## УДК 547.97:535.8+541.147

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ УФ МИКРОСКОПИИ

И.О. Горячук, Е.Н. Глазунова, С.И. Молчанова, В.И. Соколов

Институт фотонных технологий РАН, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

Аннотация: Проанализированы возможности УФ оптической микроскопии для исследования размеров и формы ап-конвертирующих фторидных нанокристаллов, легированных редкоземельными элементами. Экспериментально показана возможность получения изображений отдельных наночастиц  $\beta$ -NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> в свете их фотолюминесценции вблизи 365 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной волны I = 980 нм. Предложенный подход упрощает анализ распределения нанофосфоров в материале, позволяет изучать распределение наночастиц по размерам, а также определять их форму начиная с диаметра » 560 нм.

**Ключевые слова:** синтез фторидных нанокристаллов, ап-конвертирующие фосфоры β-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>, люминесцентная УФ микроскопия.

### Введение

Наноразмерные ап-конвертирующие фторидные кристаллы с внедрёнными ионами лантанидов (нанофосфоры) находят применение при создании высокоэффективных излучателей, дисплеев, оптических преобразователей, в задачах визуализации и маркирования продукции, в медицине и стереолитографии [1]. Нанофосфоры на основе кристаллов NaYF<sub>4</sub>, NaLuF<sub>4</sub> и др. с внедрёнными ионами  $\mathrm{Er}^{3+}$ ,  $\mathrm{Tm}^{3+}$ ,  $\mathrm{Yb}^{3+}$ , замещающими ионы  $\mathrm{Y}^{3+}$ , эффективно преобразуют ИК излучение с длиной волны I » 980 нм в излучение видимого и УФ диапазонов спектра [2, 3].

Наночастицы β-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> обладают фотолюминесценцией (ФЛ) вблизи I » 365 нм при накачке лазерным светом 980 нм, что позволяет исследовать данные частицы методом УФ люминесцентной оптической микроскопии [4]. Этот метод обладает более высоким пространственным разрешением, чем оптическая микроскопия видимого диапазона длин волн, и позволяет легко визуализировать люминесцирующие наночастицы среди других мелких объектов. В отличие от электронной микроскопии, обычно применяемой для исследования наночастиц, метод УФ микроскопии является более простым, поскольку не требует вакуумирования и металлизации образца.

В настоящей работе показано, что используя фотолюминесценцию наночастиц  $\beta$  NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> в ап-конверсии вблизи 365 нм, методом оптической УФ микроскопии можно определять размеры и форму частиц с диаметром от 560 нм, что близко к теоретическому пределу разрешения оптического микроскопа.

### Экспериментальная часть. Синтез фторидных нанокристаллов b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>

Нанокристаллы b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> были синтезированы методом термического разложения трифторацетатов (TФА) редкоземельных металлов и натрия в бескислородной среде по методике, описанной в работах [4, 5]. Для синтеза использовалась смесь TФА с молярным соотношением элементов Na:Y:Yb:Tm = 1.600:0.794:0.200:0.006, приготовленная путём растворения навески оксидов Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и соды Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в разбавленной трифторуксусной кислоте. Смесь TФА массой 1.3 г растворили в 20 мл олеиновой кислоты и 20 мл октадецена-1. Реакционную массу вакуумировали при давлении 5-20 мбар и температуре 100-110°C в металлической бане в течение часа при непрерывной продувке аргоном. Затем температуру бани повысили до 340 °C и, продолжая продувку аргоном, проводили реакцию в течение 60 минут при температуре в колбе 320 - 330 °C. Образование нанокристаллов контролировали по интенсивности ФЛ образующихся частиц в диапазонах длин волн 427-457, 458-502 и 630-690 нм, возбуждаемой излучением полупроводникового лазера с длиной волны 980 нм. После охлаждение раствора до комнатной температуры целевой продукт извлекли путём трёхкратного центрифугирования в изопропаноле. Получившийся осадок растворили в н-гексане.

