

Подходы к массовому синтезу люминесцентных фторидных наноматериалов

А.В. Кошелев, Н.А. Архарова, Д.Н. Каримов

В работе приводятся результаты оптимизации методик массового синтеза фотолюминесцентных наночастиц β - NaRF_4 ($R=\text{Y, Er-Lu}$) в рамках технологических подходов «сверху вниз» и «снизу вверх». Отработаны технологические режимы высокоэнергетического помола поликристаллов β - NaRF_4 , полученных направленной кристаллизацией расплава, для синтеза частиц в размерном диапазоне до 100 нм с массовым выходом до 2.5 г за один технологический процесс. Показано, что последующая процедура их термообработки в присутствии соответствующих трифторацетатных прекурсоров в среде высококипящих органических растворителей позволяет значительно повысить их фотолюминесцентные характеристики за счет пассивирования поверхности. Разработан и оптимизирован метод синтеза наночастиц β - NaRF_4 за счет гетерогенной кристаллизации на ультрамелких затравочных кристаллах, позволяющий стабилизировать процесс роста, определяемый полиморфизмом данного класса соединений. Продемонстрирована эффективность данного метода для массового синтеза НЧ β - NaRF_4 на основе «тяжелых» лантаноидов (до 50 г) со структурой «затравка-ядро-оболочка» в широком размерном диапазоне с контролируруемыми морфологическими и структурными характеристиками.

Ключевые слова: наночастицы, фториды, редкоземельные элементы, высокоэнергетический помол, термолиз прекурсоров, гетерогенная кристаллизация, фотолюминесценция.

**Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 17-00-00118, 18-29-20064, 19-02-00877 и 20-52-56017).*

Введение

Фторидные наночастицы (НЧ), активированные ионами РЗЭ, в настоящее время являются востребованными материалами в различных высокотехнологичных областях науки и техники благодаря своим уникальным оптическим и спектроскопическим характеристикам [1]. Коротковолновая граница собственного поглощения (вплоть до 140 нм), химическая и термическая стабильность фторидных соединений, узкие фоновые спектры, высокая изоморфная емкость по отношению к РЗЭ позволяют генерировать в этом классе соединений люминесценцию в широком спектральном диапазоне, реализующуюся как по стоксовому, так и по антистоксовому механизмам в зависимости от природы возбуждения, и создавать материалы с контролируемыми спектрально-люминесцентными свойствами для задач биовизуализации и тераностики [2], наноинженерии и 3D-принтинга [3], сенсорики и фотокатализа [4], антиконтрафактной [5] и телекоммуникационной [6] сфер, солнечной энергетики [7] и т. д. Из ряда изученных под эти задачи фторидных матриц на данный момент наиболее эффективными и широко применяемыми на практике принято считать соединения на основе двойных фторидов натрия и РЗЭ NaRF_4 ($R=\text{Gd, Y, Yb, Lu}$), легированных парами

ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ (рис. 1а-с) [8].

Размерность и локальная симметрия (ЛС) ионов РЗЭ в матрице во многом определяют эффективность преобразования возбуждающего излучения. Для соединений в бинарных системах NaF-RF_3 ($R=\text{Y, Er-Lu}$) эквимолярному составу NaRF_4 соответствуют две нестехиометрические фазы: высокотемпературная (α) кубическая $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z=4$) и низкотемпературная гексагональная (β) $\text{Na}_{3x}\text{Y}_{2-x}\text{F}_6$ (пр. гр. $P6_3/m$, $Z=1$), являющиеся полиморфными модификациями [9]. При этом более низкая ЛС РЗЭ в гексагональной матрице (C_{3h}) вызывает рост эффективности апконверсионной фотолюминесценции (ФЛ) практически на порядок по сравнению с кубическими аналогами (ЛС РЗЭ D_{4v}) [8, 10] из-за



КОШЕЛЕВ
Александр Владимирович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККИФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



АРХАРОВА
Наталья Андреевна
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККИФ, НИЦ «Курчатовский
институт»



КАРИМОВ
Денис Нуриманович
Институт кристаллографии
им. А.В. Шубникова,
КККИФ, НИЦ «Курчатовский
институт»

более выраженного штарковского расщепления $4f$ -мультиплетов и, как следствие, повышения вероятности протекания электронных $4f$ - $4f$ переходов в ионах РЗЭ, что предопределяет наибольший интерес к исследованию и практическому использованию НЧ NaRF_4 , находящихся именно в β -фазе. Подавляющее число современных работ связано с оптимизацией методов химического синтеза «снизу вверх» и изучением свойств частиц преимущественно на основе матрицы $\beta\text{-NaYF}_4$, которая стала уже признанным эталоном как самый эффективный, при соответствующем уровне легирования, апконверсионный преобразователь ИК-излучения.

