

УДК 547.97:535.8+541.147

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФТОРИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

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

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Аннотация: Методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в органических и неорганических растворителях (воде, декановой и олеиновой кислотах, 1-октадеcene, а также в смеси этих растворителей) при давлении 50–250 атм. синтезированы фторидные нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3}, \text{Er}^{+3}$, $\text{YF}_3:\text{Yb}^{+3}, \text{Er}^{+3}$, обладающие интенсивной фотолюминесценцией в ап- и даун-конверсии при накачке ИК излучением с длиной волны вблизи 980 нм. Полученные нанокристаллы, введенные во фторполимерную матрицу, могут быть использованы для создания различных интегрально – оптических устройств, в частности, волноводных усилителей оптического излучения и волноводных лазеров с распределенной обратной связью.

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

Введение

Фторидные нанокристаллы NaYF_4 , NaLuF_4 , YF_3 , LaF_3 etc., легированные редкоземельными элементами Yb, Er, Tm, Gd, Ce [1-6], находят широкое применение в медицине [6, 7] и в технике [8-13]. Обычно синтез таких нанокристаллов проводится методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена при температуре 300-350 °С и атмосферном давлении и сопровождается формированием органической оболочки на поверхности наночастиц. Поскольку при таких температурах может происходить окисление олеиновой кислоты и 1-октадецена, а также образование оболочки нанокристаллов из «сшитого» органического материала, толщину которой сложно контролировать, важным является разработка методов формирования наночастиц с заданной толщиной органической оболочки или вообще без нее. В настоящей статье исследуются особенности синтеза фторидных нанокристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3}, \text{Er}^{+3}$ и $\text{YF}_3:\text{Yb}^{+3}, \text{Er}^{+3}$ в воде и органических растворителях

(декановой кислоте, олеиновой кислоте, 1-октадецене), а также в смеси воды с этими растворителями при температуре 300-350°C и давлении 50-250 атм. Показана возможность формирования нанокристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$, $\text{YF}_3:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$, обладающих интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) как в ап-, так и в даун-конверсии при накачке ИК излучением с длиной волны вблизи 980 нм.

1. Экспериментальный раздел

Для синтеза фторидных кристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$, $\text{YF}_3:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$ 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 для получения трифторацетатов (ТФА) Na, Y, Yb и Er по методике, описанной в работах [13, 14].

Синтез фторидных нанокристаллов в воде

Смесь ТФА с соотношением элементов Na:Y:Yb:Er = 1.00:0.78:0.20:0.02 растворяли в воде и помещали в реактор из нержавеющей стали объемом 12 мл. Реактор герметически закрывали крышкой с уплотнительными прокладками из меди и нагревали со скоростью 15 град/мин до температуры 300-350 °С, при этом давление в реакторе возрастало до 50-250 атм. (в зависимости от объема заполнения реактора). По мере достижения температуры реакционной смеси 240-250 °С ТФА начинали разлагаться [1, 2], что приводило к образованию зародышей и началу роста фторидных нанокристаллов. Длительность реакции после достижения заданной температуры варьировалась от 60 минут до нескольких часов. После окончания синтеза реактор охлаждали до комнатной температуры, открывали крышку и извлекали раствор с образовавшимися наночастицами.

Синтез фторидных нанокристаллов в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена

Синтез фторидных нанокристаллов, легированных редкоземельными элементами, в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена, взятых в соотношении 1 : 1, проводился аналогичным образом при тех же температурах, но несколько меньшем давлении (до 100 атм.).

На рисунке 1 представлены спектры ФЛ нанокристаллов, синтезированных в воде, а также в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена при 330°C. Характерные пики ФЛ на рисунках 1а и 1в в ап-конверсии вблизи 405, 521, 539 и 651 нм, возникающие при накачке ИК лазерным излучением с длиной волны 980±5 нм, обусловлены энергетической структурой редкоземельных ионов Er^{3+} во фторидных кристаллах, конкретно переходами ${}^2\text{H}_{9/2} \text{® } {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \text{® } {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \text{® } {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \text{® } {}^4\text{I}_{15/2}$,

см. вставку на рисунке 1а. Интенсивная полоса ФЛ в даун-конверсии вблизи 1530 нм на рисунках 1б и 1г обусловлена переходами $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Отметим, что смесь исходных ТФА редкоземельных элементов не люминесцирует в ап-конверсии при ИК освещении, поэтому появление ФЛ в ходе реакции свидетельствует об образовании нанокристаллов.

