

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ LiRF_4 ($R = \text{Er–Lu}$) МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СООСЖДЕНИЯ И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Кошелев^{1,*}, В. В. Артемов¹, Н. А. Архарова¹, М. S. Seyed Dorraji², Д. Н. Каримов¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Зенджан, Иран

E-mail: avkoshelev03@gmail.com

Поступила в редакцию 14.12.2023 г.

После доработки 26.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Наночастицы LiRF_4 ($R = \text{Y, Yb, Lu}$), активированные ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, получены методом высокотемпературного соосаждения, исследовано влияние мольного соотношения прекурсоров и катионного состава матриц на их размерность и морфологию. Оптимизирован метод гетерогенной кристаллизации данных соединений с использованием нанозатравок LiYF_4 , что открывает возможности управляемого синтеза наноразмерных частиц LiRF_4 с контролируемыми характеристиками. Среди изученных объектов наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ демонстрируют наиболее интенсивную антистоксовую фотолюминесценцию в УФ- ($\lambda = 362 \text{ нм}$) и синем ($\lambda = 450 \text{ нм}$) диапазонах, что превышает аналогичные показатели для частиц $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{NaYF}_4$. Наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ являются наиболее эффективными преобразователями ИК-излучения в области $\lambda = 1530 \text{ нм}$ среди исследованных изоструктурных матриц и проявляют близкие показатели спектрально-люминесцентных свойств с соединением $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$ с эквивалентной степенью солегирования. Полученные результаты позволяют рассматривать наночастицы $\text{LiYF}_4@\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{LiYF}_4$ и $\text{LiYF}_4@\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{LiYF}_4$ в качестве реальной альтернативы наиболее широко применяемым люминофорам на основе гексагональной матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$ для задач фотоники и биотехнологий.

DOI: 10.31857/S0023476124020168, EDN: YSECJW

ВВЕДЕНИЕ

Двойные шеелитоподобные фториды LiRF_4 ($R = \text{Y, Gd–Lu}$) являются востребованными функциональными материалами для оптики, фотоники и физики высоких энергий. Широкая оптическая прозрачность данных соединений, низкие энергии фононов ($\hbar\omega_{\text{max}} \sim 450 \text{ см}^{-1}$), высокая изоморфная емкость по отношению к ионам редкоземельных элементов (РЗЭ) и низкая локальная симметрия S_4 позиций РЗЭ в тетрагональной матрице (пр. гр. $I4_1/a$, $Z = 4$) обеспечивают получение широкополосной фотолюминесценции (ФЛ) как по стоксовому, так и по антистоксовому механизму возбуждения, что объясняет практический интерес к этим кристаллам как твердотельным активным средам для эффективной генерации лазерного излучения в различных спектральных диапазонах и сцинтилляторам [1–6]. Кристаллы LiRF_4 ($R = \text{Tb, Dy, Ho}$) являются перспективными для

создания магнитооптических устройств и модельными объектами для изучения магнетизма [7–9].

Развитие методологических подходов к химическому синтезу наноразмерных объектов позволило осуществить конвергенцию широкого набора функциональных материалов на основе простых и двойных фторидов MF_2 , RF_3 , LiRF_4 , NaRF_4 , BaRF_5 , KR_3F_{10} ($M = \text{Ca–Ba}$; $R = \text{Y, La–Lu}$) в область нанотехнологий и существенно расширить потенциал их практического применения. В настоящее время фторидные наноматериалы активно применяются в качестве ФЛ-меток для решения различных прикладных задач в сферах биомедицины, фотокатализа, солнечной энергетики, антиконтрафактных и телекоммуникационных технологий, наносенсорики и других [10–17], причем основной приоритет уделяется исследованиям некубических фторидных матриц на основе тяжелых редких земель ($R = \text{Yb, Lu}$) с низкосимметричным локальным окружением активных ионов. В системах

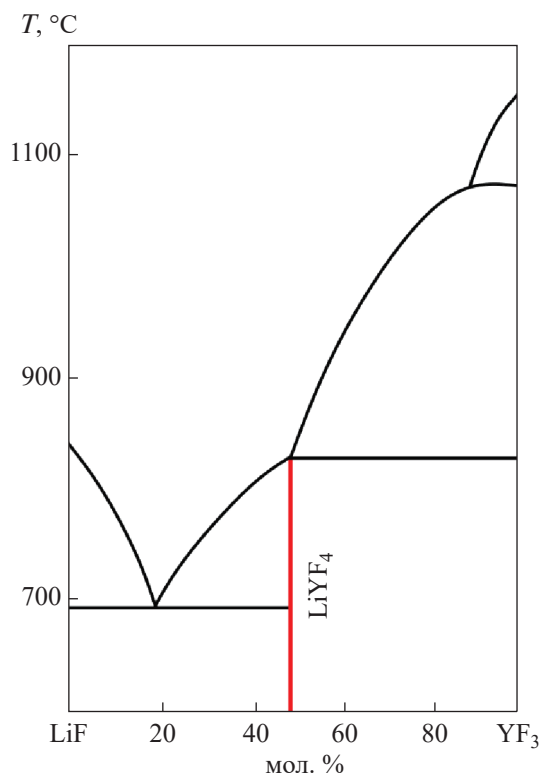


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы LiF–YF₃ [18].

LiF–RF₃ (рис. 1) существуют устойчивые соединения LiRF₄, соответствующие эквимольному соотношению компонентов, с тетрагональной кристаллической структурой (пр. гр. *I4₁/a*) [18]. Отсутствие полиморфных превращений позволяет обеспечить направленный химический синтез однофазных образцов LiRF₄ в наносоостоянии, более простой с технологической точки зрения по сравнению, например, с наночастицами (НЧ) NaRF₄ гексагональной β-модификации, синтез которых значительно осложнен особенностями полиморфизма [19, 20], или соединений в системах KF–RF₃, отличающихся многообразием образующихся стабильных фаз [21]. Легированные разнообразными комбинациями ионов РЗЭ НЧ LiRF₄, полученные различными методами (гидротермальный синтез, высокотемпературное соосаждение, термического разложения фторидных прекурсоров), демонстрируют интенсивную ФЛ при различного рода возбуждении и являются одними из наиболее перспективных для исследований представителей нанофторидов [22–27].

Фотолюминесцентные НЧ на основе матриц LiRF₄ не получили широкого применения в сравнении с соединениями β-NaRF₄, которые на данный момент являются наиболее изученными и широко используемыми на практике [28, 29]. Это может быть связано с более низкими показателями

спектрально-люминесцентных характеристик НЧ LiRF₄, однако имеются противоречивые спектроскопические данные, не позволяющие достоверно сравнить эффективность ФЛ НЧ LiRF₄ и β-NaRF₄ вследствие существенных различий в размерах и морфологии, а также условий возбуждения образцов [27, 30–32].

