

УДК 547.221+535.37

СИНТЕЗ ФТОРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.И. Соколов^{1,2}, И.М. Ашарчук¹, Е.Н. Глазунова¹,
И.О. Горячук¹, А.В. Любешкин¹

¹Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук,
119333, Ленинский проспект, д. 59, г. Москва, Россия
visokol@rambler.ru.

²Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных
исследований Российской академии наук,
117218, Нахимовский проспект, д. 36, корп. 1, г. Москва, Россия

Аннотация: Синтезированы фторидные нанокристаллы $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$, находящиеся в чистой кубической (альфа-) и чистой гексагональной (бета-) фазе. Переход α -наночастиц в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена в β -фазу происходит при температуре 380°C и давлении 10 атм. Этот переход контролируется по изменению спектра фотолюминесценции редкоземельных элементов Yb, Er при накачке лазерным излучением с длиной волны 980 нм непосредственно в процессе синтеза (*in situ*). Полученные нанокристаллы, внедренные в полимерную матрицу, могут использоваться для создания компактных волноводных усилителей света в оптических шинах передачи данных на оптоэлектронных печатных платах.

Ключевые слова: наноразмерные фторидные кристаллы, редкоземельные элементы, фотолюминесценция, синтез при высоком давлении.

Введение

В настоящее время фторидные нанокристаллы NaYF_4 , 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 нанокристаллы (нанофосфоры) могут существовать в виде кубической кристаллической решетки (т.н. α -фаза), либо в виде гексагональной решетки (β -фаза).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) редкоземельных ионов, находящихся в нанокристалле NaYF_4 , существенно различаются в случае кубической или гексагональной фазы [1 – 5, 14]. Так, эффективность апконверсии (преобразования ИК излучения накачки в зеленое и красное излучение видимого диапазона) в нанокристаллах $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ более чем на порядок превышает таковую в нанокристаллах $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ [2]. В силу этого, важное значение имеет разработка надежных методов синтеза нанофосфоров с наперед заданной кристаллической структурой.

В настоящей статье сообщается о преобразовании фторидных нанокристаллов $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в нанокристаллы $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена при давлении $\gg 10$ атм. и температуре $\gg 380$ °С. Для наблюдения за формированием нанофосфоров в b- фазе *in situ* использовался контроль интенсивности и спектра их фотолюминесценции непосредственно в процессе синтеза в химическом реакторе. Полученные наночастицы $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ имеют размеры 1 - 2 мкм и обладают высокой ФЛ в апконверсии (в спектральном диапазоне 475 – 725 нм) при накачке лазерным излучением с длиной волны 980 нм.

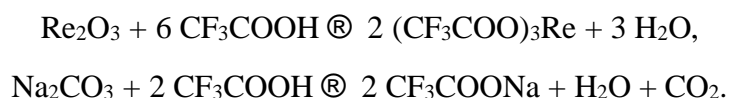
Экспериментальный раздел. Синтез фторидных нанокристаллов $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ и $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$

Для получения фторидных нанокристаллов состава $\text{NaY}_{0.78}\text{F}_4/\text{Yb}_{0.2}/\text{Er}_{0.02}$ с кубической (a- форма) и гексагональной кристаллической решеткой (b- форма) 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%_{об}. Синтез нанофосфоров осуществлялся методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в бескислородной среде в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена [1, 2].

Приготовление трифторацетатов

Стехиометрическую смесь оксидов иттрия 176.3 мг (0.78 ммоль), иттербия 78.8 мг (0.2 ммоль), эрбия 7.6 мг (0.02 ммоль) и карбоната натрия 106.0 мг (1 ммоль) растворяли в 15 мл 50%_{об}. трифторуксусной кислоты. Реакционную массу перемешивали при температуре 72°C в течение 60 мин. Полученный прозрачный раствор упаривали на ротационном испарителе при 100°C и остаточном давлении 10 торр до получения сыпучего белого порошка и его

полного высыхания в течении 2 часов. Схема получения трифторацетатов иттрия, иттербия, эрбия и натрия приведена на Рис. 1.