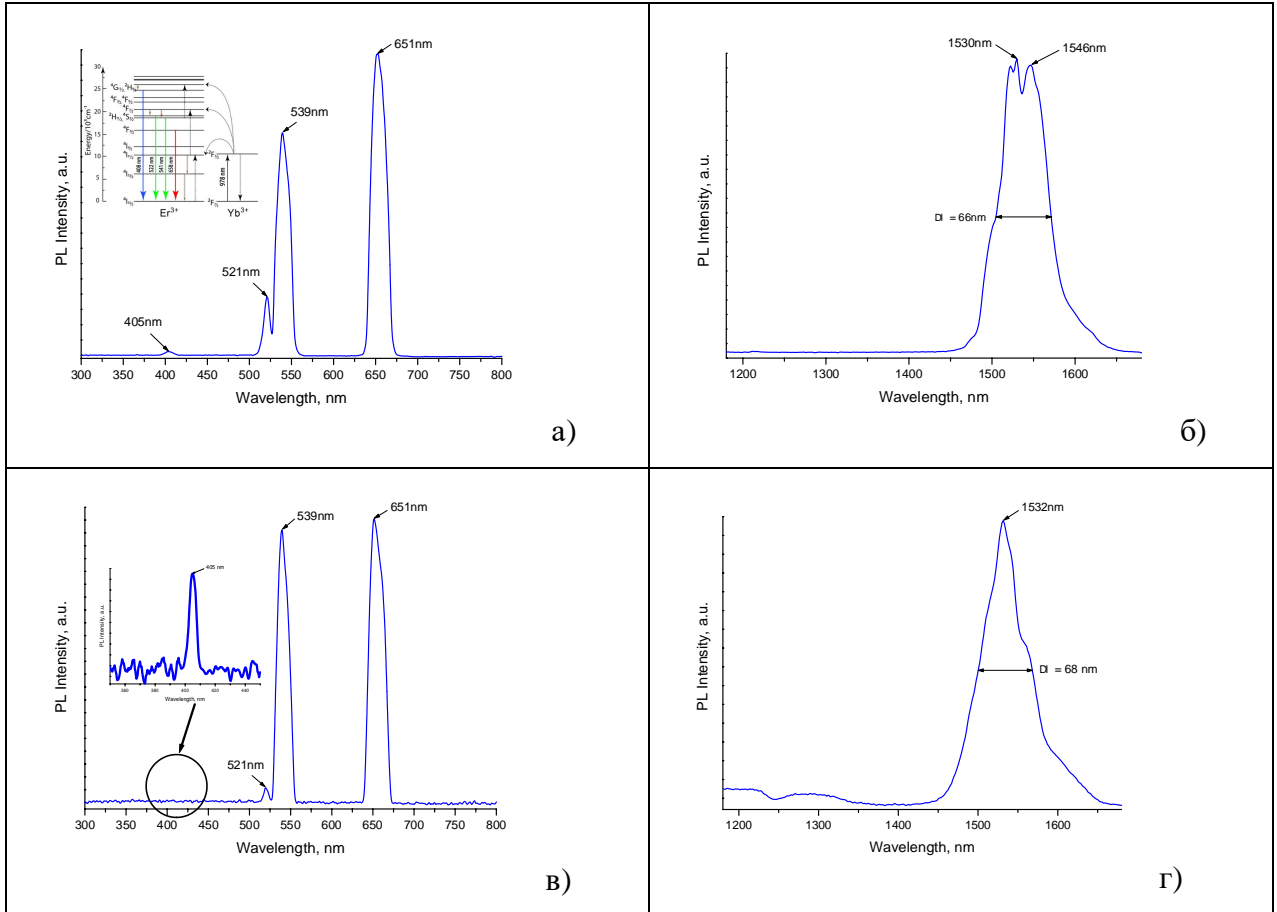


Рисунок 1. Спектры ФЛ в ап- (а, в) и даун-конверсии (б, г) фторидных нанокристаллов, синтезированных в воде (а, б) и в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена (в, г) при 330°C. На вставке к рисунку 1а приведена упрощенная система энергетических уровней иттербия и эрбия. Жирными стрелками, направленными вниз, показаны излучательные переходы.

