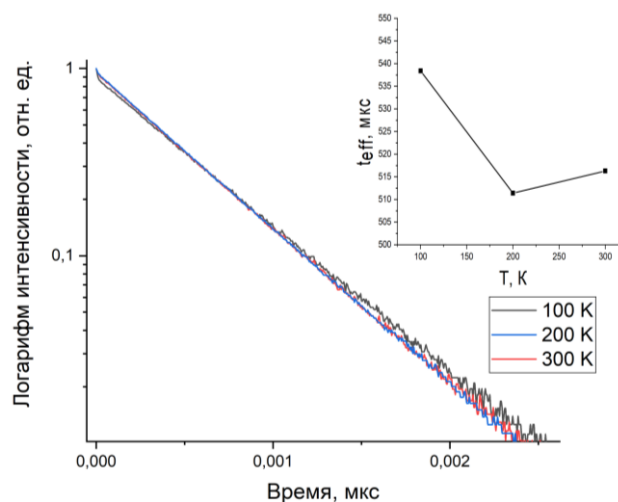
Для подтверждения нашей гипотезы о сжатии кристаллической решетки образцов при низких температурах были синтезированы частицы Nd^{3+} (0.03; 0.3 и 1 мол.%): LiYF_4 . Матрица LiYF_4 , в отличие от матрицы YF_3 , имеет меньший коэффициент температурного уширения, и, следовательно, она более стабильна. Кинетики люминесценции данных образцов удлиняются с уменьшением температуры, а среднее время жизни люминесценции увеличивается при низких температурах (рис. 7).



а)



б)



в)

Рисунок 7. Кинетики затухания люминесценции образцов:
 а) Nd^{3+} (0.03 мол.%): LiYF_4 , б) Nd^{3+} (0.3 мол.%): LiYF_4 и
 в) Nd^{3+} (1.0 мол.%): LiYF_4 при температурах 100, 200 и 300 К, в углу
 зависимость среднего времени жизни люминесценции от температуры

Из рисунка 7 видим, что кинетики и время жизни люминесценции ведут себя кардинально иначе, кинетики люминесценции заметно не изменяются с уменьшением температуры, а изменение среднего времени жизни люминесценции составляет примерно 5 %. Это связано с лазерно-генерируемым уровнем неодима $^4\text{F}_{3/2}$, этот уровень уникален тем, что он изолирован от соседних уровней $^4\text{F}_{5/2}$ и $^4\text{I}_{15/2}$. В диапазонах температур 100-300 К не может происходить термализация на уровень $^4\text{F}_{5/2}$ (необходимая энергия фононов примерно 1500 см^{-1}) и безизлучательная релаксация на низлежащий уровень $^4\text{I}_{15/2}$ (необходимая энергия фононов примерно 5000 см^{-1}). Вероятность таких процессов очень мала и практически невозможна. Исходя из этого, для образцов Nd^{3+} (0.03; 0.3 и 1 мол.%): LiYF_4 нет других каналов опустошения уровня неодима $^4\text{F}_{3/2}$, кроме люминесценции на низлежащие уровни. Следовательно, кинетики люминесценции данных частиц не зависят от температуры. Из этого можем сделать вывод, что, действительно, в матрице YF_3 имеет место значительная температурная чувствительность параметров кристаллической решетки.

4.4 Оптимальная концентрация частиц Nd^{3+} , $Yb^{3+}:YF_3$ и их спектрально-кинетическая характеристика

После полученных результатов (раздел 4.3) были синтезированы образцы Nd^{3+} (0.1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 . Концентрация неодима была выбрана 0.1 мол.%, так как для нее не наблюдается перекрестной релаксации, время жизни люминесценции не зависит от температуры. Был сделан вывод, что данный образец представляет актуальность для термометрии.

Спектральная характеристика образца Nd^{3+} (0.1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 представлена на рисунке 8.

