

УДК 547.97:535.8+541.147

## СИНТЕЗ ФТОРИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ С *IN SITU* КОНТРОЛЕМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В АП- И ДАУНКОНВЕРСИИ

В.И. Соколов, Е.Н. Глазунова, 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 микрокристаллы  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , находящиеся в гексагональной *b*-фазе. Переход *a*-наночастиц в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена в *b*-фазу контролировался непосредственно в процессе синтеза по изменению спектров фотолюминесценции ионов  $\text{Er}^{+3}$  в ап- и даунконверсии при накачке лазерным излучением с длиной волны 980 нм. Полученные кристаллы, внедренные в полимерную матрицу, могут быть использованы для создания компактных волноводных усилителей света и лазеров, работающих в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм.

**Ключевые слова:** фторидные микрокристаллы, редкоземельные элементы, фотолюминесценция, ап- и даунконверсия.

### Введение

Фторидные нано- и микрокристаллы  $\text{NaYF}_4$ ,  $\text{NaLuF}_4$  и др., легированные редкоземельными элементами Yb, Er, Tm, Ce [1-4], находят широкое применение как в биомедицине (см. [5, 6] и ссылки в этих работах), так и в технике, например, для создания трехмерных дисплеев [7], высокоэффективных солнечных элементов [8], апконвертирующих лазеров видимого диапазона [9] и компактных волноводных усилителей света [10-13]. Фторидные кристаллы  $\text{NaYF}_4$  могут существовать в виде кубической кристаллической решетки (т.н. *a*-фаза), либо в виде гексагональной решетки (*b*-фаза). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) редкоземельных ионов, находящихся в кристалле  $\text{NaYF}_4$ , существенно различаются в случае кубической или гексагональной фазы [1-5, 14]. Так, эффективность апконверсии (преобразование ИК излучения накачки в излучение видимого диапазона) в кристаллах  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  более чем на порядок превышает таковую в нанокристаллах  $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  [2]. С другой стороны, увеличение ФЛ кристаллов  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , легированных эрбием, в даун-конверсии (в «телекоммуникационном»

диапазоне длин волн вблизи 1550 нм) важно для создания волноводных усилителей и одночастотных лазеров с распределенной обратной связью, работающих в этом диапазоне. Такие устройства представляют собой одномодовый волновод, изготовленный из полимерного материала с внедренными в него нано- или микрокристаллами  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ . В силу этого, важное значение имеет разработка надежных методов синтеза таких кристаллов, обладающих высоким коэффициентом даун-конверсии в ближней ИК области спектра.

В настоящей статье сообщается о синтезе фторидных микрокристаллов  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена при контроле *in situ* их спектров ФЛ, возбуждаемых лазерным излучением с длиной волны 980 нм, как в ап-, так и в даунконверсии. В предыдущих работах синтез кристаллов контролировался только по измерению их спектров ФЛ в видимом диапазоне длин волн [15]. Синтез микрочастиц  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  при одновременном контроле их фотолюминесценции в ап- и даунконверсии нами выполнен впервые. Такой контроль позволяет оптимизировать время синтеза с целью получения максимального квантового выхода ФЛ частиц в телекоммуникационной области спектра вблизи 1550 нм.

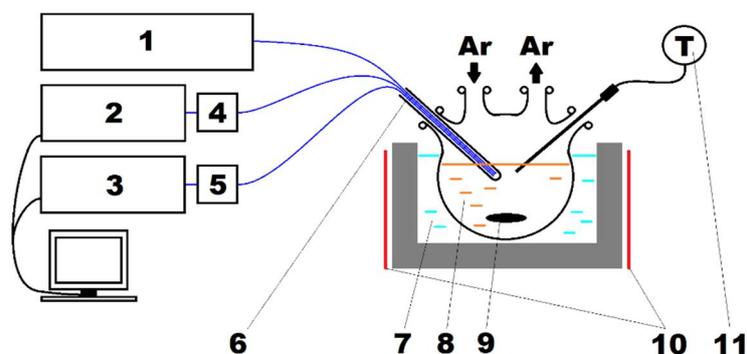
### 1. Экспериментальный раздел. Синтез фторидных микрокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$

Для получения фторидных микрокристаллов  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  использовались коммерческие реактивы: оксиды иттрия, иттербия, 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%<sub>об</sub>.