Исследований изоструктурных НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «тяжелых» РЗЭ ($R=\text{Yb, Lu}$) относительно немного, что связано со сложностями в их получении, но эти нанообъекты являются весьма привлекательными для разработки. Это обусловлено следующими факторами: во-первых, предполагается, что в матрицах $\beta\text{-Na(Yb, Lu)F}_4$, легированных ионами РЗЭ, эффективность передачи энергии от сенсибилизаторов к активаторам значительно возрастает за счет уменьшения межатомных расстояний вследствие эффекта лантаноидного сжатия, что приводит к повышению интенсивности антистоксовой ФЛ на порядок по сравнению с НЧ $\beta\text{-NaYF}_4$ [11]; во-вторых, полное изоморфное замещение ионов Y^{3+} ионами Yb^{3+} , которые являются сенсибилизаторами ИК-квантов, также способствует комплексному росту как стоксовой, так и антистоксовой ФЛ за счет более эффективного поглощения возбуждающего инфракрасного излучения [12, 13].

Для удовлетворения растущего технологического спроса на данный класс нанолюминофоров немаловажным аспектом является возможность масштабирования их производства [14]. Несмотря на интенсивное развитие методологических подходов «снизу вверх» к

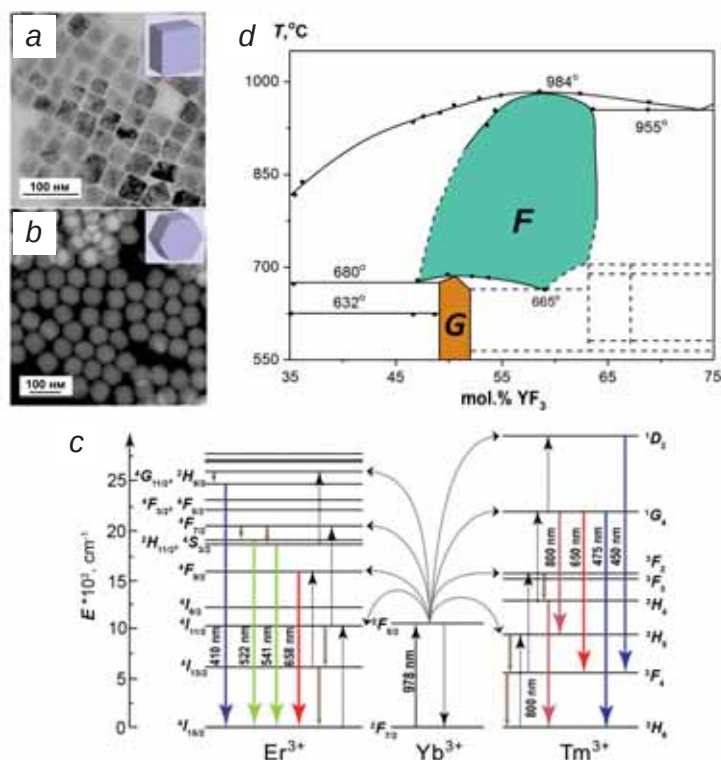


Рис. 1. ПЭМ-изображения НЧ NaRF_4 : кубической α - (a) и гексагональной β -фазы (b); c – механизм переноса энергии в парах ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ при возбуждении излучением $\lambda=978$ нм; в d – участок фазовой диаграмма системы NaF-YF_3 ; цветом обозначены области существования кубической (F) и гексагональной (G) фаз соответственно.

