

УДК 547.221+535.37

СИНТЕЗ ФТОРИДНЫХ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МЕТОДАМИ УФ-ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, И.О. Горячук, С.И. Молчанова

*Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия.*

Аннотация: Синтезированы фторидные микро- и нанокристаллы $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$, находящиеся в кубической (альфа-) и гексагональной (бета-) фазе. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, а также УФ-оптической микроскопии высокого разрешения и конфокальной микроскопии охарактеризованы размеры, кристаллическая структура и форма кристаллов (фосфоров). Исследована фотолюминесценция отдельных фосфоров и их агломератов в апконверсии при накачке ИК-светом с длиной волны 980 нм. Показано, что с использованием УФ-микроскопии на длине волны 365 нм и конфокальной микроскопии на длине волны 405 нм можно определять размеры и форму частиц с диаметром от 300 нм. Данные методы занимают промежуточное положение между оптической микроскопией видимого диапазона и электронной микроскопией с точки зрения пространственного разрешения и полезны при анализе нанофосфоров, имеющих органическую оболочку на основе олеиновой кислоты.

Ключевые слова: фторидные микро- и нанокристаллы, нанофосфоры, редкоземельные элементы, фотолюминесценция, апконверсия, УФ-оптическая микроскопия, конфокальная микроскопия.

Введение

Фторидные микро- и нанокристаллы $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ (нанофосфоры), легированные редкоземельными элементами, находят широкое применение в различных областях науки и техники (см. обзоры [1, 2]), например, для создания компактных волноводных усилителей света [3-5]. Одними из основных методов исследования этих объектов являются сканирующая (SEM) и просвечивающая (ТЕМ) электронная микроскопия. Современные электронные микроскопы обладают атомным разрешением, позволяют определять не только размеры наночастиц, но и их кристаллическую структуру, а также элементный состав. В то же время к недостаткам электронной микроскопии следует отнести

разрушающее воздействие данного метода и низкий контраст при исследовании органических материалов (например, органической оболочки нанофосфоров), что зачастую требует нанесения тонких металлических пленок на исследуемый объект. Кроме того, электронная микроскопия не позволяет изучать фотолюминесценцию отдельных нанофосфоров и их агломератов в ап- или даунконверсии. Для этого следует использовать методы широкопольной [6] или ближнепольной оптической микроскопии [7].

В то же время, классическая оптическая микроскопия видимого диапазона не слишком пригодна для анализа микро- и нанообъектов, поскольку не обеспечивает нужного пространственного разрешения. Согласно критерию Релея, разрешающая способность R широкопольного оптического микроскопа, т. е. минимальное расстояние между двумя отдельными объектами, которые могут быть разрешены, определяется соотношением [8]

$$R = 0,61\lambda / NA, \quad (1)$$

где λ - длина волны света, NA – числовая апертура объектива микроскопа. При этом, для большинства микроскопов, работающих в видимом диапазоне длин волн, даже при использовании иммерсионных объективов, разрешающая способность составляет около 0,26 мкм. Как следует из формулы (1), имеются две возможности улучшения разрешающей способности оптического микроскопа: во-первых, увеличивать числовую апертуру NA объектива, во-вторых, уменьшать длину волны λ освещающего излучения. В настоящее время достигнут практический предел увеличения числовой апертуры объективов. Созданы и представлены на рынке научных приборов «сухие» объективы с $NA = 0,95$ и иммерсионные объективы с $NA = 1,45$. В 2020 году фирма Olympus анонсировала создание первого в мире иммерсионного объектива с числовой апертурой 1,50 [9]. Создание иммерсионных объективов с существенно большей числовой апертурой, по-видимому, невозможно вследствие фундаментальных физических ограничений, определяемых свойствами известных оптических материалов. Таким образом, дальнейшее увеличение разрешающей способности оптической микроскопии может быть достигнуто лишь за счет уменьшения длины волны λ , т.е. путем перехода в УФ-диапазон.