Перед экспериментом приготовили смесь трифторацетатов (ТФА) Na, Y, Yb и Er с соотношением элементов (Na:Y:Yb:Er = 1,60:0,78:0,20:0,02) путём растворения навески соответствующих оксидов и соды в разбавленной трифторуксусной кислоте при кипении. Синтез кристаллов осуществлялся при атмосферном давлении методом термического разложения ТФА в бескислородной среде в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена [1, 2, 15]. Для этого 1,3 г смеси трифторацетатов поместили в четырехгорлую колбу объёмом 100 мл, снабжённую термометром, системой подачи аргона и вакуумным краном, прибавили 20 мл олеиновой кислоты и 20 мл 1-октадецена. Колбу при активном перемешивании на магнитной мешалке подключили к вакуумному насосу и подняли температуру реакционной смеси до 110°C, погрузив колбу в сплав Розе, с целью удаления из суспензии молекул растворенного кислорода и воды. Давление в системе постепенно уменьшали до 7 мбар, следя за тем, чтобы

не было бурного вспенивания. После того, как вспенивание прекращалось, раствор выдерживали под вакуумом 60 мин. Затем колбу заполнили аргоном.

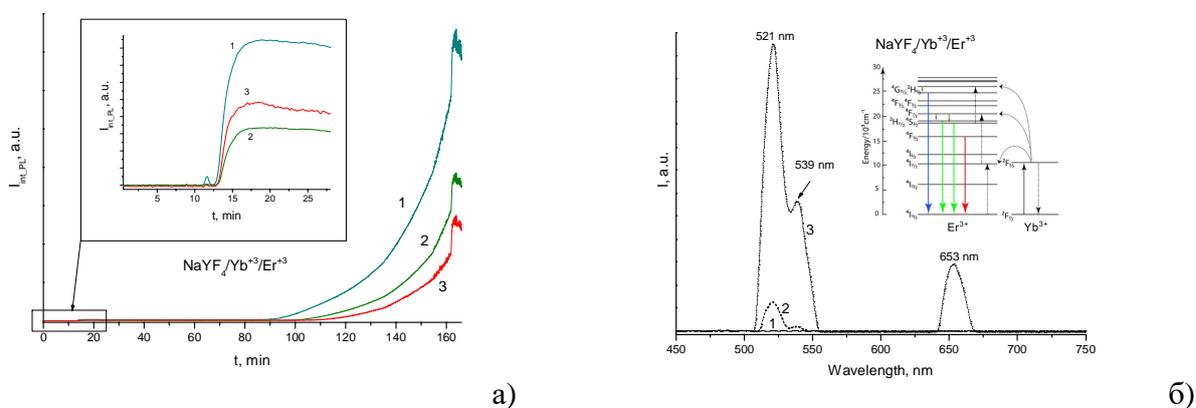
Продолжая продувку аргоном, температуру сплава Розе повышали до 340°C со скоростью 15 град/мин. При достижении температуры реакционной смеси 240-250°C трифторацетаты начинали разлагаться [1, 2], что приводило к образованию зародышей и началу роста кристаллов. Реакцию проводили при температуре смеси 320°C в течение 165 минут, контролируя процесс роста кристаллов по изменению интегральной интенсивности  $I_{\text{int\_PL}}$  и спектров ФЛ  $I_{\text{PL}}$  как в апконверсии (в спектральном диапазоне 450-750 нм), так и в даунконверсии (1250-1680 нм). Фотолюминесценция частиц в растворе возбуждалась с помощью оптоволоконного зонда под действием излучения диодного лазера с длиной волны 980 нм. Зонд содержал волокно накачки и два приемных волокна, которые захватывали сигнал ФЛ от частиц в колбе и направляли его на фотоприемные устройства. Для регистрации ФЛ в видимой области спектра использовался миниспектрометр FSD-8 (400-800 нм, НТЦ Волоконно-Оптических Устройств, Россия), а в ближнем ИК диапазоне - InGaAs миниспектрометр АТР8000 (900-1680 нм, Optosky, Китай). Схема установки для контроля ФЛ частиц в ап- и даунконверсии представлена на Рис. 1.