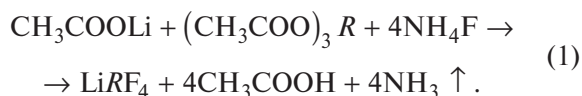
Дополнительным фактором ограниченного применения НЧ LiRF₄ является трудность их получения с заранее прогнозируемым размерным и морфологическим составом. Применение методов термоллиза трифторацетатных прекурсоров [23, 30] или гидротермального синтеза [27, 33, 34] позволяет получать частицы LiRF₄, как правило, субмикронного и микронного размера. Получение этих соединений в наносоостоянии требует усложнения состава реакционной среды и технологии синтеза.

Метод высокотемпературного соосаждения [26, 35, 36] является наиболее пригодным для получения НЧ LiRF₄ до 20 нм, варьирование размерности частиц обеспечивается продолжительностью процесса. Однако контролируемое выращивание более крупногабаритных НЧ затруднено недостаточной изученностью влияния параметров данного подхода (например, мольного соотношения прекурсоров, химического состава матрицы и органических растворителей) на их размерные и морфологические свойства. Весьма актуальным остается и вопрос об оптимальном качественном составе кристаллической матрицы LiRF₄ для обеспечения комплексного повышения интенсивности ФЛ как по ап-, так и по даун-конверсионным схемам возбуждения, так как детальных исследований в данном направлении ранее практически не проводилось [25, 37].

Цель данной работы – исследование особенностей синтеза НЧ LiRF₄, легированных ионами РЗЭ, со структурой ядро/оболочка методом высокотемпературного соосаждения и его оптимизация для управляемого получения частиц в широком размерном диапазоне при различном соотношении прекурсоров и катионном составе матрицы LiRF₄ (R = Y, Yb, Lu), обеспечивающем эффективное комплексное преобразование возбуждающего ИК-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Синтез НЧ LiRF₄ (R = Y, Yb, Lu), солегированных комбинациями РЗЭ, осуществляли модифицированным методом высокотемпературного соосаждения ацетатных прекурсоров в высококипящих органических растворителях [38] в соответствии с реакцией



В качестве источника фтора использовали фторид аммония (Chemcraft, чистота 99.0%). Определенное количество ацетатов лития и соответствующих РЗЭ (Chemcraft, чистота 99.5%) растворяли в смеси олеиновой кислоты и 1-октадецена (Sigma Aldrich, чистота 90.0%) в инертной атмосфере при температуре 430 К. Далее добавляли соответствующее количество NH_4F и интенсивно перемешивали реакционную смесь в течение 30 мин. Затем полученный раствор выдерживали 40 мин при температуре 470 К под вакуумом (уровень остаточного давления 10 мм рт. ст.) для удаления кислорода и остаточной воды с последующим его нагревом и выдержкой при температуре 580 К в инертной атмосфере в течение 60 мин. После охлаждения колбы до комнатной температуры НЧ концентрировали центрифугированием, троекратно промывали 2-пропанолом и диспергировали в 10 мл гексана (ЭКОС, марка ОСЧ). Содержание лигатуры $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ для матриц LiYF_4 и LiLuF_4 составило 20/2 и 20/0.6 мол. % соответственно. Для матрицы LiYbF_4 данные соотношения составили 98/2 и 99.4/0.6 мол. %. В процессе экспериментов исходя из данных [23, 24, 26, 30, 35, 36] варьировали мольное соотношение $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ в пределах 1:1:4, 1.75:1:4, 2.5:1:4.

Для синтеза НЧ со структурой ядро/оболочка применяли метод термического разложения трифторацетатных прекурсоров [39, 40]. Трифторацетаты РЗЭ получали растворением соответствующих оксидов R_2O_3 (ЛАНХИТ, чистота 99.995%) в 50 мас. % растворе трифторуксусной кислоты (Sigma Aldrich, чистота 99.999%). В качестве ядер использовали полученные на предыдущем этапе методом соосаждения частицы, к которым добавляли эквимольную смесь CF_3COOLi и $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{R}$. Раствор нагревали до 590 К в инертной атмосфере и выдерживали 45 мин. Соотношение $n(\text{ядро}):n(\text{оболочка})$ составило 1:1. После аналогичной процедуры очистки коллоиды НЧ LiRF_4 , диспергированных в 10 мл гексана, использовали для дальнейших исследований. Процедуру наращивания повторяли 1–5 раз для создания многослойных структур.

НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}(\text{Tm}^{3+})$ синтезировали по аналогичной методике и использовали как образцы для сравнения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных НЧ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 с излучением CuK_α (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ с шагом сканирования 2° . Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарной ячейки фаз и полнопрофильного анализа дифрактограмм методом Le Bail использовали пакет программ Jana2006. Усредненный размер кристаллитов полученных частиц вычисляли по уравнению Шеррера:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta \cdot \cos\theta}, \quad (2)$$

где d — область когерентного рассеяния (ОКР), λ — длина волны рентгеновского излучения CuK_α (1.54 Å), Δ — ширина рефлекса на половине высоты, θ — угол брэгговского отражения, $K = 0.94$ — постоянная для частиц сферической формы.

Электронно-микроскопическое исследование осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-7401F (Jeol, Япония) с холодной полевой эмиссией в режиме торможения первичного пучка Gentle Beam при ускоряющем напряжении 1 кВ и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai Osiris (FEI, США), оснащенном высокочувствительным EDX-спектрометром Super-X SDD, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Отметим, что представленные линейные измерения, выполненные на СЭМ, носят относительный и оценочный характер, это связано с высокой относительной погрешностью, которая может достигать для этого диапазона размеров 20%.

Фотолюминесцентные свойства образцов исследовали на спектрофотометре Fluorolog-3 (HJY, Франция), оборудованном детектором Hamamatsu R929P (Hamamatsu Photonics, Япония). В качестве источника возбуждения использовали полупроводниковый ИК-лазер ATC Semiconductor с длиной волны возбуждения $\lambda = 975$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние мольного соотношения прекурсоров $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ на размерно-морфологические характеристики НЧ было исследовано на примере соединения $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Полученные образцы являлись однофазными (рис. 2а), их структура соответствовала соединению LiYF_4 (пр. гр. $I4_1/a$, ICDD PDF 01-085-0806). Значимых изменений структурных параметров НЧ, полученных при большем содержании CH_3COOLi относительно стехиометрии реакции (1), обнаружено не было (табл. 1). Наблюдался рост ОКР кристаллитов при увеличении содержания источника лития в реакционной смеси.