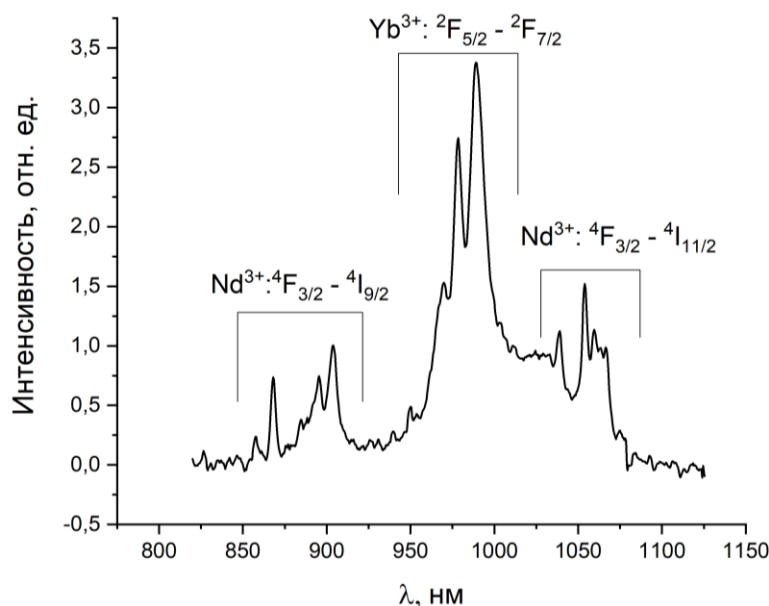


Рисунок 8. Нормированный спектр люминесценции образца Nd^{3+} (0,1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 при комнатной температуре 300К

Все пики на спектре идентифицируются, посторонних нет. При возбуждении Nd^{3+} наблюдается пик Yb^{3+} , следовательно, имеет место передача энергии от Nd^{3+} к Yb^{3+} . По графику видим (рис.8), что пики Nd^{3+} и Yb^{3+} перекрываются, следовательно, выбираем границы, основываясь на пики чистого неодима и теоретические данные (Yb^{3+} 960-1040 нм, Nd^{3+} 1040-1070нм). По спектру люминесценции определяются переходы с соответствующих уровней, каждому из которых сопоставляется пик интенсивности с определенной длиной волны и энергией. Каждой пик представляет собой несколько близко расположенных острых пиков, это

происходит из-за эффекта Штарка. Возможные переходы между уровнями Nd^{3+} и Yb^{3+} можно увидеть на рисунке 9.