**Рисунок 1.** Схема установки для наблюдения ФЛ частиц  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  в процессе их синтеза. 1 - лазер возбуждения ФЛ с длиной волны 980 нм; 2, 3 - ВИД и ИК миниспектрометры соответственно; 4, 5 - интерференционные фильтры, отсекающие излучение возбуждения; 6 - оптоволоконный зонд; 7 - баня со сплавом Розе; 8 - реакционная смесь в четырехгорлой колбе; 9 - магнит для перемешивания смеси; 10 - нагреватель; 11 - термометр.

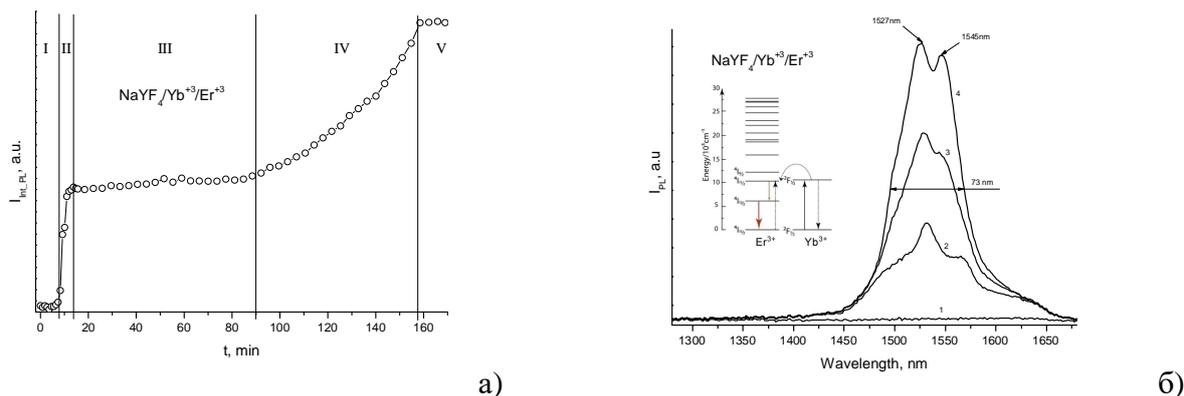
На Рис. 2 представлены зависимости интегральной интенсивности ФЛ  $I_{\text{int\_PL}}$  кристаллов  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  от времени синтеза  $t$  и их спектры ФЛ  $I_{\text{PL}}$  в апконверсии вблизи 521, 539 и 653 нм в различные моменты времени. Характерные пики ФЛ на Рис. 2б обусловлены энергетической структурой редкоземельных ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{NaYF}_4$ , конкретно переходами  ${}^2\text{H}_{11/2} \text{ @ } {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{S}_{3/2} \text{ @ } {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2} \text{ @ } {}^4\text{I}_{15/2}$ , см. вставку на Рис. 2б [14]. Как видно из

Рис. 2а, изменение интегральной интенсивности всех трех полос ФЛ в апконверсии происходит в две стадии. Первый рост ФЛ начинается примерно с десятой минуты и к пятнадцатой минуте интенсивность ФЛ достигает стационарного значения, которое не изменяется примерно до девяностой минуты. Начиная с этого момента интенсивность ФЛ в апконверсии снова начинает возрастать, достигает максимального значения к сто шестидесятой минуте и в дальнейшем не изменяется. Мы полагаем, что эти два этапа связаны с образованием частиц  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в а- и б-фазе соответственно. Более детальное рассмотрение этого процесса будет выполнено в наших дальнейших исследованиях.



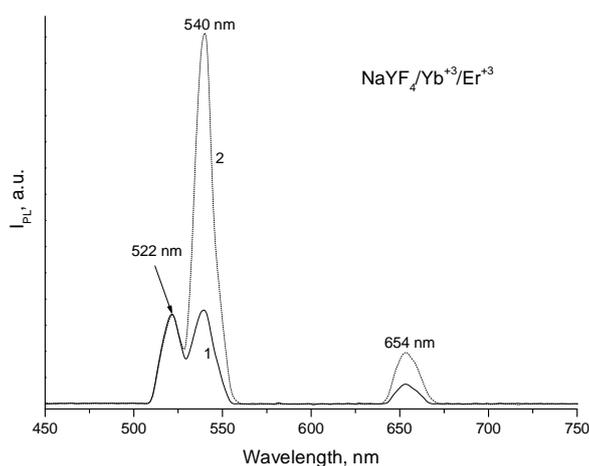
**Рисунок 2.** (а) Зависимости интегральной интенсивности ФЛ  $I_{\text{Int\_PL}}$  кристаллов  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в апконверсии (в диапазонах длин волн  $521 \pm 12$  (1),  $539 \pm 12$  (2) и  $653 \pm 30$  нм (3)) от времени  $t$  в процессе синтеза. (б) Спектры ФЛ  $I_{\text{PL}}$  частиц через 3 (1), 85 (2) и 125 мин (3) после начала синтеза. На вставке приведена упрощенная система энергетических уровней иттербия и эрбия. Жирными стрелками, направленными вниз, показаны излучательные переходы в апконверсии.