С начала 21-го века наблюдается значительный прогресс в создании оптических микроскопов, работающих в УФ-области спектра и обладающих существенно лучшим разрешением, чем микроскопы видимого диапазона. Этот прогресс связан, с одной стороны, с потребностями микроэлектроники (с уменьшением размеров электронных элементов на кремниевом чипе, разработкой высокоточных масок для УФ-фотолитографии и т.д.), а с другой стороны, с появлением новых высокоточных технологий создания оптических

объективов для микроскопов. В настоящее время ведущие мировые производители микроскопов проводят исследования в области оптической микроскопии глубокого УФ-диапазона, обеспечивающей сверхвысокое латеральное разрешение. Так, фирма Leica Microsystems (Германия), представила на рынке научных приборов инспекционный микроскоп DM12000_M, позволяющий проводить исследования на длине волны 365 нм и обеспечивающий разрешение на уровне $R \gg 140$ нм [10]. Помимо этого, фирма разработала исследовательский микроскоп, работающий вблизи 248 нм [11-13]. Микроскоп оснащен «сухим» объективом с увеличением 150x и числовой апертурой $NA = 0,90$, а также «иммерсионным» объективом 200x с $NA = 1.20$. Данные объективы созданы фирмой Leica, являются ахроматическими в полосе 248 ± 8 нм и обеспечивают разрешение на уровне 100 и 80 нм соответственно. Компания Olympus (Япония) в 2005 году представила на рынке научных приборов приставку U-UVF248 для оптических микроскопов, позволяющую проводить исследование наноразмерных объектов на длине волны 248 нм [14] с разрешением 80 нм. Ведутся исследования по созданию оптических микроскопов для еще более коротких длин волн, в частности, $\lambda = 193$ нм [15]. Таблица 1 дает обзор предельной разрешающей способности R оптического микроскопа, которая может быть достигнута при использовании «сухих» и иммерсионных объективов с различной числовой апертурой для различных рабочих длин волн [11].

Таблица 1. Разрешающая способность R оптического микроскопа в зависимости от длины волны света λ . ВИ – водная иммерсия, МИ – масляная иммерсия.

Длина волны λ , нм	405	365	365, МИ	248	248, ВИ	193	193, ВИ
Числовая апертура	0,95	0,95	1,30	0,90	1,25	0,90	1,30
Разрешение R , нм	260	234	171	168	121	130	90

В настоящей статье сообщается о синтезе фторидных микро- и нанокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Tm}$ и $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$, покрытых органической оболочкой на основе олеиновой кислоты, и их характеризации с использованием широкопольной оптической микроскопии УФ-диапазона и конфокальной микроскопии.

Синтез фторидных микро- и нанокристаллов

Для получения фторидных микро- и нанокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$ (фосфоров) использовались коммерческие реактивы: оксиды иттрия, иттербия, тулия, эрбия, карбонат натрия, олеиновая кислота 90%, 1-октадецен 90% (Sigma-Aldrich) и трифторуксусная кислота 99% (PanReac). Оксиды и карбонат натрия применяли без

предварительной обработки. Трифторуксусную кислоту очищали путём перегонки и разбавляли дистиллированной водой до 50%_{об}. Синтез фосфоров осуществлялся методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов Y, Yb, Tm, Er, полученных из соответствующих оксидов, а также трифторацетата натрия, полученного из его карбоната. Реакция проводилась в бескислородной среде в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена при нагревании в бане со сплавом Розе до 260-320°C [16-18]. Детали метода представлены в работе [18].

Рост размеров кристаллов в процессе термического синтеза контролировали по изменению интегральной интенсивности I_{int_PL} и спектра фотолюминесценции (ФЛ) реакционной смеси в апконверсии в спектральном диапазоне 400-900 нм. Фотолюминесценция наночастиц в растворе возбуждалась с помощью специального оптоволоконного зонда под действием излучения диодного лазера с длиной волны 980 нм. Зонд содержал кварцевое волокно накачки и приемное волокно, которое захватывало сигнал ФЛ от наночастиц в колбе и направляло его на мини-спектрометр FSD-10 (НТЦ Волоконно-Оптических Устройств, Россия). Для отсекающего излучения накачки использовались фильтры цветного стекла СЗС25. На Рис. 1а представлены зависимости I_{int_PL} от времени синтеза t кристаллов NaYF₄/Yb/Tm, а на Рис. 1б даны их спектры ФЛ I_{PL} , полученные через различные промежутки времени после включения нагрева. Пики ФЛ в апконверсии на длинах волн 474, 650 и 800 нм обусловлены энергетической структурой редкоземельных ионов Tm³⁺ в кристалле NaYF₄/Yb/Tm, конкретно переходами ¹G₄ @ ³H₆, ¹G₄ @ ³F₄ и ³H₄ @ ³H₆ [2].