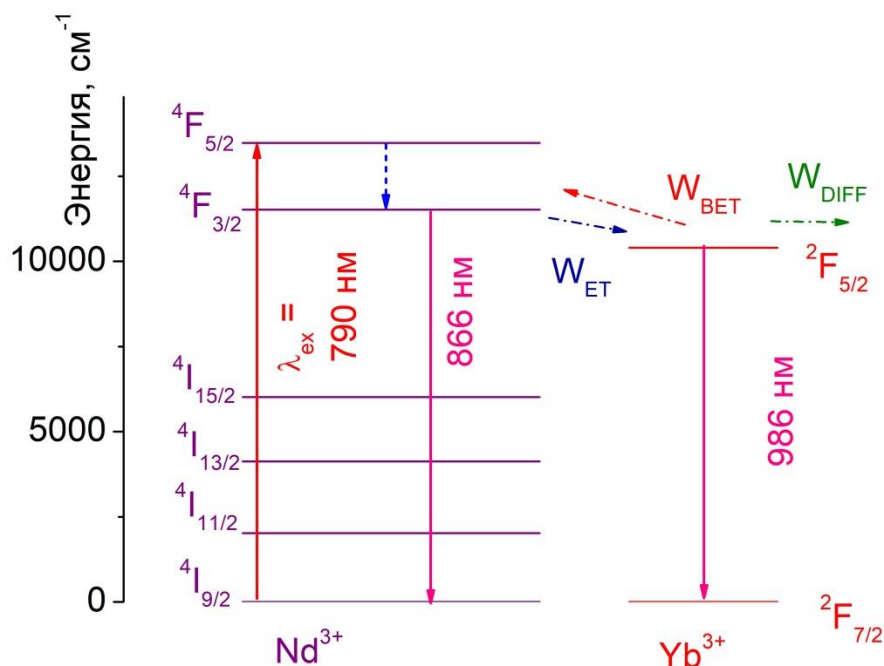


Рисунок 9. Переходы между уровнями Nd^{3+} и Yb^{3+} (W_{DIFF} – безызлучательные переходы между соседними атомами одного элемента, W_{ET} – переход с участием фононов с уровня Nd^{3+} на близкий по энергии уровень Yb^{3+} , W_{BET} – обратный переход с уровня Yb^{3+} на Nd^{3+})

Также важной характеристикой является время жизни люминесценции. Кинетики люминесценции можно посмотреть на рисунке 10. Из рисунка можно сделать вывод, что кинетики затухания люминесценции убывают с уменьшением температуры, это связано со сжатием кристаллической решетки образца при низких температурах (и как вследствие уменьшение расстояния между ионами активаторами).

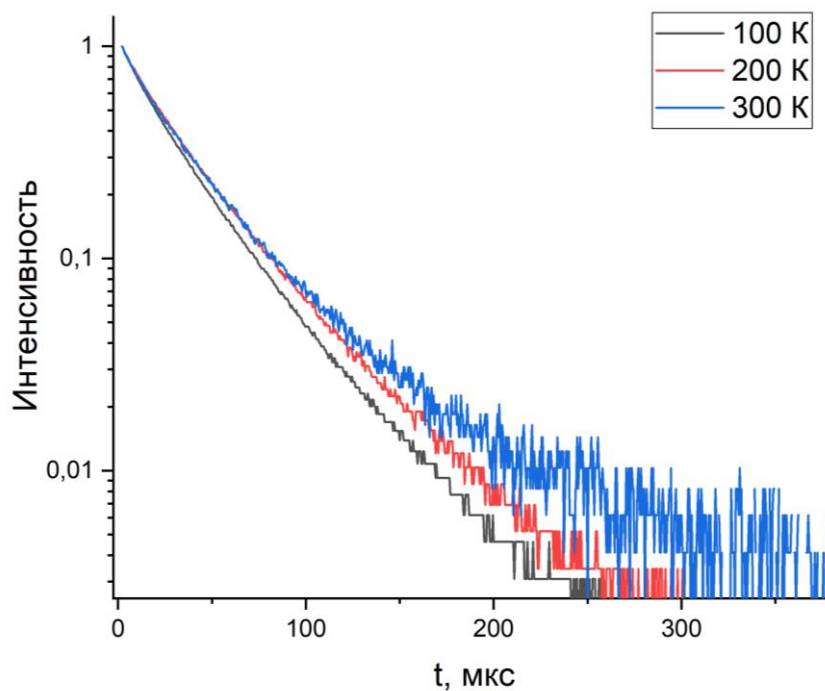


Рисунок 10. Кинетики затухания люминесценции образца Nd^{3+} (0,1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 при температуре 100, 200 и 300 К

Далее для качественного определения времени жизни люминесценции вводится эффективное время жизни люминесценции τ (рис. 11).