На Рис. 3а представлена зависимость интегральной интенсивности ФЛ  $I_{\text{Int\_PL}}$  частиц  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в даунконверсии от времени синтеза  $t$ . Эту зависимость можно условно разделить на пять этапов. На первом этапе, в течение первых восьми минут после начала процесса, ФЛ в даун-конверсии отсутствует. Начиная с восьмой минуты интенсивность ФЛ резко возрастает (этап II), что связано с началом образования частиц. К пятнадцатой минуте интенсивность ФЛ выходит на стационарное значение и далее не меняется до примерно девяностой минуты (этап III). Начиная с этого момента снова наблюдается рост интенсивности ФЛ в даун-конверсии (этап IV), которая к сто шестидесятой минуте выходит на стационарное значение и далее не изменяется. На Рис. 3б приведены спектры ФЛ частиц  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в различные моменты времени  $t$ . Характерный двойной пик ФЛ шириной 73 нм с центрами вблизи 1527 и 1545 нм (Рис. 3б) обусловлен переходом  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$  [14].



**Рисунок 3.** (а) Зависимость интегральной интенсивности ФЛ  $I_{int\_PL}$  кристаллов  $NaYF_4/Yb^{+3}/Er^{+3}$  в даунконверсии (в диапазоне длин волн  $1530 \pm 150$  нм) от времени  $t$  в процессе синтеза. (б) Спектры ФЛ  $I_{PL}$  частиц через 7 (1), 15 (2), 136 (3) и 159 мин (4) после начала синтеза частиц. На вставке приведена упрощенная система энергетических уровней иттербия и эрбия. Жирной стрелкой, направленной вниз, показан излучательный переход в даунконверсии.

После завершения реакции синтеза колбу с реакционной смесью извлекали из сплава Розе и охлаждали до комнатной температуры. При этом интенсивность ФЛ как в ап-, так и в даунконверсии возрастала. Отметим, что уменьшение температуры кристаллов  $NaYF_4/Yb^{+3}/Er^{+3}$  сопровождалось изменением соотношения интенсивностей линий ФЛ с центрами вблизи 521 и 540 нм, см. Рис. 4.



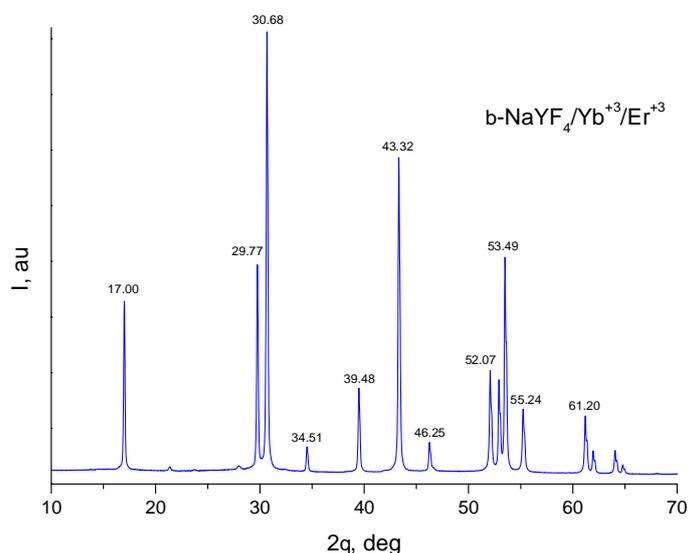
**Рисунок 4.** Вид спектров ФЛ кристаллов  $NaYF_4/Yb^{+3}/Er^{+3}$  после окончания синтеза при температуре реакционной смеси  $155^{\circ}C$  (1) и  $30^{\circ}C$  (2).