*Рисунок 1. Схема получения трифторацетатов иттрия, иттербия, эрбия и натрия.
Re = Y, Yb, Er.*

Синтез нанофосфоров $\alpha\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в кубической альфа-фазе

Полученную смесь трифторацетатов переносили в четырехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную термометром, системой подачи аргона и вакуумным краном, прибавляли 30 мл олеиновой кислоты и 30 мл 1-октадецена. Колбу при активном перемешивании на магнитной мешалке подключили к вакуумному насосу и подняли температуру реакционной массы до 100°C, погрузив колбу в сплав Розе, с целью удаления из суспензии молекул растворенного кислорода и воды. Давление в системе постепенно уменьшали до 3 – 6 мбар, следя за тем, чтобы не было бурного вспенивания. После того, как вспенивание прекращалось, раствор выдерживали под вакуумом 30 мин. Затем колбу продували аргоном в течение 20 мин.

Продолжая продувку аргоном, температуру сплава Розе повышали до 280°C со скоростью 20 град/мин. При достижении температуры » 240 - 250°C трифторацетаты начинали разлагаться [1, 2], что проявлялось в виде выделения из колбы белого дыма, а сам раствор мутнел в связи с образованием зародышей и ростом нанокристаллов. Возможная схема разложения трифторацетатов приведена на Рис. 2.

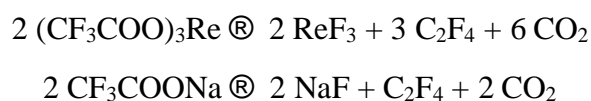


Рисунок 2. Возможная схема разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия с последующим формированием нанофосфоров $\alpha\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$. Re = Y, Yb, Er.

Раствор перемешивали при 280°C в течение 135 минут, контролируя процесс образования фторидных нанокристаллов по изменению интегральной интенсивности $I_{\text{int_PL}}$ и спектра I_{PL} ФЛ в апконверсии в спектральном диапазоне 350 – 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). На Рис. 3а представлены зависимости $I_{\text{int_PL}}$ от времени синтеза t в спектральных полосах фотолюминесценции 521 ± 10 , 540 ± 12 и 653 ± 12 нм, а на Рис. 3б даны спектры ФЛ I_{PL} через различные промежутки времени после достижения раствором температуры 280°C . Характерные пики ФЛ в апконверсии на длинах волн 521, 540 и 652 нм (Рис. 3б) обусловлены энергетической структурой редкоземельных ионов Er^{3+} в кристалле 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. Рис. 3в [14].