химическому синтезу НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ (методы термолиты или высокотемпературного соосаждения прекурсоров в неводных средах, гидро/сольвотермального синтеза [15–17] и т. д.), их производительность не превышает граммовых количеств (в среднем 0.3–0.7 г). Описаны удачные попытки масштабирования методики высокотемпературного соосаждения для НЧ $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «легких» представителей лантаноидного ряда ($R=\text{Gd, Y}$) вплоть до 60 г за синтез [18–20]. Однако для соединений $\beta\text{-NaRF}_4$ на основе «тяжелых» лантаноидов ($R=\text{Er-Lu}$) потенциал масштабирования синтеза ограничивается особенностями их полиморфизма. Нуклеация на начальном этапе синтеза НЧ α -фазы, термодинамическая стабильность которой возрастает с увеличением порядкового номера Z иона R^{3+} , и замедленная кинетика фазового полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ превращения, протекающего при высоких ($\sim 320\text{--}330^\circ\text{C}$) температурах и продолжительном синтезе (60–120 мин), определяют тенденцию кристаллизации частиц $\beta\text{-NaRF}_4$ субмикронного и микронного размерных диапазонов или образцов смешанного фазового состава [15, 16]. К тому же при увеличении массогабаритных параметров процесса снижение эффективности процессов тепло- и массопереноса негативно влияет на дисперсность полученных объектов. В рамках технологии «сверху вниз» простой и экологичный метод высокоэнергетического помола исходных объемных материалов имеет перспективы крупномасштабного производства однофазных НЧ, но

полидисперсность и морфологическое несовершенство существенно ограничивает возможности использования полученных помолом нанобъектов в биотехнологических процессах и наносенсорике. Кроме того, существуют дополнительные сложности получения фторидных НЧ данным методом, связанные с их склонностью к механо-гидролизу, возможностью загрязнения целевого продукта материалами размольной гарнитуры и времязатратностью процесса помола [1].

Таким образом, разработка простых и универсальных подходов к масштабируемому синтезу многофункциональных ФЛ наноматериалов на основе кристаллических матриц β -Na(Yb, Lu)F₄, легированных ионами РЗЭ, с требуемыми размерными, морфологическими и структурными характеристиками является крайне актуальной задачей для расширения их потенциала практического применения и дальнейшего развития нанопотоники [14].

Результаты и обсуждение

Масштабный синтез фторидных НЧ β -NaRF₄ методом высокоэнергетического помола

Метод высокоэнергетического помола успешно применялся как для механохимического синтеза различных

бинарных и сложных фторидов щелочных, щелочно- и редкоземельных металлов из индивидуальных компонентов для задач твердой ионики и фотоники [21, 22], так и для получения ФЛ НЧ фторидов путем нанонизации исходных объемных моно- и поликристаллов или микропорошков, полученных твердофазным синтезом [23, 24]. Однако, наряду с описанными выше причинами, сравнительно низкий массовый выход наноразмерной фракции не позволил обеспечить широкого распространения методов механохимии и механического диспергирования для синтеза данного класса соединений.

Результаты апробации метода высокоэнергетического помола в планетарной шаровой мельнице для получения НЧ β -NaRF₄, легированных ионами РЗЭ, представлены в работе [25]. В рамках данного метода были изучены несколько подходов к получению НЧ: 1) механохимический синтез (МС) из соответствующих фторидных компонентов и 2) высокоэнергетический помол (ВП) объемных поликристаллических слитков β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%), полученных методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава. Оптимизацию экспериментальных параметров процесса проводили путем варьирования продолжительности помола (от 4 до 14 ч для МС и от 1.5 до 16 ч для ВП) и среды проведения процесса («сухой» и «мокрый» в присутствии олеиновой кислоты для ВП). В качестве модельного объекта было выбрана матрица β -NaYF₄.

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2а), в процессе механосинтеза исходных фторидов однофазных образцов β -NaYF₄ получить не удалось даже при максимальной продолжительности механического помола (до 14 ч). Наличие на рентгенограмме сигналов от исходного порошка YF₃ (пр. гр. *Pnma*), гексагональной β - (пр. гр. *P6₃/m*) и кубической α - (пр.