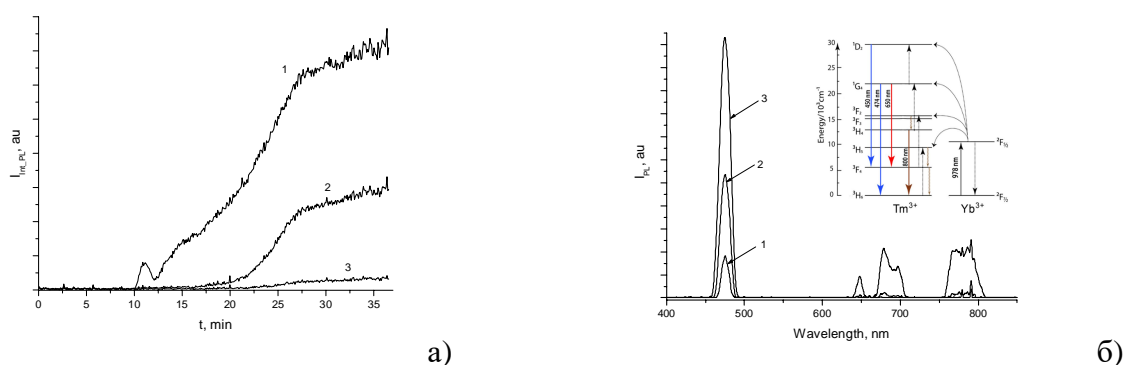


Рисунок 1. (а) Зависимости интегральной интенсивности ФЛ I_{int_PL} фосфоров а- NaYF₄/Yb/Tm от времени t в диапазонах длин волн 480 ± 25 нм, 650 ± 20 нм и 790 ± 45 нм. (б) Спектр ФЛ наночастиц I_{PL} через 13 (1), 21 (2), 37 мин (3) после включения нагрева. На вставке приведена упрощенная система энергетических уровней Yb и Tm. Стрелками показаны излучательные переходы.

Как видно из Рис. 1а, интенсивность фотолюминесценции частиц NaYF₄/Yb/Tm в апконверсии начинает резко возрастать после завершения индукционного периода, который

при температуре синтеза 290°C длится около 10 минут с момента переключения нагрева с 93 на 290°C. К 27-й минуте рост ФЛ уменьшается и в дальнейшем изменяется слабо. В результате синтеза в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена образовывались частицы α -NaYF₄/Yb/Tm. На Рис. 2 приведена SEM фотография и рентгенограмма синтезированных частиц. Частицы, представленные на Рис. 2а, находятся в кубической α -фазе. Это подтверждается дифрактограммой (см. Рис. 2б), пики которой соответствуют чистой α -фазе кристаллов NaYF₄/Yb/Tm. Как следует из Рис. 2а, диаметр частиц составляет 10 - 20 нм.

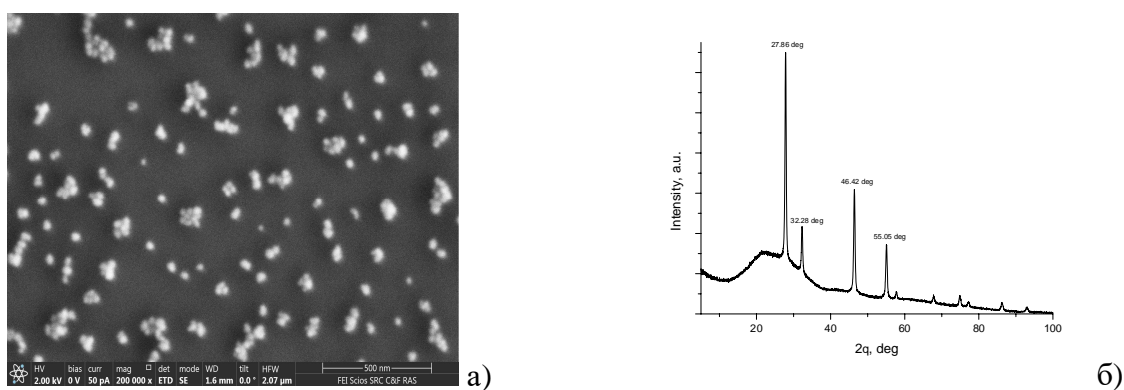


Рисунок 2. Фотография синтезированных наночастиц α -NaYF₄/Yb/Tm, сделанная на сканирующем электронном микроскопе (а) и их дифрактограмма, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) (б). θ – угол падения рентгеновского луча на образец.