Эволюцию морфологических и размерных характеристик НЧ LiRF_4 при варьировании содержания CH_3COOLi при синтезе наблюдали методами электронной микроскопии (рис. 3а–3в). При эквимольном соотношении $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+})$ кристаллизуются моодисперсные сферические НЧ со средним размером ~8.5 нм, что согласуется с данными расчета ОКР (рис. 3а). Сокращение продолжительности процесса синтеза приводит к незначительному уменьшению размеров НЧ, а увеличение концентрации ацетата лития в системе приводит к существенному росту размеров частиц до 43 нм с выраженным ромбическим габитусом, обусловленным

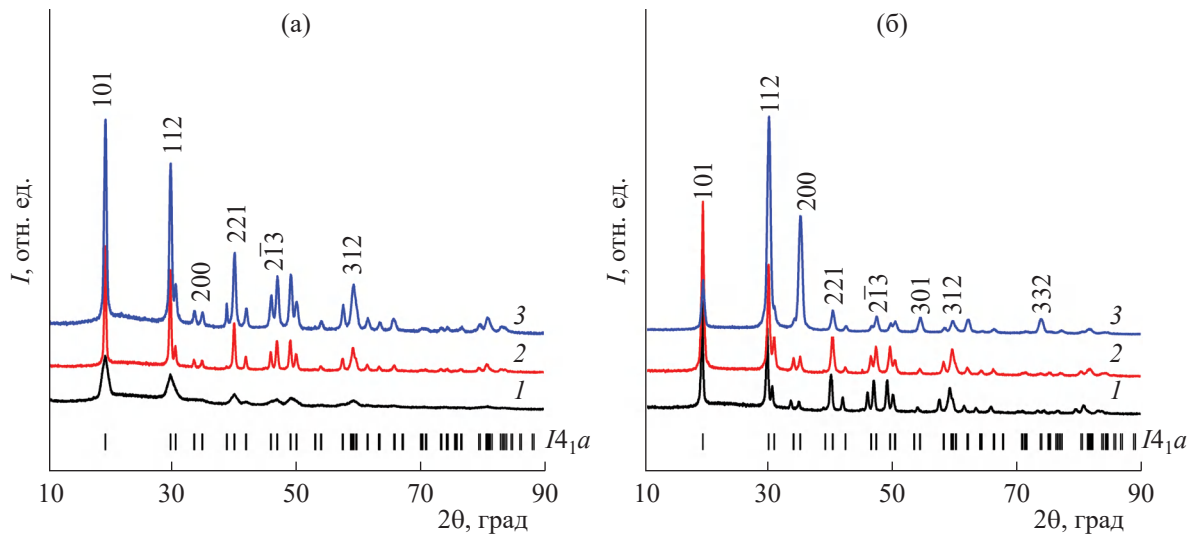


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ LiRF_4 , синтезированных при различном соотношении прекурсоров $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$ (а): 1:1:4 (1), 1.75:1:4 (2), 2.5:1:4 (3); катионном составе кристаллической матрицы (б): $R = \text{Y}$ (1), Yb (2), Lu (3) и соотношении прекурсоров 1.75:1:4.

кристаллической симметрией соединений (рис. 3б, 3в). Очевидно, что при повышенном содержании прекурсоров лития в реакционной смеси происходит ускорение кинетики роста НЧ LiYF_4 , однако природа данного явления требует дополнительных теоретических исследований.

Изменение катионного состава матрицы LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) оказывает существенное влияние на размерные характеристики НЧ. Полученные частицы были однофазными (рис. 2б). Незначительное смещение рефлексов в сторону больших углов 2θ и, как следствие, уменьшение параметров кристаллической решетки в ряду $R = \text{Y} - \text{Yb} - \text{Lu}$ обусловлено явлением “лантаноидного сжатия”

(табл. 1). ОКР частиц уменьшается при переходе от $R = \text{Y}$ к Lu приблизительно на 30%, что согласуется с данными СЭМ-анализа (рис. 2г–2е).

Согласно исследованиям [41–44] зависимость размерных свойств от вида катиона R наблюдается и для соединений $\beta\text{-NaRF}_4$. В отличие от полученных нами результатов, более низкая размерность НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ характерна для соединений на основе ионов легких РЗЭ, что объясняется ростом поляризуемости более крупных ионов $\text{La}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ и ингибирования процессов диффузии анионов F^- к поверхности граней НЧ. Влияние качественного состава матрицы на механизм роста НЧ LiRF_4 имеет иную природу, более низкая размерность частиц

Таблица 1. Рентгенографические параметры НЧ LiRF_4 , полученных при различных соотношениях прекурсоров и катионном составе матрицы

Состав	$n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-)$	Параметры решетки $a/c, \text{\AA}$	ОКР $d, \text{нм}$	Данные СЭМ $l, \text{нм}$
		I_{41}/a		
$\text{LiYF}_4:\text{Yb/Er}$	1:1:4	5.1568(6), 10.6972(1)	8	8.5
	1.75:1:4	5.1530(3), 10.6854(1)	23	31
	2.5:1:4	5.1593(8), 10.7013(2)	27	43
$\text{LiYbF}_4:\text{Tm}$	1.75:1:4	5.1288(2), 10.5746(6)	15	20
$\text{LiLuF}_4:\text{Yb/Tm}$		5.1246(2), 10.5558(8)	14	19