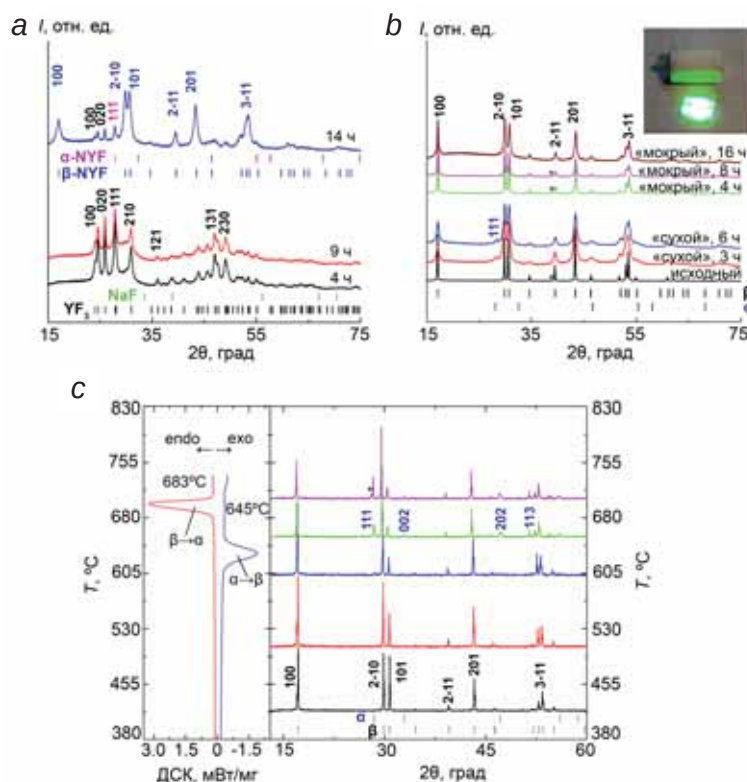


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных в результате: механосинтеза из исходных фторидов (а), «сухого» и «мокрого» помола (б) при различной продолжительности процесса; внешний вид поликристаллического слитка состава β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) при возбуждении ИК-излучением ($\lambda=978$ нм) показан во вставке. Указаны положения рефлексов брэгговского отражения для пр. гр. *Pnma* (YF₃), *P6₃/m*(β -NaYF₄) и *Fm3m*(α -NaYF₄), звездочками отмечены рефлексы NaF; с – ДСК кривые и рентгенограммы кристаллов β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%), полученные при отжиге в температурном диапазоне 400°C < T < 700°C. Рефлекс соответствующий фазе YO₂, отмечен звездочкой.

гр. $Fm\bar{3}m$) фаз NaYF_4 обусловлено неполнотой протекания как механохимической реакции $\text{NaF} + \text{YF}_3$, так и полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода для соединения NaYF_4 .

При «сухом» помоле поликристаллов $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ наблюдается их фазовая $\beta \rightarrow \alpha$ -трансформация с преимущественным содержанием гексагональной фазы $\beta\text{-NaYF}_4$ (рис. 2b), однако временной зависимости изменения количества α -фазы в смеси не обнаружено. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературного РФА (рис. 2с), граница температурной устойчивости β -фазы составляет 650°C , что коррелирует с данными [26]. Таким образом, наблюдаемый фазовый переход может быть обусловлен как нестабильностью соединения $\beta\text{-NaRF}_4$ при повышенных локальных давлениях, развивающихся в процессе ударного воздействия [27], так и повышенных температурах, которые могут достигать $\sim 1000^\circ\text{C}$ в местах контакта мельющих тел.

В случае «мокрого» помола слитка в среде олеиновой кислоты структурных изменений образца не наблюдается даже при увеличении длительности помола до 16 ч. Успешный переход исходного кристаллического микропорошка в наносостояние подтвержден результатами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 3а–с).