Из Рис. 1а видно, что формирование частиц α -NaYF₄/Yb/Tm сопровождается усилением их фотолуминесценции. Это позволяет контролировать размер синтезируемых фосфоров, останавливая реакцию в различные моменты времени, в которых интенсивность ФЛ достигает определенного уровня. Остановка реакции синтеза осуществляется путем быстрого удаления колбы с реакционным раствором из бани со сплавом Розе и добавлением в колбу охлажденного 1-октадецена, что приводит к резкому уменьшению температуры раствора на 100-120°C. На Рис. 3 представлены гистограммы распределения размеров наночастиц α -NaYF₄/Yb/Tm, полученных при остановке реакции в различные моменты времени после начала нагрева реакционной смеси. Измерения размеров наночастиц проведено методом динамического светорассеяния в хлороформе на анализаторе частиц/белков Brookhaven 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments, США) при подсветке лазерным излучением с длиной волны 640 нм. Отметим, что метод динамического светорассеяния определяет не «истинный» размер наночастиц, а их гидродинамический диаметр. Кроме того, синтезируемые фосфоры покрыты, как правило, органической

оболочкой, см. Рис. 4. Поэтому приведенные далее результаты являются «оценкой сверху» для диаметра D частиц.

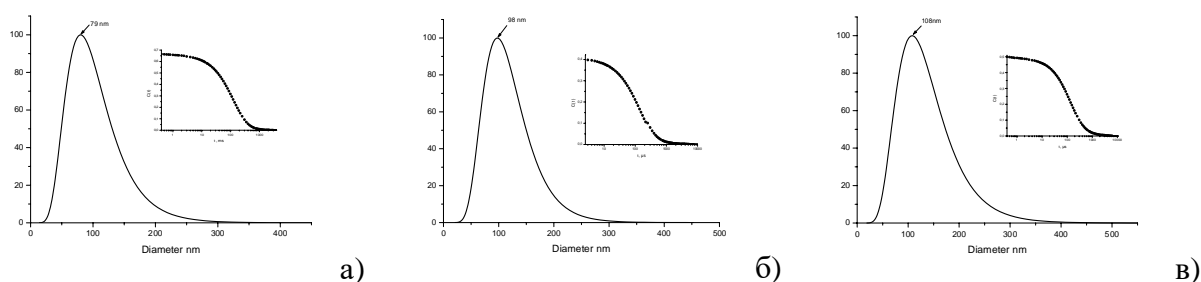


Рисунок 3. Гистограммы распределения наночастиц α - $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$ по размерам, измеренные на анализаторе частиц/белков Brookhaven 90Plus_Zeta. D - гидродинамический диаметр частиц. Синтез остановлен через 12 мин (а), 16 мин (б) и 28 мин (в). На вставках показаны соответствующие автокорреляционные функции.

Как следует из Рис. 3, средний размер (гидродинамический диаметр) нанокристаллов α - $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$ в органической оболочке составляет 79 нм, 98 нм и 108 нм при остановке реакции через 12, 16 и 28 минут соответственно. На Рис. 4 показана зависимость среднего диаметра D частиц от времени синтеза. Из сравнения Рис. 4 и Рис. 1 следует, что имеется четкая корреляция между размером синтезированных нанофосфоров и интенсивностью фотolumинесценции реакционной смеси. Этот факт имеет важное значение, поскольку позволяет останавливать реакцию в тот момент времени, когда размер частиц достигает целевого значения.

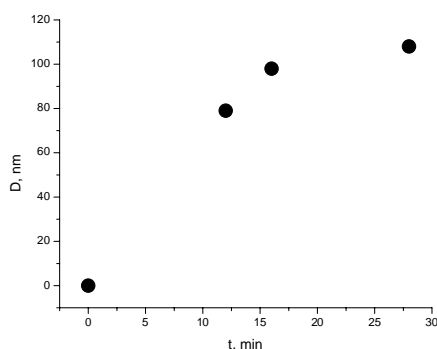


Рисунок 4. Средний размер (гидродинамический диаметр) D наночастиц α - $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, покрытых органической оболочкой, в зависимости от длительности синтеза. t – время от начала нагрева реакционной смеси до остановки реакции.

Как отмечено выше, синтез фторидных микро- и нанокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ осуществлялся в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена. Это приводит к тому, что получаемые в ходе синтеза частицы находятся, как правило, в органической

оболочке на основе олеиновой кислоты [16-18]. На Рис. 5 представлен спектр пропускания порошка нанофосфоров $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$ на подложке KBr. Полоса поглощения вблизи 3464 см^{-1} может быть связана с О-Н колебаниям сжатия. Сильные пики поглощения вблизи 2853 и 2924 см^{-1} связаны с симметричными и асимметричными колебаниями С-Н органической оболочки наночастиц из олеиновой кислоты. Дополнительно, линии вблизи 1556 и 1463 см^{-1} , обусловлены, по-видимому, асимметричными и симметричными колебаниями карбоксильных групп COO соответственно [3]. Таким образом, из анализа Рис. 5 можно сделать вывод, что наночастицы покрыты органической оболочкой на основе олеиновой кислоты.