Диаметр синтезированных фторидных нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> был определен на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX, см. рисунок 1. Видно, что кристаллы представляют собой шестиугольные цилиндры со средним диаметром  $D \gg 740$  нм и высотой  $H \gg 260$  нм.



**Рисунок 1.** Фотография фторидных нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>, полученная на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX. Кристаллы имеют гексагональную форму, средний диаметр D » 740 нм и высоту H » 260 нм.

Структурная диагностика нанокристаллов проводилась на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu, I = 1.54184 A). Для этого суспензия частиц в *н*-гексане была нанесена на стеклянную подложку и высушена при 120°C. На рисунке 2 представлена дифрактограмма нанокристаллов, подтверждающая, что их кристаллическая решётка соответствует гексагональной b- фазе.



**Рисунок 2.** Дифрактограмма нанокристаллов *b*-NaYF<sub>4</sub>/Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, полученная на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600.

# Исследование размеров и формы нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> с использованием люминесцентной оптической УФ микроскопии

Визуализация отдельных нанокристаллов b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> в свете их фотолюминесценции в УФ области спектра является сложной задачей, прежде всего, из-за малых размеров частиц. Согласно критерию Рэлея, предельное разрешение *R* оптического микроскопа определяется формулой [6]

$$R = 0.61 \times | / NA, \tag{1}$$

где I - длина волны света, на которой получается изображение частицы, NA – числовая апертура используемого объектива. Выражение (1) задает фундаментальное ограничение на разрешение микроскопа, которое определяется длиной волны | (при заданной числовой апертуре объектива). Согласно формуле (1), чем меньше длина волны ФЛ нанофосфоров, тем меньше масштаб расстояний, определяемый разрешением R, и тем меньше размер наночастиц, форма которых может быть разрешена [7-9]. С другой стороны, переход к малым | требует использования специальных объективов, прозрачных в УФ диапазоне, имеющих высокую числовую апертуру и малые хроматические аберрации. Плохо скомпенсированные хроматические аберрации объектива приводят к размыванию изображения исследуемого объекта в УФ области спектра даже при небольшой спектральной ширине DI ап-конверсионного излучения ФЛ наночастиц. Дополнительно, для оптической микроскопии вблизи 365 нм требуется специальное оборудование: цифровые камеры, обладающие высокой светочувствительностью В УΦ диапазоне, узкополосные интерференционные фильтры, отсечные фильтры для подавления излучения накачки вблизи 980 нм и т.д.

Эксперименты по наблюдению нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> проводились с использованием люминесцентного оптического микроскопа ЛЮМАМ ИУФ-1 (ЛОМО, Россия) с микрофотонасадкой МФН 10-У4.2, оснащенном цифровой УФ камерой SCM2020-UV-TR (ЕНD imaging GmbH, Германия) и иммерсионным зеркально-линзовым объективом 125х/1.1 (ЛОМО, Россия). Данный объектив предназначен для получения изображений в УФ диапазоне длин волн 250-590 нм, имеет увеличение 125х и числовую апертуру NA = 1,1. Возбуждение люминесценции нанокристаллов в УФ диапазоне осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны I ~ 980 нм. При этом люминесцирующие наночастицы можно рассматривать как самосветящиеся источники излучения. Для отсечения света накачки 980 нм перед камерой устанавливались фильтры

цветного стекла УФС-2 и интерференционные светофильтры EO365/10 (Edmund Optics, США). Исследуемые наночастицы были нанесены на кварцевую пластинку толщиной 0,17 мм, которая устанавливалась на столик микроскопа чистой стороной к объективу.

На рисунке 3 приведена фотография нанокристаллов b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> в свете ФЛ в диапазоне  $365 \pm 5$  нм. Диаметр нанокристаллов на рисунке 3 составляет  $D \approx 630$  нм, что хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, см. рисунок 1. Отчетливо видна гексагональная форма частиц, подтверждающая, что они находятся в гексагональной b-фазе.