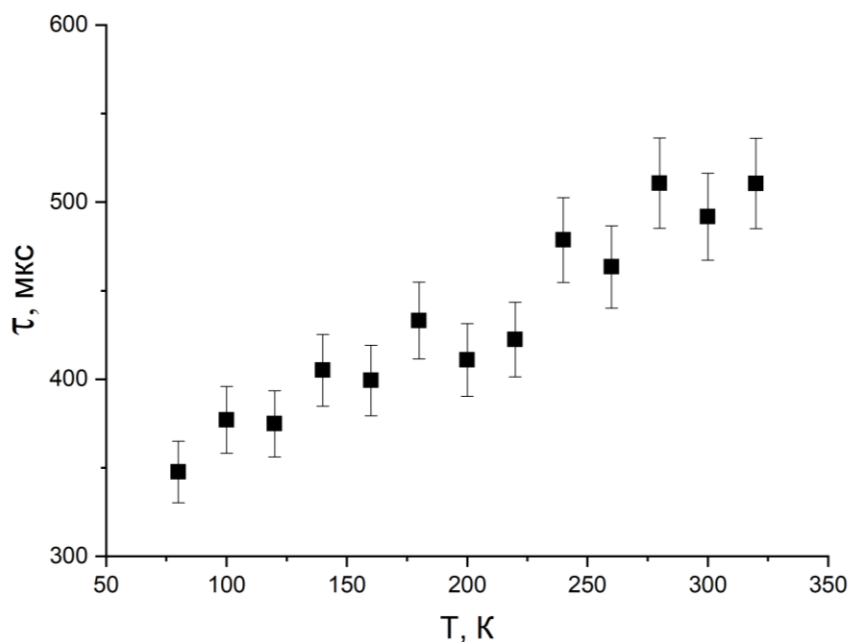


Рисунок 11. График зависимости эффективного времени жизни люминесценции τ Nd^{3+} от температуры образцов в диапазоне 80-320 К

По рисунку 11 мы видим, что с увеличением температуры время жизни люминесценции τ Nd^{3+} тоже увеличивается, хотя по предполагаемой теории

мы должны были увидеть уменьшение времени жизни люминесценции τNd^{3+} из-за увеличения вероятности передачи энергии на уровень ${}^2\text{F}_{5/2} \text{Yb}^{3+} W_{\text{ET}}$. Можем сделать вывод, что для данного образца также справедлива гипотеза, предложенная ранее [1, 12]. Гипотеза гласит, что увеличение времени жизни люминесценции $t_{\text{эф}} \text{Nd}^{3+}$ с увеличением температуры связано со сжатием кристаллической решетки образца при низких температурах (и как следствие уменьшение расстояния между ионами активаторами), тогда вероятность передачи энергии на $\text{Yb}^{3+} W_{\text{ET}}$ зависит от расстояния между атомами Nd^{3+} и Yb^{3+} , ($W_{\text{ET}} \sim 1/r^6$ из-за природы диполь-дипольного Ферстеровского взаимодействия).

4.5 Оценка диполь-дипольного Фёрстеровского взаимодействия (FRET – Ferster Resonance Energy Transfer) для образца Nd^{3+} (0,1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3

Из литературных данных известно, что взаимодействие между ионами наших люминесцирующих образцов представляет собой диполь-дипольное Фёрстеровское взаимодействие. Чтобы оценить, какие изменения в параметрах кристаллической решетки способны повлиять на кинетики люминесценции образцов, мы проводим оценку диполь-дипольного Фёрстеровского взаимодействия.

Существует классический метод расчета расстояния между донором и акцептором через FRET (описанный в разделе 2.6) [15]. Более общая формула для него:

$$k_T = \frac{9000 * Ln10 * k^2 * \Phi_d}{128 * \pi^5 * n^4 * N * r^6 * \tau_d} \int_0^\infty \frac{F_d(\bar{\nu}) * \epsilon_a(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \quad (1)$$

$$k_T = (r^{-6} J k^2 n^{-4} \lambda_d) 8,71 * 10^{23} c^{-1}, \text{ где} \quad (2)$$

k^2 – фактор, описывающий взаимную ориентацию диполей,

Φ_d – квантовый выход донора в отсутствии акцептора,

n – показатель преломления среды,

N – число Авагадро,

τ_d – время жизни возбужденного состояния донора в отсутствии акцептора,

J – интеграл перекрытия спектра люминесценции донора и спектра поглощения акцептора,

$\lambda_d = \Phi_d / \tau_d$ – константа скорости испускания донора.

При вычислении классическим методом будет наблюдаться большая погрешность в измерениях квантового выхода, интеграла перекрытия и тд. Также расстояние между донором и акцептором в формулах 1 и 2 идет в минус шестой степени (r^{-6}), из-за чего в итоге будет наблюдаться еще большая погрешность измерений.