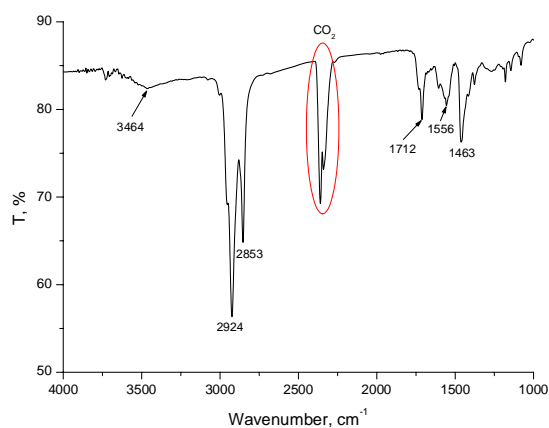


Рисунок 5. Спектр пропускания наночастиц $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$ на подложке KBr. Полосы и линии поглощения обусловлены органической оболочкой на основе олеиновой кислоты, покрывающей частицы.

Исследование микро- и нанокристаллов $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ с использованием широкопольной микроскопии УФ-диапазона

Для анализа фосфоров размером 300-1500 нм, покрытых органической оболочкой на основе олеиновой кислоты, применение метода УФ-оптической микроскопии имеет ряд преимуществ по сравнению с электронной микроскопией. Это связано с тем, что органическая оболочка частиц имеет небольшой контраст и плохо видна при облучении электронным лучом. В то же время, контраст оболочки сильно зависит от длины волны оптического излучения, что позволяет детально исследовать как саму частицу (например, при использовании иммерсионных объективов и светового излучения в диапазоне 340-750 нм), так и ее оболочку, применяя «сухие» объективы и свет с более короткими длинами волн, для которых органическая оболочка малопрозрачна.

Исследование микрочастиц проводилось на оптическом микроскопе Neophot-32 (Zeiss, Германия), модернизированном для работы в УФ-диапазоне длин волн от 340 нм.

Микроскоп был оснащен CCD камерой SCM2020-UV (EHD imaging GmbH, Германия), имеющей 2048 × 2048 пикселей размером 6,5 × 6,5 мкм каждый, и чувствительной в диапазоне 200-1100 нм. Освещение исследуемого объекта осуществлялось ртутной лампой ДРШ250-2 по Келеру. Образец для исследований готовился следующим образом. Капля гексана с растворенными в ней частицами фосфоров помещалась на кремниевую подложку и прогревалась при 100°C в течении 60 минут до полного испарения растворителя. На Рис. 6 представлены фотографии частиц β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$.

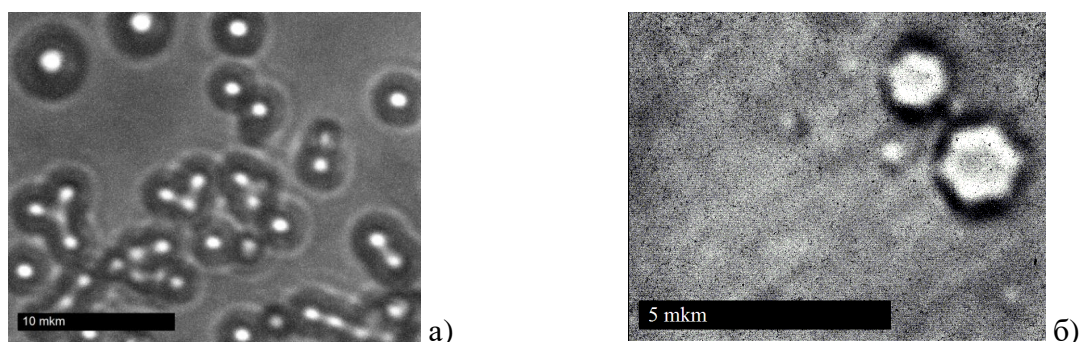


Рисунок 6. Фотографии частиц β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$ на кремниевой подложке, сделанные на оптическом микроскопе Neophot-32. (а) $\lambda = 355$ нм, «сухой» объектив 50x/0,90. Видна органическая оболочка частиц. (б) $\lambda = 405$ нм, иммерсионный объектив 100x/1,30. Диаметр большой гексагональной частицы равен 1,5 мкм, малого гексагона 1,1 мкм. Видимый диаметр частицы слева от большого гексагона составляет 0,3 мкм.