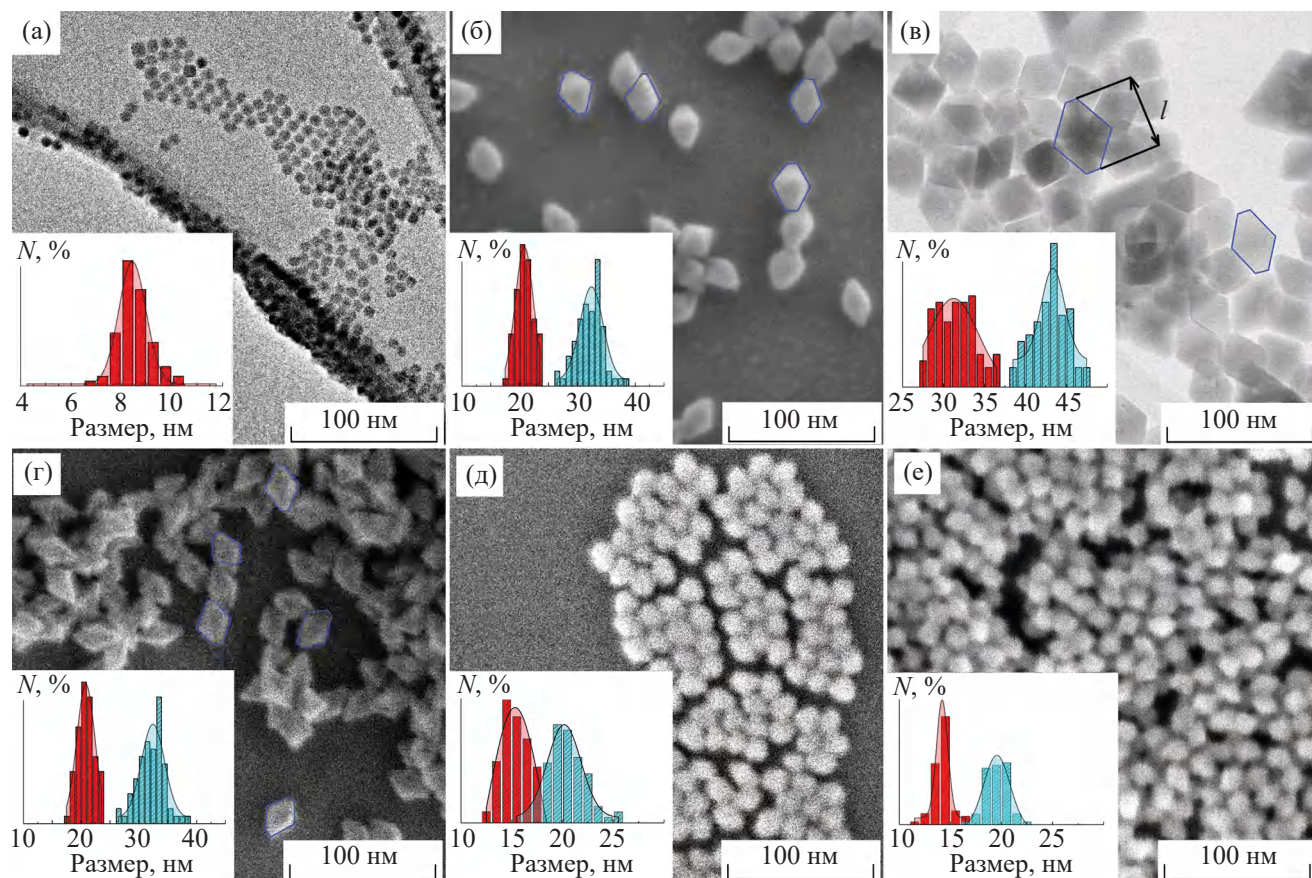


Рис. 3. СЭМ- и ПЭМ-изображения НЧ LiRF_4 с соответствующими гистограммами размерного распределения, полученных при различном соотношении прекурсоров: а – 1:1:4, б – 1.75:1:4, в – 2.5:1:4, и катионном составе матрицы: $R = \text{Y}$ (г), Yb (д), Lu (е).

LiRF_4 на основе тяжелых РЗЭ, вероятно, вызвана их более низкой скоростью роста. Это наблюдение требует дополнительного изучения.

Оптимизация методики гетерогенной кристаллизации НЧ LiRF_4 . Для синтеза эквивалентных по размерам НЧ LiRF_4 и последующего объективного сравнения и ФЛ-характеристик по ряду $R = \text{Y} - \text{Yb} - \text{Lu}$ был применен метод гетерогенной кристаллизации с использованием ультрамелких неактивированных затравок LiYF_4 (диаметром до 6 нм), выращенных методом высокотемпературного соосаждения при $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+}):n(\text{F}^-) = 1:1:4$ в течение 15 мин (рис. 4а). Последовательное нанесение эпитаксиальных оболочек на затравки осуществляли методом термического разложения трифторацетатных прекурсоров, соотношение трифторацетатов $n(\text{Li}^+):n(\text{R}^{3+})$ в реакционной смеси было фиксированным и составляло 1:1. Суммарное соотношение количества прекурсоров, использованных для нанесения оболочки, и нанозатравок LiYF_4 $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ варьировалось в диапазоне от 5:1 до 160:1. Рентгенограммы полученных многослойных структур (рис. 4а) индицируются в пр. гр. $I4_1/a$,

дополнительных фаз не наблюдается. Увеличение степени кристалличности полученных НЧ и возрастание ОКР после нанесения оболочек подтверждают успешное эпитаксиальное наращивание на исходные затравки. Зависимость ОКР частиц от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (рис. 4б) аппроксимируется формулой

$$\text{ОКР} = 28.81 - 20.46 \cdot e^{-0.22 \cdot \left(\frac{n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}} \right)}. \quad (3)$$

Используя полученную зависимость ОКР частиц от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, были подобраны условия для синтеза двух серий однофазных НЧ LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), легированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, со структурой затравка/ядро/оболочка с ориентировочными значениями ОКР 15 и 30 нм соответственно (рис. 5а). Близкие значения ОКР частиц в двух сериях экспериментов (табл. 2) подтверждают достоверность полученной эмпирической зависимости (3). Таким образом, использование ультрамаленьких затравок нивелирует влияние природы катиона R^{3+} на размерность