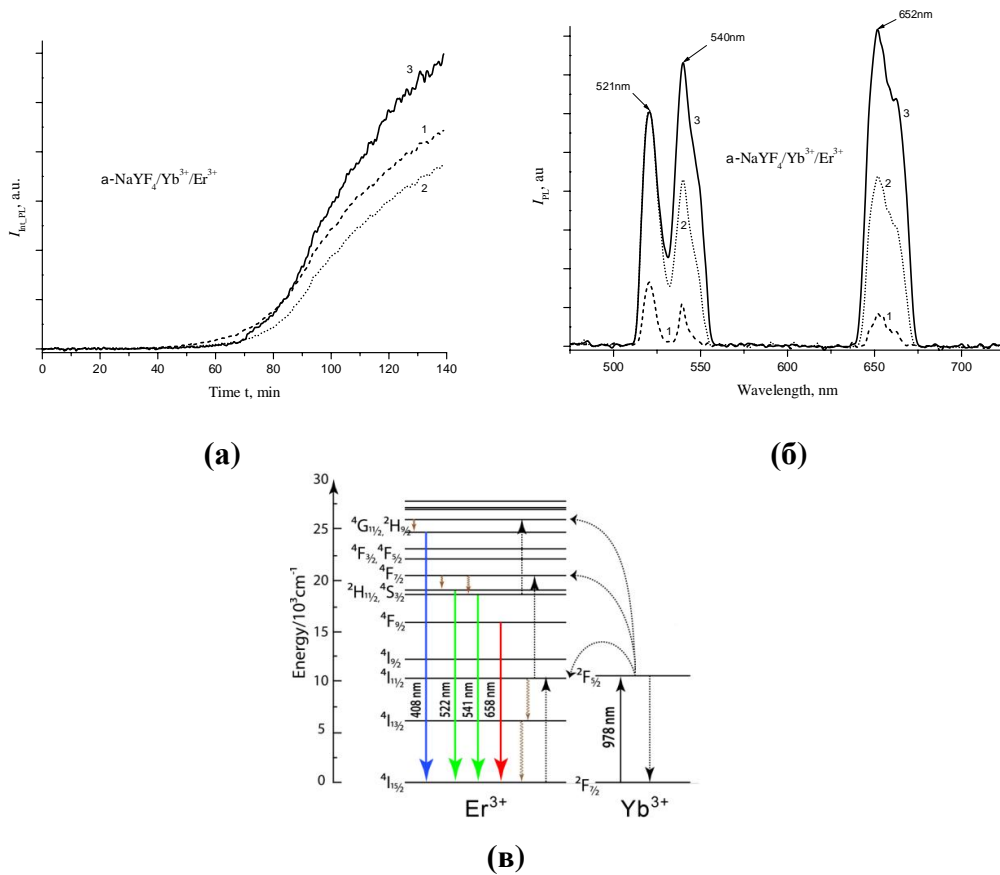


Рисунок 3. (а) Зависимости интегральной интенсивности ФЛ $I_{\text{int_PL}}$ наночастиц $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ от времени t в диапазонах длин волн 521 ± 10 , 540 ± 12 и 652 ± 12 нм в процессе синтеза при 280°C ; (б) спектр ФЛ наночастиц I_{PL} через 60 (1), 100 (2), 135 мин (3) после достижения температуры 280°C ; (в) упрощенная система энергетических уровней иттербия и эрбия. Стрелками показаны излучательные переходы.

Как видно из Рис. 3а, интенсивность фотолюминесценции в апконверсии начинает резко возрастать после завершения индукционного периода, который при температуре синтеза 280°C длится около 50 минут. К 135 минуте скорость роста ФЛ уменьшается, интенсивность фотолюминесценции достигает максимального значения и в дальнейшем не изменяется.

В результате синтеза в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена образовывались наночастицы α - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ со средним размером 72 нм, что подтверждено измерениями на рентгеновском дифрактометре, см. ниже. После формирования нанофосфоров в альфа-фазе, полученный раствор использовали для синтеза бета-нанофосфоров.

Синтез нанофосфоров β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в гексагональной бета-фазе

Следует отметить, что β -фаза наночастиц $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ формируется, как правило, при более «жестких» условиях синтеза, чем α -фаза. Поэтому для трансформации альфа-наночастиц в нанокристаллы β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ раствор α -наночастиц в олеиновой кислоте и 1-октадеcene переливали в термостойкую стеклянную колбу 48 мл (Chemglass, США), выдерживающую давление до 12 атм. После продувки раствора аргоном в течении 20 мин. колбу герметично закрывали и погружали в сплав Розе, нагретый до 380°C . По мере увеличения температуры в колбе до 380°C , давление в ней возрастало до 10 атм., что определяли по встроенному в колбу манометру.

Процесс получения нанофосфоров β - $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ при описанных выше условиях контролировали по изменению интенсивности и спектра ФЛ суспензии в апконверсии. На Рис. 4 представлены временные зависимости $I_{\text{int_PL}}$ в диапазонах 521 ± 10 , 540 ± 12 и 652 ± 12 нм, а также спектры I_{PL} через 40, 80 и 88 мин. после достижения раствором температуры 380°C . Как видно из Рис. 4а, интегральная интенсивность ФЛ суспензии сначала падает, что может свидетельствовать об уменьшении размеров наночастиц вследствие их растворения. Через примерно 60 мин. фотолюминесценция начинает возрастать, при этом интенсивность пика с центром вблизи 654 нм превышает интенсивности пиков с центрами вблизи 522 и 540 нм, см. Рис. 4б.