После остывания до комнатной температуры раствор разлили по пластиковым флаконам объемом 50 мл порциями по 20 мл и разбавили до 50 мл изопропанолом. Осадок центрифугировали 20 мин при 7000 об/мин, после чего раствор декантировали. Добавили по

10 мл гексана, после растворения все фракции собрали в один флакон, разбавили изопропанолом до 50 мл и центрифугировали снова. Процесс отмывки и центрифугирования повторяли несколько раз.

## 2. Исследование кристаллической структуры и размеров частиц

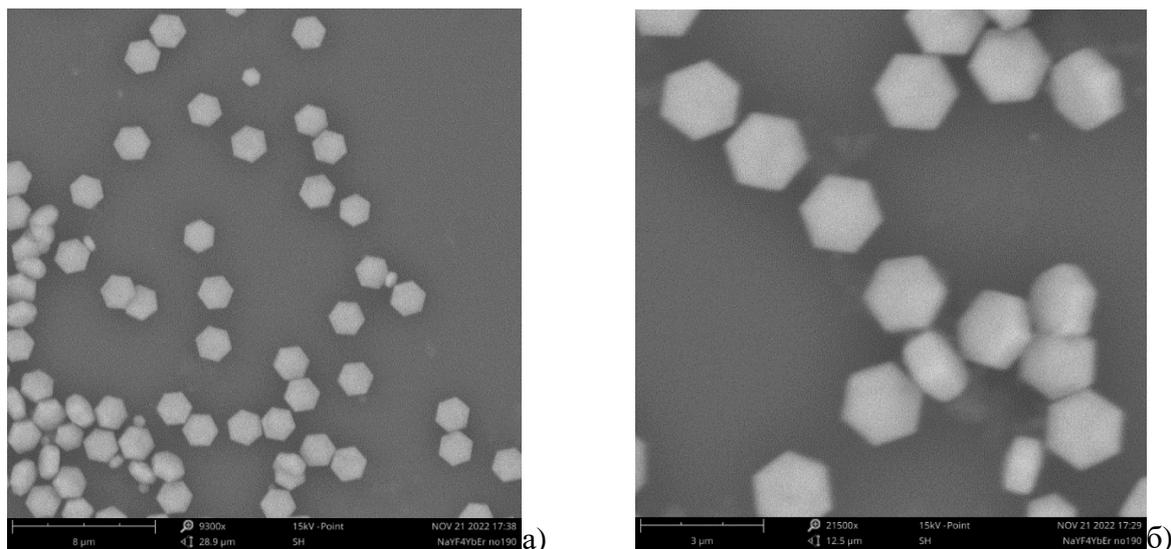
Структурная диагностика синтезированных кристаллов проводилась на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов падения  $2\theta = 10-70$  град. Дифрактограмма порошка  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  представлена на Рис. 5. Из анализа дифрактограммы следует, что полученные частицы находятся, в основном, в **b**-фазе.



**Рисунок 5.** Дифрактограмма порошка частиц  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600.  $\theta$  - угол падения рентгеновского луча на образец.

## 3. Измерение размеров частиц $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$

Измерение среднего диаметра  $\langle D \rangle$  синтезированных частиц  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  было проведено методами электронной и УФ оптической микроскопии. На Рис. 6 приведены фотографии частиц, полученные на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific). Видно, что частицы имеют гексагональную форму, что соответствует кристаллической **b**-фазе. Средний диаметр кристаллов  $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , как это следует из Рис. 6, лежит в пределах 1-2 мкм.

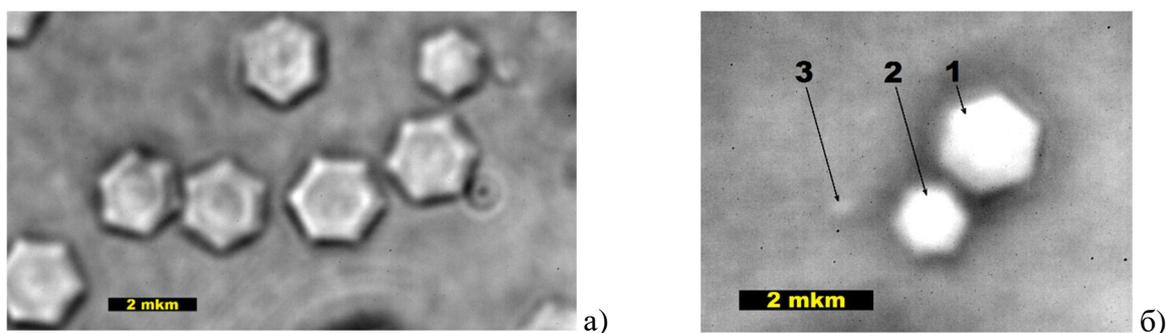


**Рисунок 6.** Фотографии микрокристаллов  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , полученные на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX при увеличении 9300x (а) и 21500x (б).