Исходя из вышесказанного, нами будет использован альтернативный метод измерения расстояние между донором и акцептором, описанный в работе [16]. В данной статье предлагается вычислить критический радиус взаимодействия R_c по кинетикам затухания люминесценции. Критический радиус взаимодействия - расстояние между донором и акцептором, при котором передача энергии и внутреннее затухание равновероятно. В статье [16] предлагается аппроксимировать кинетики люминесценции образца функцией (3) и далее по параметрам (4) и (5), входящим в функцию, определить критический радиус взаимодействия.

$$I = I_0 e^{(-\frac{t}{\tau_0} - \gamma\sqrt{t} - wt)}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} N_A \sqrt{C_{DA}} \text{ - параметр переноса энергии от донора к акцептору,} \quad (4)$$

$$w = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{5/2} N_D N_A C_{DD} C_{DA} \text{ - параметр миграции,} \quad (5)$$

После проведенных расчетов получаем:

$$R_c^{dd} = 0,456 \text{ нм (100K)}$$

$$R_c^{dd} = 0,423 \text{ нм (300K)}$$

Далее по формуле 6 из [15] вычисляем расстояние между донором и акцептором r :

$$E = 1 - \frac{\tau_{da}}{\tau_d} = \frac{R_c^6}{R_c^6 + r^6} - \text{эффективность переноса энергии} \quad (6)$$

Получаем результаты:

$$r = 0,496 \text{ нм (100 К)},$$

$$r = 0,478 \text{ нм (300 К)}.$$

Мы замечаем, что полученные расстояния между донором и акцептором r отличаются на 0,01 нм. Из этого мы можем сказать, что даже такие незначительные изменения расстояний между донором и акцептором r способны влиять на кинетики люминесценции. Стоит отметить, что полученные значения расстояний между донором и акцептором практически совпадают с межплоскостными расстояниями, вычисленными с помощью ПЭМ (межплоскостного расстояния d равно 0.463 нм).

Также мы замечаем, что полученные результаты не согласуются с нашей гипотезой о сжатии кристаллической решетки при низких температурах (по полученным данным: при большей температуре r меньше). Данное явление происходит по причине того, что мы рассматриваем зависимость передачи энергии между донором Nd^{3+} и акцептором Yb^{3+} только от расстояния между ионами, не учитывая, что процесс передачи энергии происходит при участии фононов решетки. Ведь при более высокой температуре вероятность появления фононов больше. Делая вывод, можно сказать, что рассматриваемая модель взаимодействия Nd^{3+} и Yb^{3+} не полная, процессы передачи энергии между люминесцирующими ионами зависят как и от расстояния между ними, так и от вероятности рождения фононов решетки. Два этих процесса равнозначные, пренебрегать одним из них нельзя.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе было исследовано большое количество микрочастиц Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{YF}_3$, $\text{Nd}^{3+}:\text{YF}_3$, $\text{Nd}^{3+}:\text{LiYF}_4$ и кристаллы $\text{Nd}^{3+}:\text{YF}_3$ с различной концентрацией Nd^{3+} и Yb^{3+} . В результате работы было выяснено, что частицы имеют ромбическую сингонию и их матрица близка к матрице YF_3 , также средний размер частиц равен 233 ± 13 нм, а среднее значение межплоскостного расстояния 0,463 нм. В данной работе была выяснена оптимальная концентрация иона Nd^{3+} в матрице YF_3 (равная 0.1 мол.%), при которой не происходит перекрёстной релаксации между ионами неодима. Также было доказано, что наша гипотеза о сжатии кристаллической решетки для частиц с 0.1 мол.% Nd^{3+} не связана с размерами частиц и методом их получения, и что явление сжатия кристаллической решетки не наблюдается для других матриц.

Для образца Nd^{3+} (0,1 мол.%), Yb^{3+} (1 мол.%): YF_3 была проведена спектрально-кинетическая характеристика, в результате которой было выяснено, что для данного образца также наблюдается явление сжатия кристаллической решетки при низких температурах. Оценка расстояния между Nd^{3+} и Yb^{3+} была вычислена по диполь-дипольному Фёрстровскому взаимодействию и ее изменения равны $\Delta r=0,018$ нм (100-300 К), а изменения межплоскостных расстояний по порошковому рентгенофазовому анализу достигают $\Delta d=0,001-0,01$ нм (100-300 К).