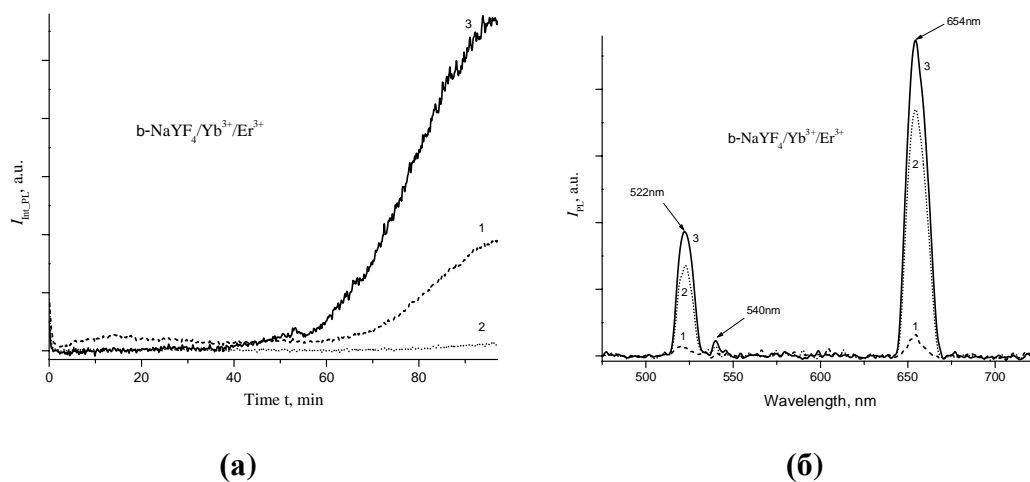


Рисунок 4. (а) Зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции $I_{\text{int_PL}}$ нанофосфоров $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в диапазонах длин волн 521 ± 10 , 540 ± 12 и 652 ± 12 нм от времени t в процессе синтеза при 380°C и давлении 10 атм; **(б)** спектр ФЛ I_{PL} наночастиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ через 40 (1), 80 (2), 88 мин (3) после достижения раствором температуры 380°C .

Через 88 мин. колбу извлекли из сплава Розе. После естественного охлаждения до 40°C колбу открыли, раствор разлили по пластиковым флаконам объемом 50 мл порциями по 10 мл и разбавили до 50 мл изопропанолом. Осадок центрифугировали 15 мин. при 3000 об./мин., после чего раствор декантировали. Все фракции собрали в один флакон, добавили 10 мл гексана, разбавили изопропанолом до 50 мл и центрифугировали снова. Процесс отмывки и центрифугирования повторяли несколько раз.

Исследование кристаллической структуры и размеров нанофосфоров

Исследование кристаллической структуры синтезированных нанофосфоров проводилось на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) в диапазоне углов падения $2\theta = 15\text{--}70$ град. Дифрактограммы nano-кристаллических порошков $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ и $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ представлены на Рис. 5а и Рис. 5б соответственно. Из анализа этих рисунков следует, что характерные пики, наблюдаемые в дифрактограммах, относятся к чистой *a*- и чистой *b*-фазе нанокристаллов $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$.

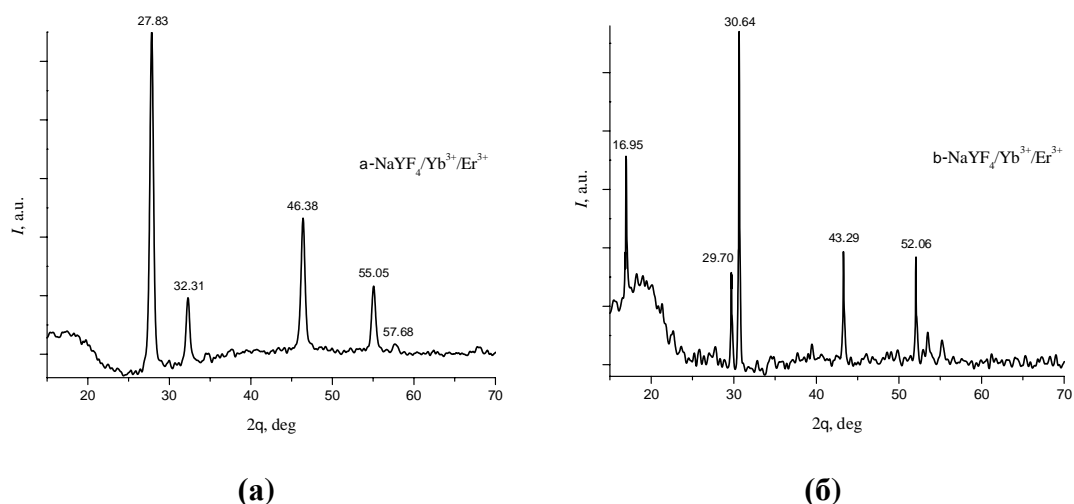


Рисунок 5. Дифрактограммы nano-кристаллических порошков $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ (а) и $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ (б), полученные на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600. θ – угол падения рентгеновского луча на образец.

Отметим, что синтез наночастиц $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ обычно проводится при избытке трифторацетата натрия [1, 2]. В случае синтеза при давлении 10 атм., как показали наши результаты, такого избытка не требуется.

Измерение среднего диаметра $\langle D \rangle$ нанофосфоров $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ и их дисперсии по размерам было проведено методом динамического светорассеяния в н-гексане с использованием анализатора размеров наночастиц 90Plus_Zeta (Brookhaven Instruments, США). Гексан был выбран потому, что покрытые олеиновой оболочкой наночастицы $\text{NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в нем хорошо растворяются, при этом показатель преломления н-гексана составляет $n_D = 1.375$ при 20°C , что заметно отличается от показателя преломления нанофосфоров $n_D = 1.486$ [15]. На Рис. 6 представлено распределение синтезированных наночастиц $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в зависимости от их диаметра D . Видно, что средний диаметр нанофосфоров составляет $\langle D \rangle \approx 72$ нм.