Как следует из Рис. 6а, диаметр органической оболочки частиц может превышать диаметр самой частицы в 4 и более раз, что приводит к различию в измеренных размерах частиц с использованием сканирующей электронной микроскопии и динамического светорассеяния. На Рис. 6б четко видна гексагональная форма двух частиц диаметром $d \approx 1,5$ и 1,1 мкм, что свидетельствует о том, что эти частицы находятся в гексагональной β -фазе. Из Рис. 6б также следует, что в результате синтеза помимо частиц размером порядка микрометра, образуются и более мелкие частицы, имеющие диаметр ≈ 300 нм (оценка сверху). Форма последних не определяется вследствие ограниченной разрешающей способности микроскопа Neophot-32 на длине волны 355 нм. Использование оптического микроскопа с иммерсионными объективами, обладающими большей числовой апертурой (например, $NA = 1,5$), и более короткой длиной волны $\lambda = 248$ нм позволит проводить анализ нанофосфоров с диаметром от ≈ 200 нм.

**Исследование размеров и формы фосфоров
методом конфокальной лазерной микроскопии**

Анализ размеров фосфоров, покрытых органической оболочкой на основе олеиновой кислоты, проводился также с использованием конфокального сканирующего лазерного микроскопа LEXT OLS3100 (Olympus, Япония) на длине волны 405 нм. Известно, что разрешение R конфокального микроскопа определяется соотношением

$$R \approx 0,44 \lambda / NA. \quad (2)$$

Сравнение формул (2) и (1) показывает, что разрешение конфокального микроскопа примерно в 1,39 раза лучше, чем разрешение широкопольного оптического микроскопа с той же длиной волны. Это обусловлено тем, что диаметр диска Эйри в конфокальном микроскопе несколько меньше, чем в широкопольном микроскопе. На Рис. 7 представлены фотографии наночастиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ на кремниевой подложке, полученные с использованием конфокального микроскопа LEXT OLS3100 с «сухим» объективом 100x/0,80 и объективом с водной иммерсией 100x/1.00. Видны как отдельные частицы с диаметром $d \approx 300$ нм в органической оболочке, так и агломераты частиц.

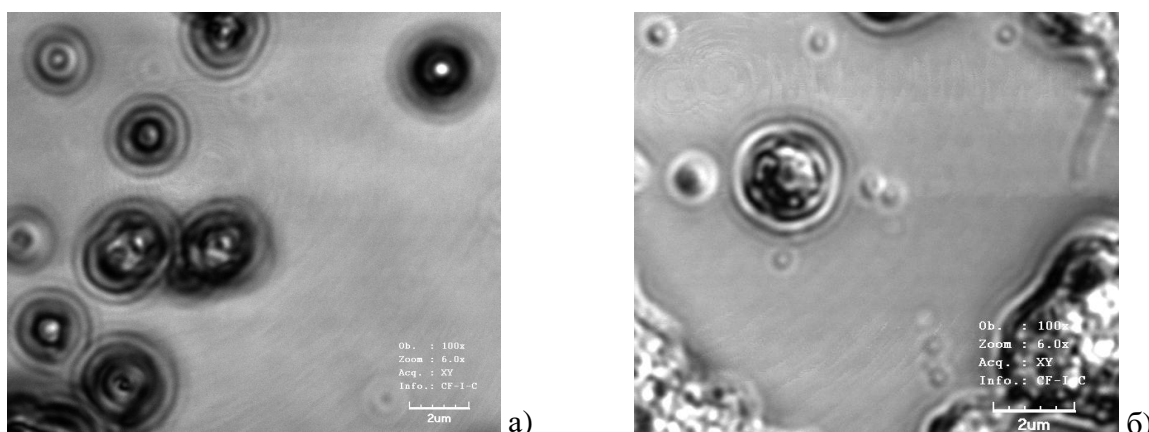


Рисунок 7. Фотографии фосфоров $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ на кремниевой подложке, полученные на конфокальном лазерном микроскопе LEXT OLS3100 ($\lambda = 405$ нм). (а) «Сухой» объективом 100x/0,80. Видны отдельные частицы диаметром $d \approx 300$ нм в органической оболочке. (б) Иммерсионный объектив 100x/1.00. Наблюдаются как отдельные наночастицы, так и их агломераты.