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Олейникова Е.И. Исследования физических основ функционирования температурных сенсоров на основе нано- и микрочастиц Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{YF}_3$ для биомедицинских и промышленных применений: 03.03.02 – Физика: курс. ... студент / Олейникова Екатерина Ильинична. – Казань, 2021. – Текст: непосредственный.
- [2] Near infrared absorbing near infrared emitting highly-sensitive luminescent nanothermometer based on Nd^{3+} to Yb^{3+} energy transfer / A. Bednarkiewicz, M. Stefanski, R. Tomala [и др.]. – Текст : непосредственный // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – № 17(37). – С. 24315-24321.
- [3] Er^{3+} to Yb^{3+} and Pr^{3+} to Yb^{3+} energy transfer for highly efficient near-infrared cryogenic optical temperature sensing / A.M. Kaczmarek, M.K. Kaczmarek, R. Van Deun. – Текст : непосредственный // Nanoscale. – 2019. – № 11(3). – С. 833-837.
- [4] Сайт ФГБУ "НМИЦ радиологии" Минздрава России: официальный сайт. – URL: <https://nmicr.ru/meditsina/vysokotekhnologichnaya-meditsinskaya-pomoshch/gipertermiya/> (дата обращения: 20.05.2022). – Текст: электронный.
- [5] Brites, C. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry / C.D. Brites, S. Balabhadra, L.D. Carlos. – Текст : непосредственный // Advanced Optical Materials. – 2019. – № 7(5). – 1801239.
- [6] Nanoscale Thermometry for Hyperthermia Applications / R. Pinol, C.D. Brites, N.J. Silva [и др.]. – Текст : непосредственный // In Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications. – 2019. – С. 139-172.
- [7] Unveiling in vivo subcutaneous thermal dynamics by infrared luminescent nanothermometers / E.C. Ximendes, W.Q. Santos, U. Rocha [и др.]. – Текст : непосредственный // Nano letters. – 2016. - № 16(3). – С. 1695-1703.
- [8] Улащик, В.С. Локальная гипертермия в онкологии: использование магнитного поля, лазерного излучения, ультразвука / В.С. Улащик. – Текст :

непосредственный // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физической культуры. – 2014. – № 91(2). – С. 48-57.

[9] Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe / L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot. – Текст : непосредственный // Applied Physics Letters. – 2005. – № 87(18). – С. 184105.

[10] Kumar, S.A. Nanoparticles in Medicine / S.A. Kumar. – Текст : непосредственный // Springer. - 2019. – С. 224.

[11] Journal of Fluorine Chemistry / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko. – Текст : непосредственный // Nanofluorides. – 2011. – № 132(12). – С. 1012-1039.

[12] Highly-sensitive lifetime optical thermometers based on Nd^{3+} , Yb^{3+} : YF_3 phosphors / M.S. Pudovkin, A.K. Ginkel, O.A. Morozov [и др.]. – Текст : непосредственный // Journal of Luminescence. – 2022. – С. 119037.

[13] Википедия: офиц. сайт. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Фёрстеровский_перенос_энергии (дата обращения 17.05.2022). – Текст : электронный.

[14] Relation of Crystallinity and Fluorescent Properties of $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$ Nanoparticles Synthesized with Different Water-Based Techniques / A. Vanetsev, K. Kaldvee, L. Puust [и др.]. – Текст : непосредственный // ChemistrySelect. – 2017. – № 2(17). – С.4874-4881

[15] Lakowich, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy / J.R. Lakowich. – Maryland : Plenum Press, New York, 1983. – С. 306-320 – Текст : непосредственный.

[16] Optical measurements of $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped fluoroindogallate glasses / F. Batalioto, D.F. de Sousa, M.J. Bell [и др.]. – Текст : непосредственный // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2000. – № 273. – С.233-238