Из сравнения кривых, представленных на рисунках 1а и 1б, с кривыми рисунках 1в и 1г можно заключить, что спектры ФЛ фторидных нанокристаллов, синтезированных в воде и в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена, идентичны.

2. Структурная диагностика синтезированных кристаллов

Структурная диагностика полученных фторидных нанокристаллов проводилось на рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex600 (Cu , $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) в диапазоне углов падения $2\theta = 5\text{-}70$ град. Дифрактограммы порошков частиц представлены на рисунке 2. Из анализа

дифрактограммы, приведенной на рисунке 2а, следует, что частицы, синтезированные в воде, содержат нанокристаллы $b\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$, находящиеся в гексагональной b -фазе (этой фазе соответствуют резкие дифракционные пики при $2\theta = 17.0, 29.8, 30.7, 34.6, 39.5, 43.4, 46.3, 53.0$ и 53.6 град [13, 4]). Кроме того, в порошке присутствуют кристаллы $\text{YF}_3\text{:Yb,Er}$ орторомбической структуры, см. пики при $2\theta = 23.9, 24.5, 25.9, 27.8, 31.0, 36.0, 37.2, 38.6, 40.9, 43.9, 45.5, 47.0, 47.6$ и 49.1 град [5, 15].

Частицы, синтезированные в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена (рисунок 2б), представлены преимущественно нанокристаллами $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ (кубическая α -фаза кристаллической решётки), которая характеризуется дифракционными пиками при углах $2\theta = 27.9, 32.3, 46.5, 55.1, 57.8$ и 67.8 град, с небольшим включением частиц $b\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ (гексагональная b -фаза). Нанокристаллам $b\text{-NaYF}_4\text{:Yb,Er}$ соответствуют дифракционные пики при $2\theta = 17.0, 29.8, 30.7, 39.5, 43.4, 53.1$ и 53.6 град [13, 14].

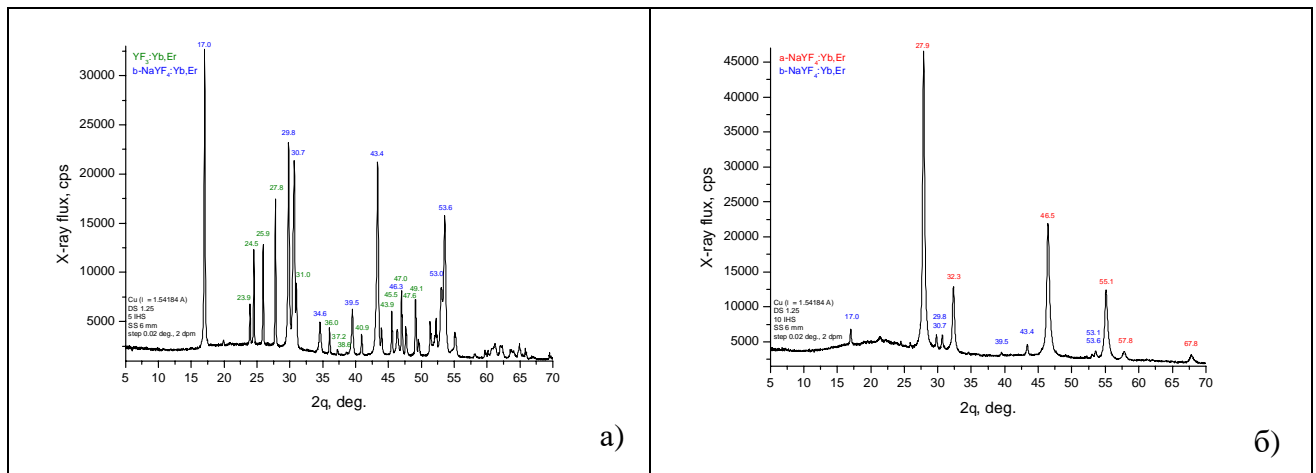


Рисунок 2. Дифрактограмма порошков наночастиц, синтезированных при 330°C в воде (а) и в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена (б). θ – угол падения рентгеновского луча на образец.