Исследование фотолюминесценции микро и нанокристаллов и их агломератов

Микро- и нанокристаллы $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$ обладают сложным спектром фотолюминесценции в апконверсии. На Рис. 8 представлена фотографии люминесцирующих микрочастиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb/Er}$ и их агломератов в видимом диапазоне спектра, полученные на оптическом микроскопе Neophot-32 с «сухим» объективом 50x/0,90. Система накачки

включала полупроводниковый лазер, излучающий на длине волны 980 нм, оснащенный волоконно-оптическим кабелем с коллиматором и объективом 20х, см вставку к Рис. 8.

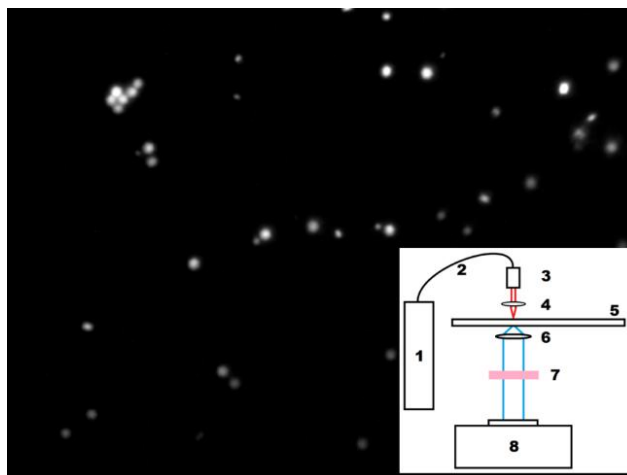


Рисунок 8. Фотография люминесцирующих частиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$ при накачке ИК-светом с длиной волны 980 нм. На вставке показана схема установки для исследования спектров ФЛ частиц и их агломератов в апконверсии. 1 - лазер накачки, 2 - волоконно-оптический кабель, 3 - коллиматор, 4 - объектив 20х, 5 - столик с образцом, 6 - объектив микроскопа Neophot-32, 7 - оптический фильтр, отсекающей излучение накачки, 8 - CCD камера.

Результаты и обсуждения

Исследован синтез микро- и нанокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb}/\text{Er}$ с кубической (альфа-) и гексагональной бета-фазой (микро- и нанофосфоров) методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в бескислородной среде в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена. Процесс формирования фосфоров контролировался по измерению интенсивности и спектра фотолюминесценции реакционной смеси в апконверсии при накачке лазерным излучением на длине волны 980 нм. Показано, что фотолюминесценция (ФЛ) исходной смеси отсутствует и начинает возрастать после завершения индукционного периода, что связано с зарождением и ростом фосфоров. Установлена четкая корреляция между размером нанокристаллов и интенсивностью ФЛ смеси. Это дает возможность останавливать реакцию в тот момент, когда размер частиц достигает целевого значения.

Методами УФ-оптической микроскопии высокого разрешения и конфокальной микроскопии охарактеризованы размеры, кристаллическая структура и форма синтезированных фосфоров. Показано, что с использованием широкопольной микроскопии на длине волн 355 нм и конфокальной микроскопии на длине волны 405 нм можно определять размеры и форму частиц с диаметром от 300 нм. Данные методы занимают промежуточное положение между оптической микроскопией видимого диапазона и

электронной микроскопией с точки зрения пространственного разрешения и полезны при анализе нанофосфоров, имеющих органическую оболочку на основе олеиновой кислоты.

Синтезированные нанофосфоры могут быть использованы для создания различных активных устройств интегральной оптики, в частности, апконверсионных волноводных лазеров и волноводных усилителей для телекоммуникационного С-диапазона длин волн 1530-1565 нм.