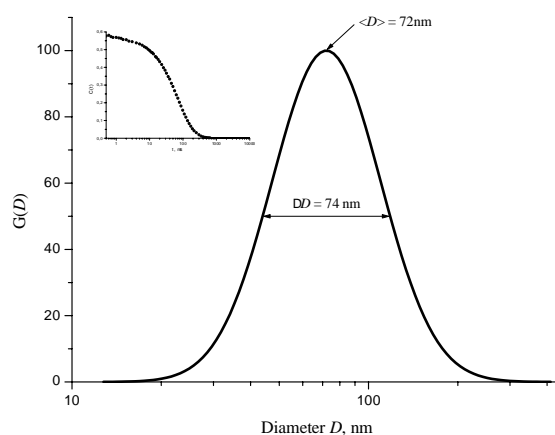


Рисунок 6. Распределение $G(D)$ синтезированных нанофосфоров $\text{a-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ в зависимости от диаметра частиц D , измеренное методом динамического светорассеяния в н-гексане. На вставке показан вид соответствующей автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света $C(t)$, где t - время задержки.

На Рис. 7 приведены фотографии синтезированных нанофосфоров $\text{b-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$, полученные на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Thermo Fisher Scientific). Видно, что нанофосфоры имеют гексагональную форму, что соответствует кристаллической бетта-фазе. Размеры нанофосфоров, как это следует из Рис. 7, лежат в пределах 1 – 2 мкм.

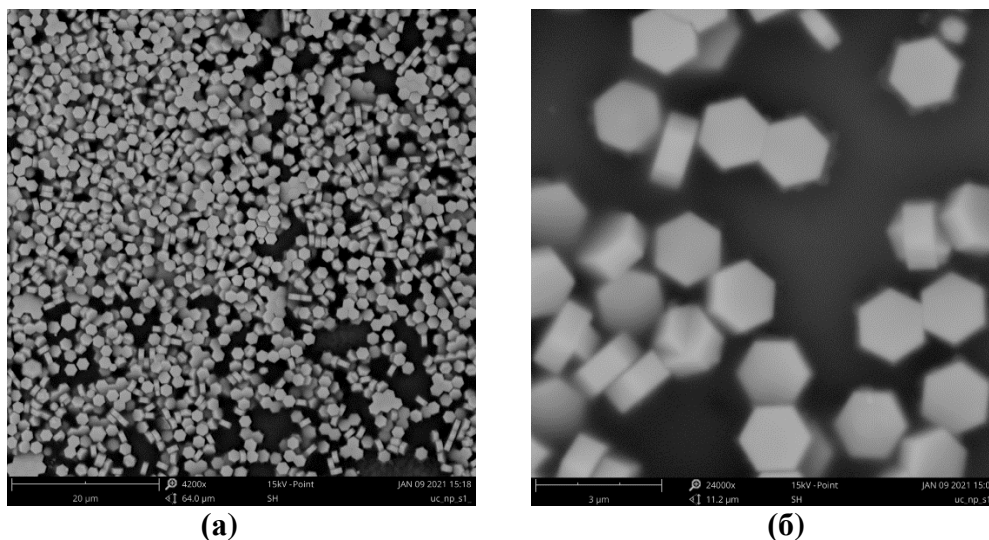


Рисунок 7. Фотографии синтезированных нанофосфоров $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$, полученные на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX при увеличении 4200x (а) и 24000x (б).

Результаты и обсуждения

Синтез нанофосфоров NaYF_4 , NaLuF_4 etc. с наперед заданной кристаллической структурой (альфа- и бета-фаза) имеет важное значение для медицины и техники. При этом формирование наночастиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ обычно проводится при более жестких условиях, чем синтез наночастиц $a\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$, конкретно, при более высокой температуре и избытке трифторацетата натрия [1, 2]. Мы показали, что при давлении 10 атм. и температуре 380 °С синтез частиц $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ надежно реализуется при стехиометрическом соотношении реактивов, т.е. без избытка трифторацетата натрия. Это дает возможность получать более чистые кристаллы, без примеси фторидов NaF etc. 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 [16].