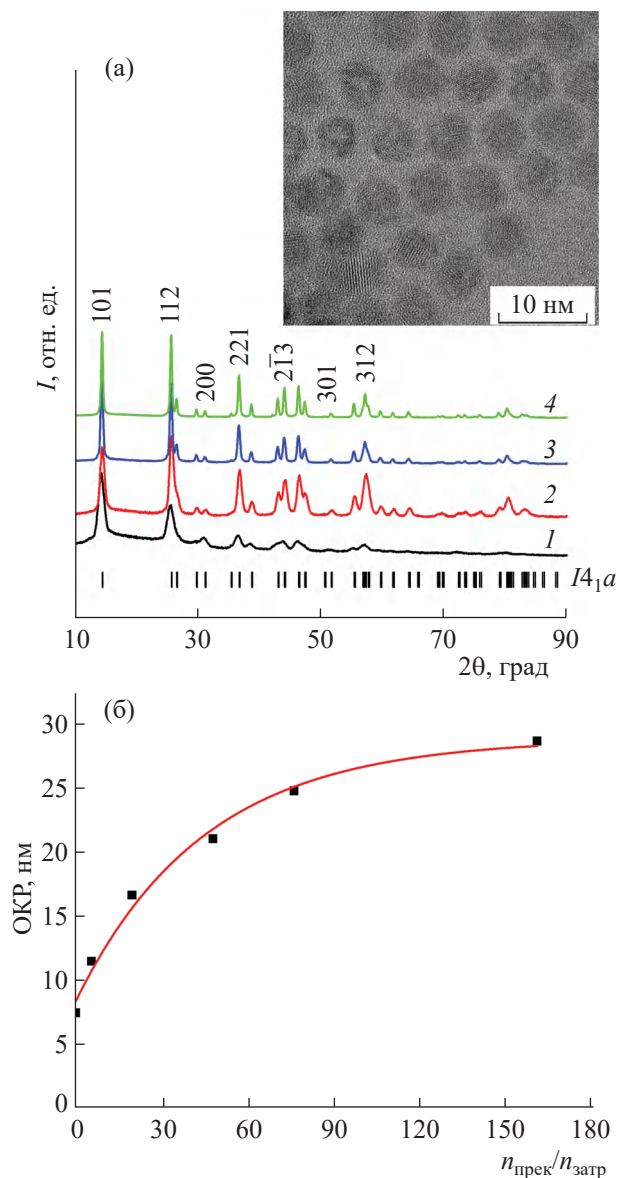


Рис. 4. Рентгенограммы нанозатравок LiYF_4 (1) и структур, полученных после нанесения одной (2), трех (3) и пяти (4) эпитаксиальных оболочек $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (а); ПЭМ-изображение затравок LiYF_4 приведено во вставке. Зависимость размерности НЧ $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (б).

НЧ LiRF_4 и позволяет прогнозировать их габаритные характеристики. По данным СЭМ (рис. 5б, 5в) синтезированные НЧ имеют ромбическую форму со средними размерами диагоналей 19 и 60 нм для соотношений $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, равных 20 и 160. Толщина инертных оболочек достигала 2.5 и 13 нм соответственно. Значительное различие значений ОКР и результатов СЭМ-анализа для НЧ, полученных методами при больших соотношениях $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$, объясняется значительными отклонениями формы частиц от сферической.

Получение образцов сравнения $\beta\text{-NaYF}_4$, легированных РЗЭ. Необходимым условием для корректного сравнения спектроскопических характеристик НЧ на основе разных матриц является эквивалентность их объемов и удельного содержания активных ионов. Расчет объемов НЧ тетрагональной и гексагональной сингонии проводили исходя из их равновесной геометрической формы (тетрагональная бипирамида и правильная шестигранная призма) по формулам

$$V(\text{LiRF}_4) = \frac{2a^2h}{3}, \quad (4)$$

$$V(\text{NaYF}_4) = \frac{3\sqrt{3}a^2h}{3}, \quad (5)$$

где a и h – ребро основания и высота бипирамиды/шестигранной призмы соответственно.

Объемы НЧ LiRF_4 со структурой затравка/ядро/оболочка со средними размерами $20 \times 15 \text{ нм}^2$ ($n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}} = 20$) и $58 \times 38 \text{ нм}^2$ ($n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}} = 160$) составили ~ 1500 и 27500 нм^3 , что идентично гексагональным НЧ $\beta\text{-NaYF}_4$ с латеральными размерами $2a$, равными 14 и 38 нм соответственно (при $h = 1.2a$). В процессе синтеза были получены монодисперсные сферические и частично ограниченные НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ и $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaYF}_4$ (пр. гр. $P6_3/m$) со структурой ядро/оболочка и средними размерами, идентичными рассчитанным (рис. 5г, 5д).

Спектрально-люминесцентные свойства. Полученные при ИК-возбуждении спектры ФЛ НЧ LiRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и $\beta\text{-NaYF}_4$, легированных парами ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, показаны на рис. 6. Наблюдаемые полосы соответствуют характеристическим энергетическим $4f$ -переходам в ионах Tm^{3+} и Er^{3+} . Для литиевых матриц наблюдается более выраженное расщепление спектральных полос по сравнению с гексагональными НЧ, что объясняется различной локальной симметрией активных центров S_4 в тетрагональной матрице относительно C_{3h} в $\beta\text{-NaYF}_4$ и частичной структурной разупорядоченностью последней [32].

Из серии образцов $\text{LiYF}_4@\text{LiRF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{LiYF}_4$ наиболее интенсивная антистоксовая ФЛ наблюдается для $R = \text{Yb}$. Она превышает показатели НЧ с $R = \text{Y}$ и Lu в 4 раза для УФ- ($\lambda = 362 \text{ нм}$) и в 7 раз для синей ($\lambda = 450 \text{ нм}$) областей спектра (рис. 6а). Это является следствием увеличения сечения поглощения ИК-излучения НЧ из-за высокого содержания ионов Yb^{3+} в ядре и более высокой плотности накачки высокоэнергетических уровней в ионах Tm^{3+} [45]. Интенсивность полос ФЛ НЧ $\text{LiYF}_4@\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{LiYF}_4$ в УФ- и синем диапазонах превосходят аналогичные показатели НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@\text{NaYF}_4$ в 2.5