**Рисунок 3.** Фотография нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup>, полученная на оптическом микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 в свете ФЛ в диапазоне 365 ± 5 нм при накачке лазерным излучением с длиной волны I » 980 нм. Длина метки равна 1 микрону.

Для того, чтобы определить минимальный диаметр наночастиц, гексагональную форму которых можно различить на микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 с объективом 125х/1.1, методом термического разложения ТФА были также синтезированы наночастицы b-NaYF4:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> меньшего размера. На рисунке 4 приведены фотографии частиц с диаметром от 370 до 610 нм. Анализ рисунка 4 показывает, что с объективом 125х/1.1 на длине волны 365 нм можно различить гексагональную форму частиц начиная с диаметра  $D \gg 560$  нм. Форму частиц с меньшим диаметром определить не представляется возможным в силу ограниченной разрешающей способности оптического микроскопа на длине волны 365 нм, однако само наличие люминесцирующих наночастиц четко устанавливается.



**Рисунок 4.** Фотографии нанокристаллов b-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> в свете ФЛ в диапазоне 365 ± 5 нм при накачке лазерным излучением с длиной волны 1 » 980 нм. (а) Диаметр частицы D » 610 нм. (б) Диаметр правой частицы D » 560 нм, левой частицы » 415 нм. (в) Диаметр левой частицы D » 435 нм, правой частицы » 370 нм.

Отметим, что вычисленное по формуле (1) разрешение на фотолюминесцентном оптическом микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 при I = 365 нм с объективом 125х/1.1 составляет  $R = 0.61 \times 365$  нм / 1.1 = 202.4 нм. С этим объективом на длине волны I = 365 нм можно определить гексагональную форму частиц начиная с диаметра  $D \gg 560$  нм (см. рисунок 4a, б), что в 2.8 раза больше разрешения R = 202.4 нм на данной длине волны. Наблюдение наночастиц в свете их ФЛ на более коротких длинах волн, например, вблизи 282 нм, где  $R = 0.61 \times 282$  нм / 1.1 = 156.4 нм, предположительно позволит определять форму частиц с меньшим диаметром.

### Заключение

Размеры и форма фторидных нанокристаллов NaYF<sub>4</sub>, NaLuF<sub>4</sub> и т.д., легированных редкоземельными элементами (Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> и др.) и обладающих фотолюминесценцией в ап-конверсии в УФ области спектра при накачке лазерным излучением с длиной волны 980 нм, обычно исследуются методами сканирующей или просвечивающей электронной микроскопии. Электронная микроскопия обладает очень высоким пространственным разрешением, однако требует вакумирования образца, нанесения металлических покрытий и т.д. Мы показали, что размеры и форму фотолюминесцирующих нанокристаллов b NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> с диаметром от 560 нм можно определять методом УФ оптической микроскопии на длине волны 365 нм. В отличие от электронной микроскопии, этот метод является более простым, быстрым, и позволяет легко визуализировать люминесцирующие наночастицы среди других мелких объектов. Использование иммерсионных УФ объективов с большей числовой апертурой и продвижение в сторону более коротких длин волн даст

возможность анализировать форму и размеры фторидных нанокристаллов с еще меньшим диаметром.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. В работе использовалось оборудование Центра коллективного пользования ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Авторы выражают благодарность Г.В. Мишакову за помощь в подготовке экспериментов.

### Литература

1. H.A. Hoeppe, 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. 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.

4. В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Синтез фторидных микрои нанокристаллов NaYF<sub>4</sub>/Yb/Tm, NaYF<sub>4</sub>/Yb/Er и их характеризация методами УФоптической микроскопии, Fluorine Notes, **2021**, 6(139), 7-8.

5. В.И. Соколов, Е.Н. Глазунова, И.О. Горячук, С.И. Молчанова, Синтез фторидных микрокристаллов  $\beta$ -NAYF<sub>4</sub>/Yb<sup>+3</sup>/Er<sup>+3</sup> c in situ контролем фотолюминесценции в ап- и даунконверсии, Fluorine Notes, **2023**, 1(146), 3-4.

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

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

8. 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.

9. 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.