Заключение

Фторидные нанокристаллы, легированные редкоземельными элементами, могут иметь кубическую либо гексагональную кристаллическую решетку (т.н. а-фаза и б-фаза). На примере нанофосфоров $b\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{+3}/\text{Er}^{+3}$ мы показали, что превращение а-наночастиц в б-наночастицы в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена надежно происходит при давлении в реакторе 10 атм. и стехиометрическом соотношении трифторацетатов

редкоземельных элементов и натрия. Мы полагаем, что этот вывод справедлив также для наночастиц вида NaLuF_4 , BaYF_5 и др., легированных различными редкими землями.

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 с заданной кристаллической фазой. Авторы благодарят Н.В. Минаева за помощь в исследовании нанофосфоров методом сканирующей электронной микроскопии.

Список литературы

1. 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.
2. Mai H.-X., Zhang Y.-W., Sun L.-D., Yan C.-H., 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, 13730-13739.
3. Ye X., Collins J.E., Kang Y., Chen J., Chen D.T.N., Yodh A.G., Murray C.B., Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107(52), 22430-22435.
4. Liu X., Zhang X., Tian G., Yin W., Yan L., Ruan L., Yang Z., Xiao D., Gu Z., A simple and efficient synthetic route for preparation of NaYF_4 upconversion nanoparticles by thermodecomposition of rare-earth oleates, *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 5650-5661.
5. Alyatkin S., Asharchuk I., Khaydukov K., Nechaev A., Lebedev O., Vainer Y., Semchishen V., Khaydukov E., The influence of energy migration on luminescence kinetics parameters in upconversion nanoparticles, *Nanotechnology*, **2017**, 28, 035401.
6. Guryev E.L., Volodina N.O., Shilyagina N.Y., Gudkov S.V., Balalaeva I.V., Volovetskiy A.V., Lyubeshkin A.V., Sen A.V., Ermilov S.A., Vodenev V.A., Petrov R.V., Zvyagin A.V., Alferov Z.I., Deyev S.M., Radioactive (^{90}Y) upconversion nanoparticles conjugated with recombinant targeted toxin for synergistic nanotheranostics of cancer, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2018**, 115(39), 9690-9695.
7. Rapaport A., Milliez J., Bass M., Cassanho A., Jenssen H., Review of the properties of upconversion phosphors for new emissive displays, *Journal of display technology*, **2006**, 2(1), 68-78.

8. Hoeppe H.A., Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3572-3582.
9. Zhu H., Chen X., Jin L.M., Wang Q.J., Wang F., Yu S.F., Amplified spontaneous emission and lasing from lanthanide-doped up-conversion nanocrystals, *ACSNano*, **2013**, 7(12), 11420-11426.
10. Zhai X., Li J., Liu Sh., Liu X., Zhao D., Wang F., Zhang D., Qin G., Qin W. 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.
11. Wang Y., Guo X., Liu Sh., Zheng K., Qin G., Qin W., 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.
12. Chen G.F.R., Zhao X., Sun Y., He Ch., Tan M.Ch., Tan D.T.H., Low loss nanostructured polymers for chip-scale waveguide amplifiers, *Scientific Reports*, **2017**, 7, 3366.
13. Соколов В.И., Ашарчук И.М., Молчанова С.И., Назаров М.М., Нечаев А.В., Хайдуков К.В., Оптический усилитель для С - диапазона на основе полимерного волновода с внедренными нанофосфорами, легированными редкоземельными элементами, *Материалы IV Международной научной конференции «Проблемы взаимодействия излучения с веществом»*, Гомель, **2016**, 2, 127-132.
14. Знаменский Н.В., Малюкин Ю.В., Спектры и динамика оптических переходов редкоземельных ионов в кристаллах, М: Физматлит, **2008**, 191 с.
15. Соколов В.И., Звягин А.В., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Назаров М.М., Нечаев А.В., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я., Определение показателя преломления нанокристаллов $\beta\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ с использованием спектроскопической рефрактометрии, *Оптика и Спектроскопия*, **2015**, 118(4), 119–124.
16. Соколов В.И., Ахманов А.С., Ашарчук И.М., Игумнов С.М., Молчанова С.И., Нечаев А.В., Савельев А.Г., Тютюнов А.А., Хайдуков Е.В., Хайдуков К.В., Панченко В.Я., Интегральная оптика на основе нанокompозитных полимерных материалов, *Вестник РФФИ*, **2015**, 4(88), 68–79.