Форма и размеры частиц диаметром порядка одного микрона могут быть также определены методом оптической УФ микроскопии. Действительно, разрешение  $R$  оптического микроскопа определяется формулой

$$R = 0,61\lambda / \text{ЧА}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  - длина волны света, формирующего изображение частиц, ЧА – числовая апертура объектива. При использовании иммерсионного оптического объектива с ЧА = 1.40 разрешение на длине волны  $\lambda = 405$  нм составляет, согласно выражению (1),  $R = 0.176$  мкм, что в 6-11 раз меньше среднего диаметра частиц  $\langle D \rangle = 1\text{-}2$  мкм, см. Рис. 6. На Рис. 7 приведены оптические фотографии синтезированных микрочастиц  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , полученные на микроскопе Neophot-32, оснащенный объективом 100x/1,40 и цифровой УФ камерой SCM2020-UV-TR (EHD imaging GmbH, 2048 × 2048 пикселей, размер пикселя 6,5 × 6,5 мкм). Как следует из анализа Рис. 7а, частицы имеют гексагональную форму и диаметр 1 – 2 мкм, что соответствует результатам, полученным на электронном микроскопе Phenom ProX.



*Рисунок 7. Фотографии фторидных кристаллов  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , полученные на оптическом микроскопе Neophot-32 на длине волны 405 нм с иммерсионным объективом 100x/1,40.*

Отметим, что на Рис. 7б наблюдаются и более мелкие частицы. Так, кристалл №1 имеет диаметр 1,35 мкм, а кристалл №2 – 0,95 мкм. Хорошо различима гексагональная форма данных кристаллов. Еще более мелкая частица №3 на Рис. 7б имеет диаметр  $\approx 0,2$  мкм. Форму этой частицы при использовании длины волны 405 нм и объектива 100x/1.40 различить не удастся.

#### 4. Результаты и обсуждения

Синтез фторидных нано- и микрокристаллов  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ , etc. с наперед заданной кристаллической структурой и заданным диаметром имеет важное значение для медицины и техники. Мы впервые провели синтез микрокристаллов  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  при одновременном контроле их ФЛ как в ап-, так и в даунконверсии. Такой контроль дает возможность более точно определить момент времени, в который следует останавливать синтез, чтобы получить кристаллы с оптимальной интенсивностью ФЛ в нужном спектральном диапазоне. Установлено, что синтез микрокристаллов проходит в две стадии. На первом этапе, который длится 7-8 минут, ФЛ отсутствует. Затем интенсивность ФЛ резко возрастает (этап II) и выходит на стационарное значение, которое не изменяется в течение 70-80 минут (этап III). После этого наблюдается второй рост интенсивности ФЛ (этап IV) и выход на стационарное значение (этап V). Рост интенсивности ФЛ в две стадии может быть обусловлен образованием частиц  $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  в а- и б-фазе соответственно.

Синтезированные микрокристаллы могут быть использованы для создания различных активных устройств интегральной оптики, например, волноводных усилителей и лазеров, работающих в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм. Такие устройства представляют собой одномодовый полимерный волновод с диаметром световедущей жилы 6-8 мкм, в которую внедрены частицы  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ . Для этого размер частиц должен быть в 4-8 раз меньше диаметра жилы. Микрокристаллы со средним диаметром  $\langle D \rangle = 1\text{-}2$  мкм удовлетворяют этому требованию.