Заключение

Синтезированы фторидные кристаллические микро- и наночастицы $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Tm}$, $\text{NaYF}_4/\text{Yb/Er}$, находящиеся в кубической (альфа-) и гексагональной бета-фазе. Процесс роста кристаллов контролировался по изменению их спектров ФЛ в апконверсии непосредственно в процессе синтеза. Полученные частицы покрыты органической оболочкой на основе олеиновой кислоты. Показано, что с использованием широкопольной УФ-оптической микроскопии и конфокальной микроскопии можно определять размеры и форму наночастиц в диапазоне от 300 нм. Мы полагаем, что использование конфокального оптического микроскопа с объективами, обладающими большей числовой апертурой (например, с $\text{NA} = 1,5$) и переход к более короткой длине волны 248 нм позволит проводить анализ нанокристаллов с диаметром от 200 нм и менее.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части исследования фотолюминесцентных свойств фторидных нанокристаллов, легированных редкоземельными элементами и РФФИ (грант № 20-07-01038) в части синтеза нанофосфоров. Авторы выражают благодарность Г.В. Мишакову, Д.Н. Каримову, В.В. Гребеневу за помощь в проведении экспериментов. В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

1. Н.А. Ноеппе, Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3572-3582.
2. Д.Н. Каримов, П.А. Демина, А.В. Кошелев, В.В. Рочева, А.В. Соковиков, А.Н. Генералова, В.П. Зубов, Е.В. Хайдуков, М.В. Ковальчук, В.Я. Панченко, Апконвертирующие

кристаллические наноматериалы: синтез, фотолюминесцентные свойства и применение, Российские нанотехнологии, **2020**, 15(6), 699-724.

3. X. Zhai, J. Li, Sh. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin, Enhancement of 1.53 μm emission band in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ nanocrystals for polymer-based optical waveguide amplifiers, *Optical Materials Express*, **2013**, 3(2), 270-277.

4. Y. Wang, X. Guo, Sh. Liu, K. Zheng, G. Qin, W. Qin., Controllable synthesis of $\beta\text{-NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals and their application in polymer-based optical waveguide amplifiers, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2015**, 175, 125-128.

5. В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, С.И. Молчанова, М.М. Назаров, А.В. Нечаев, К.В. Хайдуков, Оптический усилитель для С-диапазона длин волн на основе полимерного волновода с внедренными нанофосфорами, легированными редкоземельными элементами, Сборник трудов IV Международной научной конференции «Проблемы взаимодействия излучения с веществом», Гомель, **2016**, 2, 127-132.

6. Q. Zhan, H. Liu, B. Wang, Q. Wu, R. Pu, C. Zhou, B. Huang, X. Peng, H. Agren, S. He, Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles, *Nat. Commun.*, **2017**, 8, 1058.

7. P. Bazylewski, S. Ezugwu, G. Fanchini, A Review of Three-Dimensional Scanning Near-Field Optical Microscopy (3D-SNOM) and Its Applications in Nanoscale Light Management, *Appl. Sci.*, **2017**, 7, 973.

8. Г.С. Ландсберг, Оптика, Москва, «Наука», **1976**, 928 с.

9. <https://www.olympus-global.com/news/2019/nr01286.html>.

10. <https://www.leica-microsystems.com/products/light-microscopes/p/leica-dm12000-m/>.

11. W. Vollrath, Ultra-high-resolution DUV Microscope Optics for Semiconductor Applications, *Proc. of SPIE*, **2005**, 5865, 58650E.

12. T. Sure, T. Bauer, J. Heil, J. Wesner, DUV-Microscope objectives: technology driver that forces the production to switch from the micrometer scale to the nanometer scale, *Proc. of SPIE*, **2005**, 5965, 59651H.

13. U. Huebner, W. Morgenroth, R. Boucher, M. Meyer, W. Mirande, E. Buhr, G. Ehret, G. Dai, T. Dziomba, R. Hild, T. Fries, A nanoscale linewidth/pitch standard for high-resolution optical microscopy and other microscopic techniques, *Measurement Science and Technology*, **2007**, 18(2), 422-429.

14. https://www.olympus-ims.com/ru/microscope/u_uv248/.

15. G. Ehret, F. Pilarski, D. Bergmann, B. Bodermann, E. Buhr, A new high-aperture 193 nm microscope for the traceable dimensional characterization of micro- and nanostructures, *Measurement Science and Technology*, **2009**, 20(8), 1-10.
16. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Si R., Yan Z.-G., Sun L.-D., You L.-P., Yan Ch.-H, High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals, Controlled Synthesis and Optical Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(19), 6426-6436.
17. S. Alyatkin, I. Asharchuk, K. Khaydukov, A. Nechaev, O. Lebedev, Y. Vainer, V. Semchishen, E. Khaydukov, The influence of energy migration on luminescence kinetics parameters in upconversion nanoparticles, *Nanotechnology*, **2017**, 28, 035401.
18. В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, Е.Н. Глазунова, И.О. Горячук, А.В. Любешкин, Синтез фторидных нанокристаллов β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ при высоком давлении, *Fluorine Notes*, **2021**. 1(134), 1-2.