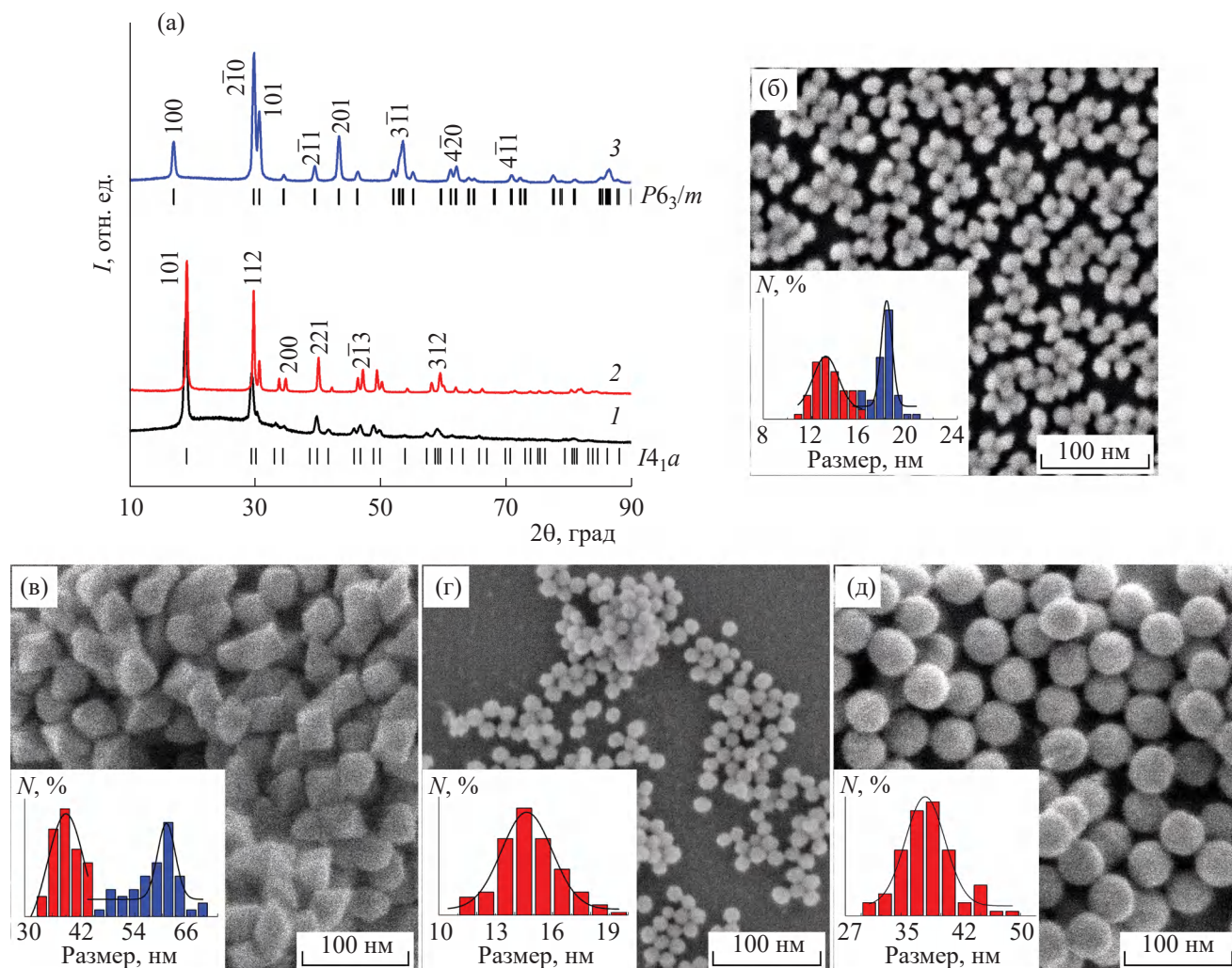


Рис. 5. Рентгенограммы НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ ($n_{\text{спрек}}:n_{\text{затр}} = 20$) (1), $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ ($n_{\text{спрек}}:n_{\text{затр}} = 160$) (2) со структурой затравка/ядро/оболочка и реперных НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (а). СЭМ-изображения НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ (б), $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ (в), $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (г), $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (д) с соответствующими гистограммами размерного распределения.

и 1.5 раза соответственно, что, вероятно, связано с большей эффективностью заселения высоколежащих энергетических уровней ионов Tm^{3+} в матрице LiYbF_4 .

Для НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ наиболее интенсивная ФЛ в зеленом (520–550 нм) и ИК- (1500–1550 нм) диапазонах наблюдается для $R = \text{Lu}$, что превосходит аналогичные характеристики для НЧ с $R = \text{Y}$ и Yb в 3 и 1.1 раза соответственно (рис. 6б). Вероятно, данный факт объясняется повышением эффективности процессов передачи энергии между активными ионами Yb^{3+} и Er^{3+} вследствие уменьшения межатомных расстояний в матрицах LiRF_4 на основе тяжелых РЗЭ. Для НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiYbF}_4:\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ наблюдается многократный рост интенсивности красной полосы (630–675 нм), что вызвано

тушением антистоксовой ФЛ вследствие активации кросс-релаксационных процессов между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} [46, 47].

НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ демонстрируют более низкую интенсивность антистоксовой ФЛ по сравнению с НЧ $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ (рис. 6б), что, вероятно, связано с большими межатомными расстояниями между активными ионами R^{3+} в тетрагональных матрицах относительно гексагональных соединений. Это негативно сказывается на эффективности процессов безызлучательного переноса энергии между активными ионами и вероятности заселения высокоэнергетических состояний ионов Er^{3+} . С другой стороны, интенсивность стоксовой ФЛ (1500–1550 нм) НЧ $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ и $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ сопоставима между

Таблица 2. Рентгенографические параметры НЧ LiRF₄ со структурой затравка/ядро/оболочка и образцов сравнения β-NaYF₄, легированных парами ионов Yb³⁺/Tm³⁺ и Yb³⁺/Er³⁺

Состав активного ядра	$n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$	Пр. гр.	Параметры решетки a/c , Å	ОКР d , нм	l , нм
LiYF ₄ :Yb/Tm	20	$I4_1/a$	5.1595(1), 10.7035(4)	15	19
LiYbF ₄ :Tm			5.1291(1), 10.5746(6)	15	20
LiLuF ₄ :Yb/Tm			5.1239(1), 10.5547(7)	14	19
LiYF ₄ :Yb/Er	160		5.1630(1), 10.7157(2)	29	57
LiYbF ₄ :Er			5.1341(1), 10.5899(2)	29	59
LiLuF ₄ :Yb/Er			5.1259(1), 10.5552(3)	30	58
β-NaYF ₄ :Yb/Tm		$P6_3/m$	5.9653(1), 3.5096(1)	16	15
β-NaYF ₄ :Yb/Er			5.9687(2), 3.5093(1)	35	39

собой, что, возможно, связано с ростом заселенности промежуточного состояния ⁴*I*_{11/2} ионов Er³⁺ в матрицах LiRF₄ вследствие меньшей эффективности антистоксового преобразования энергии и интенсификации процессов его безызлучательного распада ⁴*I*_{11/2} → ⁴*I*_{13/2}.