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

Измерение среднего диаметра $\langle D \rangle$ синтезированных частиц было проведено с использованием УФ оптической микроскопии [14]. На рисунке 3 представлены фотографии нанокристаллов, синтезированных в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена, полученные на оптическом люминесцентном микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 в проходящем свете на длине волны 405 nm , а также в свете их ФЛ в ап-конверсии на этой же длине волны. Как видно из рисунка 3а, в поле зрения наблюдаются четыре отдельных объекта с диаметром D от 400 до 600 nm . Эти объекты люминесцируют в ап-конверсии на длине волны 405 nm при накачке ИК светом $980 \pm 5 \text{ nm}$

(см. рисунок 3б). Это подтверждает, что наблюдаемые частицы являются нанокристаллами $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$.

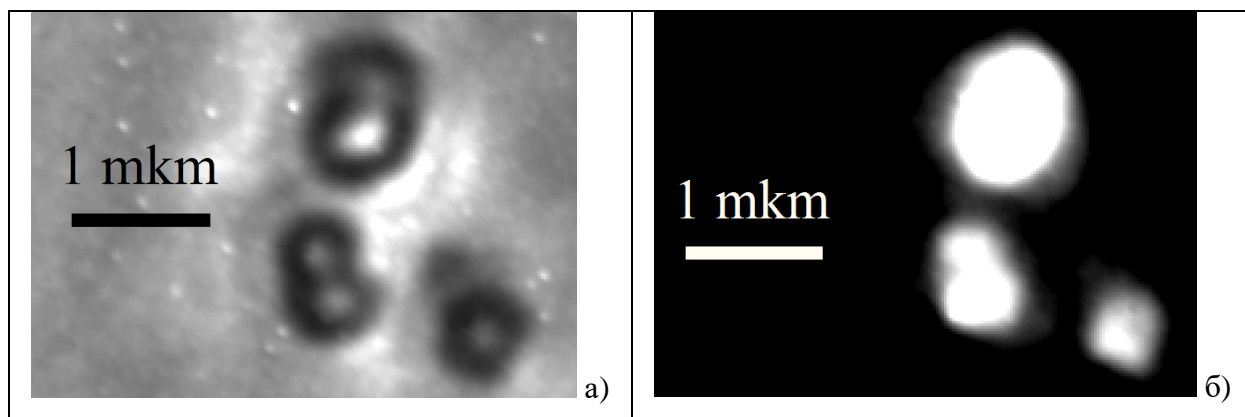


Рисунок 3. Фотографии нанокристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{+3},\text{Er}^{+3}$, синтезированных в растворе олеиновой кислоты и 1-октадецена при 330°C . Фотографии получены на оптическом микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 на длине волны 405 нм в проходящем свете (а) и в свете фотолюминесценции (б) при накачке ИК излучением 980 ± 5 нм.

На рисунке 4 представлены фотографии наночастиц, синтезированных в воде, полученные на микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 в тех же режимах. Видно, что синтез в воде приводит к формированию как отдельных наночастиц с диаметром $D = 400 - 600$ нм, так и их агломератов.