Рассмотрим вопрос о том, каков минимальный размер кристалла, форма которого может быть разрешена с помощью оптической микроскопии. Из формулы (1) следует, что разрешение объектива  $R$  улучшается при увеличении его числовой апертуры и уменьшении длины волны  $l$  освещающего излучения. Полагая  $l = 248$  нм (интенсивная линия ртутно-ксеновой лампы) и  $\text{ЧА} = 1,50$  (такую числовую апертуру имеют новейшие объективы 100x/1,50 производства фирмы Olympus), из выражения (1) находим  $R = 0,101$  мкм, что в 1,74 раза

меньше, чем  $R = 0,176$  мкм для использованного нами объектива. Поскольку с иммерсионным объективом 100x/1,40 удастся различить гексагональную форму частиц с диаметром 0,95 мкм и зарегистрировать наличие частиц с диаметром 0,2 мкм (см. Рис. 7б, в), можно предположить, что с объективом 100x/1,50 удастся разрешить форму частиц с диаметром  $\gg 0,5$  мкм и установить наличие частиц размером  $\gg 0,1$  мкм.

### Заключение

Впервые проведен синтез микрокристаллов  $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$  с контролем их фотolumинесценции одновременно в ап- и даунконверсии. Синтез частиц происходит в несколько этапов и сопровождается увеличением интенсивности их ФЛ, возбуждаемой лазерным излучением с длиной волны 980 нм, в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра. Полученные микрокристаллы перспективны для создания волноводных усилителей и лазеров, работающих в телекоммуникационном С-диапазоне длин волн 1530-1565 нм.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части синтеза фторидных кристаллов, легированных редкоземельными элементами, и РФФИ (грант № 20-07-01038) в части исследования их фотolumинесцентных свойств в ап- и даунконверсии. В работе использовалось оборудование центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

### Литература

1. H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, Ch.-H. Yan, High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128(19), 6426.
2. H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 13730.
3. X. Ye, J.E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D.T.N. Chen, A.G. Yodh, C.B. Murray, Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107(52), 22430.

4. X. Liu, X. Zhang, G. Tian, W. Yin, L. Yan, L. Ruan, Z. Yang, D. Xiao, Z. Gu, A simple and efficient synthetic route for preparation of NaYF<sub>4</sub> upconversion nanoparticles by thermodecomposition of rare-earth oleates, *CrystEngComm.*, **2014**, 16, 5650.
5. 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.
6. E.L. Guryev, N.O. Volodina, N.Y. Shilyagina, S.V. Gudkov, I.V. Balalaeva, A.V. Volovetskiy, A.V. Lyubeshkin, A.V. Sen, Ermilov S.A., V.A. Vodeneev, R.V. Petrov, A.V. Zvyagin, Z.I. Alferov, S.M. Deyev, Radioactive (<sup>90</sup>Y) upconversion nanoparticles conjugated with recombinant targeted toxin for synergistic nanotheranostics of cancer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2018**, 115(39), 9690.
7. A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, Review of the properties of up-conversion phosphors for new emissive displays, *Journal of display technology*, **2006**, 2(1), 68.
8. H.A. Hoeppe, Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3572.
9. H. Zhu, X. Chen, L.M. Jin, Q.J. Wang, F. Wang, S.F. Yu, Amplified spontaneous emission and lasing from lanthanide-doped up-conversion nanocrystals, *ACSNano*, **2013**, 7(12), 11420.
10. 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 NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup>,Ce<sup>3+</sup> nanocrystals for polymer-based optical waveguide amplifiers, *Optical Materials Express*, 2013, 3(2), 270.
11. Y. Wang, X. Guo, Sh. Liu, K. Zheng, G. Qin, W. Qin, Controllable synthesis of b-NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup> nanocrystals and their application in polymer-based optical waveguide amplifiers, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2015**, 175, 125.
12. G.F.R. Chen, X. Zhao, Y. Sun, Ch. He, M.Ch. Tan, D.T.H. Tan, Low loss nanostructured polymers for chip-scale waveguide amplifiers, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 3366.
13. X. Liu, M. Zhang, G. Hu, Gain Enhancement of the Optical Waveguide Amplifier Based on NaYF<sub>4</sub>/NaLuF<sub>4</sub>: Yb, Er NPs-PMMA Integrated with a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Slot, *Nanomaterials*, **2022**, 12, 2937.
14. Н.В. Знаменский, Ю.В. Малюкин, Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах, Москва. Физматлит, **2008**.
15. В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, Е.Н. Глазунова, И.О. Горячук, А.В. Любешкин. Синтез фторидных нанокристаллов β-NaYF<sub>4</sub>/Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> при высоком давлении, *Fluorine Notes*, **2021**, 1(134), 1-2.