ВЫВОДЫ

НЧ на основе матрицы LiRF₄ (*R* = Y, Yb, Lu), легированные ионами Yb³⁺/Er³⁺ и Yb³⁺/Tm³⁺, в размерном диапазоне от 6 до 60 нм были получены методом высокотемпературного соосаждения

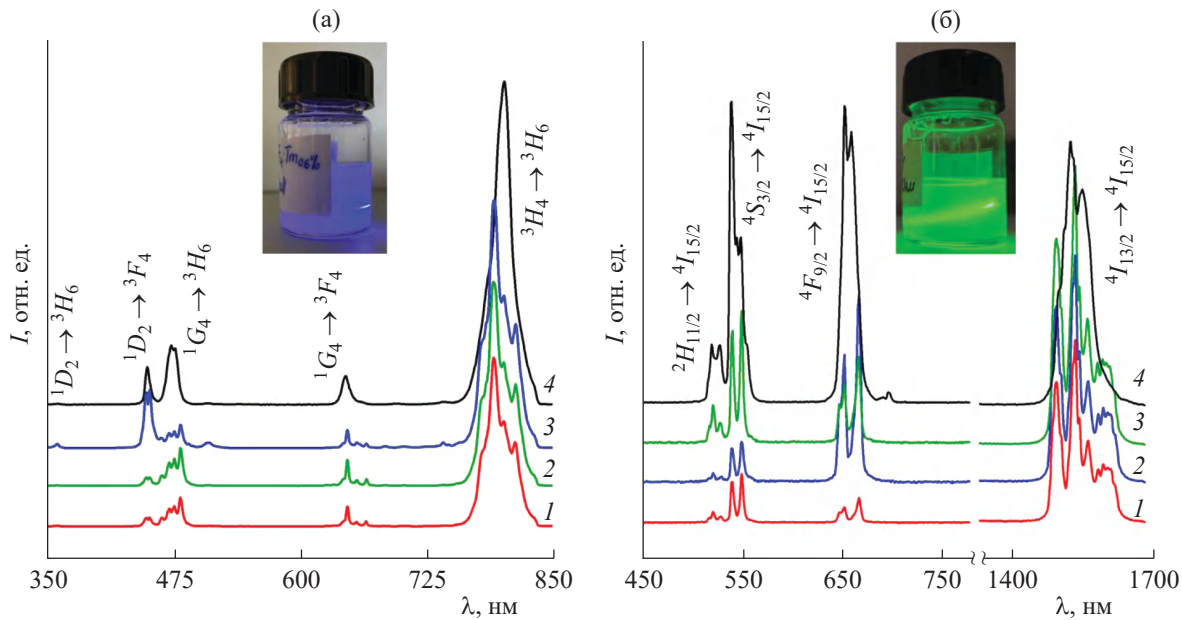


Рис. 6. Спектры ФЛ НЧ LiYF₄ (1), LiYbF₄ (2), LiLuF₄ (3), β-NaYF₄ (4), легированных ионами Yb³⁺/Tm³⁺ (а) и Yb³⁺/Er³⁺ (б). Внешний вид и наблюдаемая ФЛ коллоидов НЧ LiYF₄@LiYF₄:Yb³⁺/Tm³⁺@LiYF₄ и LiYF₄@LiLuF₄:Yb³⁺/Er³⁺@LiLuF₄, полученных при возбуждении излучением λ = 975 нм, показаны по вставкам.

ацетатных прекурсоров и комплексно охарактеризованы методами РФА, электронной микроскопии, флуоресцентной спектроскопии. Установлено, что увеличение содержания источника ионов лития в реакционной смеси позволяет получать частицы большего размера. Варьирование катионного состава матрицы LiRF_4 приводит к замедлению кинетики их роста и уменьшению размеров НЧ по ряду $R = \text{Y}-\text{Yb}-\text{Lu}$ при прочих равных условиях.

Оптимизированный метод гетерогенной кристаллизации НЧ LiRF_4 с использованием нанозатравок позволяет целенаправленно контролировать размерные характеристики соединений LiRF_4 вне зависимости от качественного состава матрицы.

НЧ $\text{LiYF}_4@(\text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+})/\text{LiYF}_4$ демонстрируют более эффективное антистоксовое преобразование ИК-квантов в излучение коротковолнового диапазона по сравнению с НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$. Интенсивность стоксовой ФЛ ($\lambda = 1530$ нм) НЧ $\text{LiYF}_4@(\text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+})/\text{LiYF}_4$ сопоставима с показателями гексагональных соединений $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{NaYF}_4$. Полученные спектроскопические данные и преимущества в технологичности синтеза позволяют рассматривать изученные наноматериалы в качестве альтернативы активно применяемым НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$, что открывает потенциальные возможности для их практического применения. Определение квантового выхода, изучение кинетики ФЛ, оптимизация легирующего состава матриц LiRF_4 являются целями дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность И.О. Горячуку за помощь в получении спектроскопических данных и их интерпретации.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части характеристики полученных образцов с использованием оборудования Центра коллективных исследований ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, оптимизация методики синтеза наночастиц проводилась в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект № 99004620).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Combes C.M., Dorenbos P., Van Eijk C.W. et al. // *J. Luminescence*. 1997. V. 71. № 1. P. 65. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(96\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(96)00118-4)
2. Каминский А.А., Ляшенко А.И., Исаев Н.П. и др. // *Квантовая электроника*. 1998. Т. 25. № 3. С. 195.
3. Loiko P., Souillard R., Guillemot L. et al. // *IEEE J. Quantum Electron.* 2019. V. 55. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1109/JQE.2019.2943477>
4. Yokota Y., Yamaji A., Kawaguchi N. et al. // *Phys. Status Solidi*. C. 2012. V. 9. № 12. P. 2279. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200290>
5. Kamada K., Hishinuma K., Kurosawa S. et al. // *Opt. Mater.* 2016. V. 61. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.019>
6. Qiu Z., Wang S., Wang W., Wu S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 26. P. 29835. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07765>
7. Vasylyev V., Villora E.G., Nakamura M. et al. // *Opt. Express*. 2012. V. 20. № 13. P. 14460. <https://doi.org/10.1364/OE.20.014460>
8. Romanova I.V., Tagirov M.S. // *Magnetic Resonance in Solids*. Electronic J. 2019. V. 21. № 4. P. 13. <https://doi.org/10.26907/mrsej-19412>
9. Zelmon D.E., Erdman E.C., Stevens K.T. et al. // *Appl. Opt.* 2016. V. 55. № 4. P. 834. <https://doi.org/10.1364/AO.55.000834>
10. Khaydukov E.V., Mironova K.E., Semchishen V.A. et al. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 35103. <https://doi.org/10.1038/srep35103>
11. Hao S., Shang Y., Li D. et al. // *Nanoscale*. 2017. V. 9. № 20. P. 6711. <https://doi.org/10.1039/C7NR01008G>
12. Zheng K., Han S., Zeng X. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 30. P. 1801726. <https://doi.org/10.1002/adma.201801726>
13. Guo Q., Wu J., Yang Y. et al. // *J. Power Sources*. 2019. V. 426. P. 178. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.039>
14. Zhou Y., Wu S., Wang F. et al. // *Chemosphere*. 2020. V. 238. P. 124648. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124648>
15. Каримов Д.Н., Демина П.А., Кошелев А.В. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2020. Т. 15. № 6. С. 699. <https://doi.org/10.1134/S1992722320060114>
16. Huang R., Liu S., Huang J. et al. // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 9. P. 4812. <https://doi.org/10.1039/D0NR09068A>
17. Yang Y., Huang J., Wei W. et al. // *Nature Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 3149. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-30713-w>
18. Федоров П.П. // *Журн. неорган. химии*. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792.
19. Mai H.X., Zhang Y.W., Si R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 19. P. 6426. <https://doi.org/10.1021/ja060212h>
20. Naccache R., Yu Q., Capobianco J.A. // *Adv. Opt. Mater.* 2015. V. 3. № 4. P. 482. <https://doi.org/10.1002/adom.201400628>
21. Wang J., Deng R., MacDonald M.A. et al. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1038/NMAT3804>