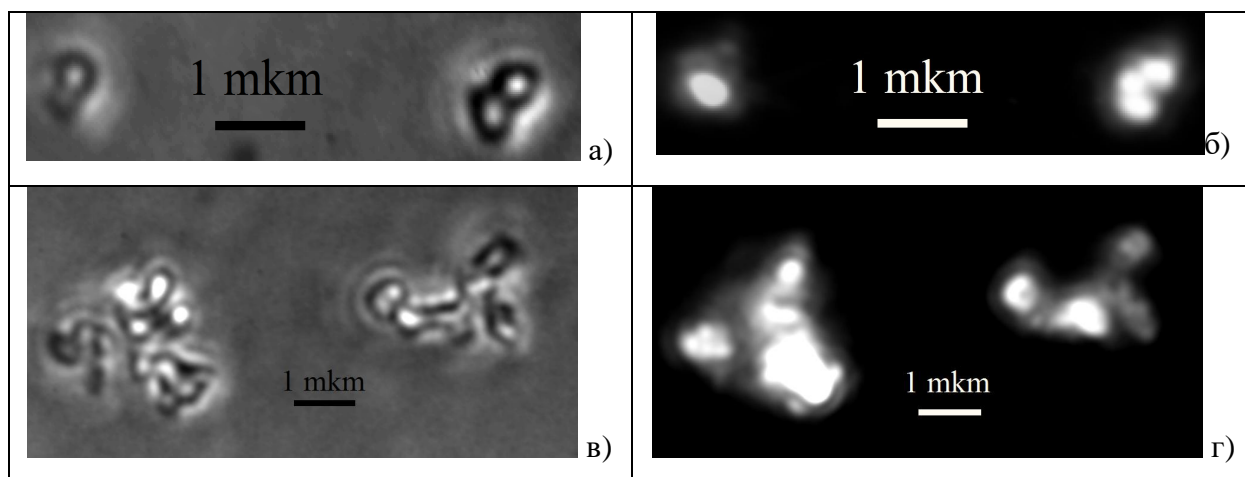


Рисунок 4. Фотографии фторидных кристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$, $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$, синтезированных в воде при 330°C и давлении 150 атм. Фотографии получены на оптическом микроскопе ЛЮМАМ-ИУФ1 на длине волны 405 нм в проходящем свете (а, в) и в свете фотолюминесценции в ап-конверсии (б, г) при накачке ИК излучением 980 ± 5 нм.

4. Обсуждения и выводы

Был также проведен синтез фторидных нанокристаллов из трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в декановой кислоте, а также в смеси воды с олеиновой кислотой и

1-октадеценом. Температура синтеза варьировалась в пределах 300-350 °С, максимальное давление составляло 150 атм. Во всех случаях наблюдалось формирование наночастиц, обладающих фотолюминесценцией как в ап-, так и в даун-конверсии. Мы полагаем, что, используя для синтеза растворы с различным молярным соотношением воды и органических растворителей, возможно формировать фторидные нанокристаллы, обладающие различной толщиной органической оболочки.

Заключение

Продемонстрирована возможность синтеза фторидных нанокристаллов NaYF₄:Yb,Er, YF₃:Yb,Er из трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в воде при температуре 300-350 °С и давлении 50-250°атм. Данный подход позволяет получать наночастицы без органической оболочки. Синтез фторидных нанокристаллов в смеси воды с олеиновой кислотой и 1-октадеценом открывает возможность для формирования нанокристаллов с различной толщиной органической оболочки. Полученные нанокристаллы обладают интенсивной фотолюминесценцией в ап- и даун-конверсии при накачке ИК излучением 980±5 нм и могут быть использованы для создания различных активных устройств интегральной оптики, например, волноводных усилителей и лазеров с распределенной обратной связью.

Благодарности

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Литература

1. H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Size- and phase-controlled synthesis of monodisperse NaYF₄:Yb,Er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 13730.
2. 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.
3. 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 NaYF₄ upconversion nanoparticles by thermo-decomposition of rare-earth oleates, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 5650.
4. K. Zheng, W. Qin, Ch. Cao, D. Zhao, L. Wang, NIR to VUV: Seven-Photon Upconversion Emissions from Gd³⁺ Ions in Fluoride Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2015**, 6, 556.

5. J. Wang, S. Bo, L. Song, J. Hu, X. Liu and Z. Zhen, One-step synthesis of highly water-soluble $\text{LaF}_3:\text{Ln}^{3+}$ nanocrystals in methanol without using any ligands, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 465606.
6. F. Wang and X. Liu, Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals, *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 976.
7. 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.
8. 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.
9. H.A. Hoeppe, Recent developments in the field of inorganic phosphors, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 3572.
10. 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.
11. 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.
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. В.И. Соколов, И.М. Ашарчук, Е.Н. Глазунова, И.О. Горячук, А.В. Любешкин. Синтез фторидных нанокристаллов $\beta\text{-NaYF}_4/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ при высоком давлении, *Fluorine Notes*, **2021**, 1(134), 1-2.
14. И.О. Горячук, Е.Н. Глазунова, С.И. Молчанова, В.И. Соколов, Синтез и исследование фторидных нанокристаллов $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ с использованием люминесцентной УФ микроскопии, *Fluorine Notes*, **2023**, 6(151), 5-6.
15. M. Runowski, S. Lis. Nanocrystalline rare earth fluorides doped with Pr^{3+} ions, *Journal of Rare Earths*, **2016**, 34, 802.