22. *Rojas-Gutierrez P.A., DeWolf C., Capobianco J.A.* // Part. Part. Syst. Charact. 2016. V. 33. № 12. P. 865. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600218>
23. *Cheng T., Marin R., Skripka A., Vetrone F.* // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 40. P. 12890. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07086>
24. *Wang J., Wang F., Xu J. et al.* // C.R. Chim. 2010. V. 13. № 6–7. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.03.021>
25. *Liu S., An Z., Huang J., Zhou B.* // Nano Res. 2023. V. 16. № 1. P. 1626. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-5121-9>
26. *Kaczmarek A.M., Suta M., Rijckaert H. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. № 10. P. 3589. <https://doi.org/10.1039/d0tc05865c>
27. *Zhang X., Wang M., Ding J. et al.* // CrystEngComm. 2012. V. 14. № 24. P. 8357. <https://doi.org/10.1039/c2ce26159f>
28. *He E., Zheng H., Gao W. et al.* // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 9. P. 3505. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.046>
29. *Chen B., Wang F.* // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. № 5. P. 1067. <https://doi.org/10.1039/C9QI01358J>
30. *Zhang L., Wang Z., Lu Z. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2014. V. 14. № 6. P. 4710. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8641>
31. *Jiang X., Cao C., Feng W. et al.* // J. Mater. Chem. B. 2016. V. 4. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1039/c5tb02023a>
32. *Carl F., Birk L., Grauel B. et al.* // Nano Res. 2021. V. 14. P. 797. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3116-y>
33. *Gao W., Zheng H., He E. et al.* // J. Luminescence. 2014. V. 152. P. 44. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.046>
34. *Li W., He Q., Xu J. et al.* // J. Luminescence. 2020. V. 227. P. 117396. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117396>
35. *Zou Q., Huang P., Zheng W. et al.* // Nanoscale. 2017. V. 9. № 19. P. 6521. <https://doi.org/10.1039/C7NR02124K>
36. *Liu J., Rijckaert H., Zeng M. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 17. P. 1707365. <https://doi.org/10.1002/adfm.201707365>
37. *Dong J., Zhang J., Han Q. et al.* // J. Luminescence. 2019. V. 207. P. 361. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.041>
38. *Wang F., Deng R., Liu X.* // Nat. Protoc. 2014. V. 9. № 7. P. 1634. <https://doi.org/10.1038/nprot.2014.111>
39. *Boyer J.C., Cuccia L.A., Capobianco J.A.* // Nano Lett. 2007. V. 7. № 3. P. 847. <https://doi.org/10.1021/nl070235+>
40. *Koshelev A.V., Arkharova N.A., Khaydukov K.V. et al.* // Crystals. 2022. V. 12. № 5. P. 599. <https://doi.org/10.3390/cryst12050599>
41. *Wang F., Han Y., Lim C.S. et al.* // Nature. 2010. V. 463. № 7284. P. 1061. <https://doi.org/10.1038/nature08777>
42. *Liu Q., Sun Y., Yang T. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 43. P. 17122. <https://doi.org/10.1021/ja207078s>
43. *Damasco J.A., Chen G., Shao W. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 16. P. 13884. <https://doi.org/10.1021/am503288d>
44. *Huang X.* // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 7. P. 2165. <https://doi.org/10.1364/OME.6.002165>
45. *Alyatkin S., Asharchuk I., Khaydukov K. et al.* // Nanotechnology. 2016. V. 28. № 3. P. 035401. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/28/3/035401>
46. *Gao D., Zhang X., Chong B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 6. P. 4288. <https://doi.org/10.1039/C6CP06402G>
47. *Schroter A., Märkl S., Weitzel N., Hirsch T.* // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 26. P. 2113065. <https://doi.org/10.1002/adfm.202113065>

SYNTHESIS FEATURES OF LiRF_4 ($R = \text{Er-Lu}$) NANOPARTICLES BY THE HIGH-TEMPERATURE CO-PRECIPIATION METHOD AND THEIR PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES

© 2024 A. V. Koshelev^{1,*}, V. V. Artemov¹, N. A. Arkharova¹,
Mir Saeed Seyed Dorraji², D. N. Karimov¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute,” Moscow, Russia*

²*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

* Correspondence to: avkoshelev03@gmail.com

Nanoparticles of LiRF_4 ($R = \text{Y, Yb, Lu}$), activated with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ions, were obtained by the high-temperature co-precipitation method. The influence of the precursor molar ratio and the cationic composition of matrices on their dimensionality and morphology was studied. A method for the heterogeneous crystallization of these compounds using LiYF_4 nanoseeds was optimized, which opens up opportunities for controlled synthesis of LiRF_4 nanoparticles with controllable characteristics. Among the studied objects, $\text{LiYF}_4@ \text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ nanoparticles demonstrate the most intense anti-Stokes photoluminescence in the UV ($\lambda = 362 \text{ nm}$) and blue ($\lambda = 450 \text{ nm}$) ranges, exceeding similar indicators for $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4$ particles. $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ nanoparticles are the most efficient converters of IR radiation in the $\lambda = 1530 \text{ nm}$ range among the investigated isostructural matrices and exhibit similar spectral-luminescent properties to the $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}_3^{3+}/\text{Er}_3^{3+}@ \text{NaYF}_4$ compound with an equivalent degree of codoping. The obtained results allow considering $\text{LiYF}_4@ \text{LiYbF}_4:\text{Tm}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ and $\text{LiYF}_4@ \text{LiLuF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@ \text{LiYF}_4$ nanoparticles as a real alternative to the most widely used phosphors based on the hexagonal matrix $\beta\text{-NaYF}_4$ for photonics and biotechnology applications.