Средний размер полученных в результате помола частиц нерегулярной формы уменьшается от 150 нм (4 ч) до 30 нм (за 16 ч помола). Для частиц, полученных при большей продолжительности помола, наблюдается более узкое их размерное распределение с преобладанием частиц наноразмерной фракции, что подтверждается повышением седиментационной устойчивости коллоидов НЧ 16-часового помола (рис. 3d). Мы предполагаем, что наличие в системе жидких по-

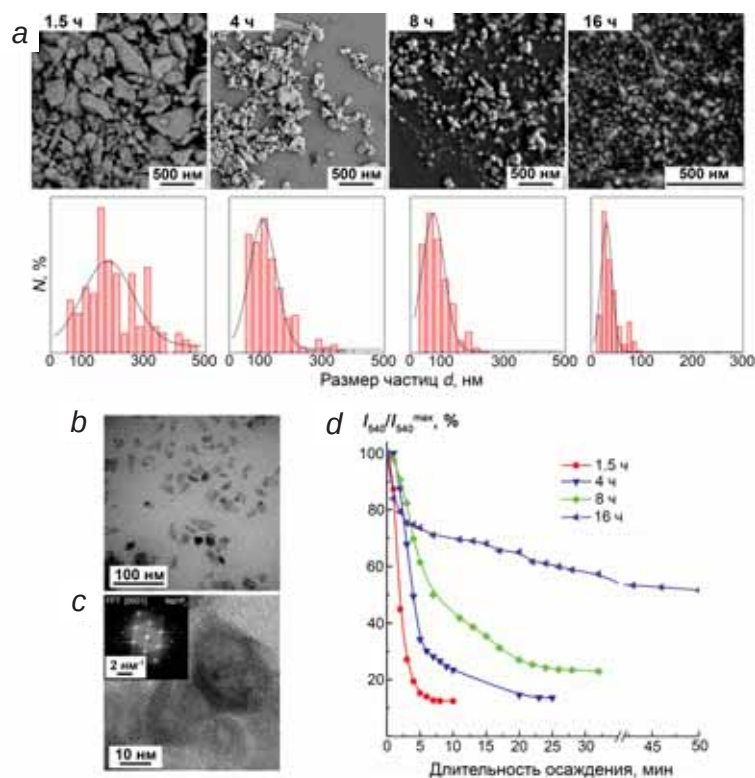


Рис. 3. а – СЭМ-изображения и соответствующие гистограммы размерного распределения частиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$, полученные при различной продолжительности «мокрого» помола; б) ПЭМ- и в) ВРЭМ-изображение с соответствующим изображением преобразования Фурье, зарегистрированным вдоль направления $[0001]$, НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ (с), полученных в результате 16-часового помола; д – зависимость интенсивности ФЛ коллоидов частиц в гексане ($\lambda = 540$ нм) от продолжительности механического помола.

верхностно-активных веществ способствует более тонкому нанопомолу порошков $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$ без проявления каких-либо его фазовых трансформаций за счет улучшения процессов теплопереноса от частиц к жидкости, позволяя предотвратить сильный локальный перегрев при механическом воздействии, и стабилизировать поверхность измельчаемых частиц, препятствуя их агрегированию. Массовый выход наноразмерной (до 50–70 нм) фракции частиц после процедуры седиментации варьируется в пределах 40–50% от начальной загрузки, что составляет $\sim 2\text{--}2.5$ г. Вероятно, данный подход позволяет получить НЧ с более узким размерным распределением путем дальнейшего увеличения длительности механического помола. Однако целесообразность увеличения длительности помола может оказаться сомнительной вследствие повышения рисков загрязнения конечного продукта материалами размольной гарнитуры. Представленный подход был успешно адаптирован для получения перспективных с точки зрения спектрально-люминесцентных характеристик НЧ на основе моноклинной матрицы BaY_2F_8 , технологические возможности синтеза которой в наносостоянии химическими методами ограничены [28].

Процедура пассивации поверхности НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb(20\%)/Er(2\%)}$, полученных методом механо-диспергирования, для снижения безызлучательных по-

тер энергии на приповерхностных дефектах, реализуемая путем термической обработки нанодисперсии в присутствии прекурсоров Na и РЗЭ при температурах 300–320°C в среде высококипящих растворителей, приводит к трансформации их морфологии от нерегулярной (рис. 3b) до правильной формы, близкой к гексагональной, которая задается кристаллической структурой, со средними размерами 50–90 нм и значительному росту интенсивности апконверсионной ФЛ (рис. 4). Таким образом, комбинация методов высокоэнергетического помола и высокотемпературного разложения трифторацетатных прекурсоров позволяет увеличить выход конечного продукта до 5 г за синтез, что уже может быть перспективным для массового производства этих НЧ.

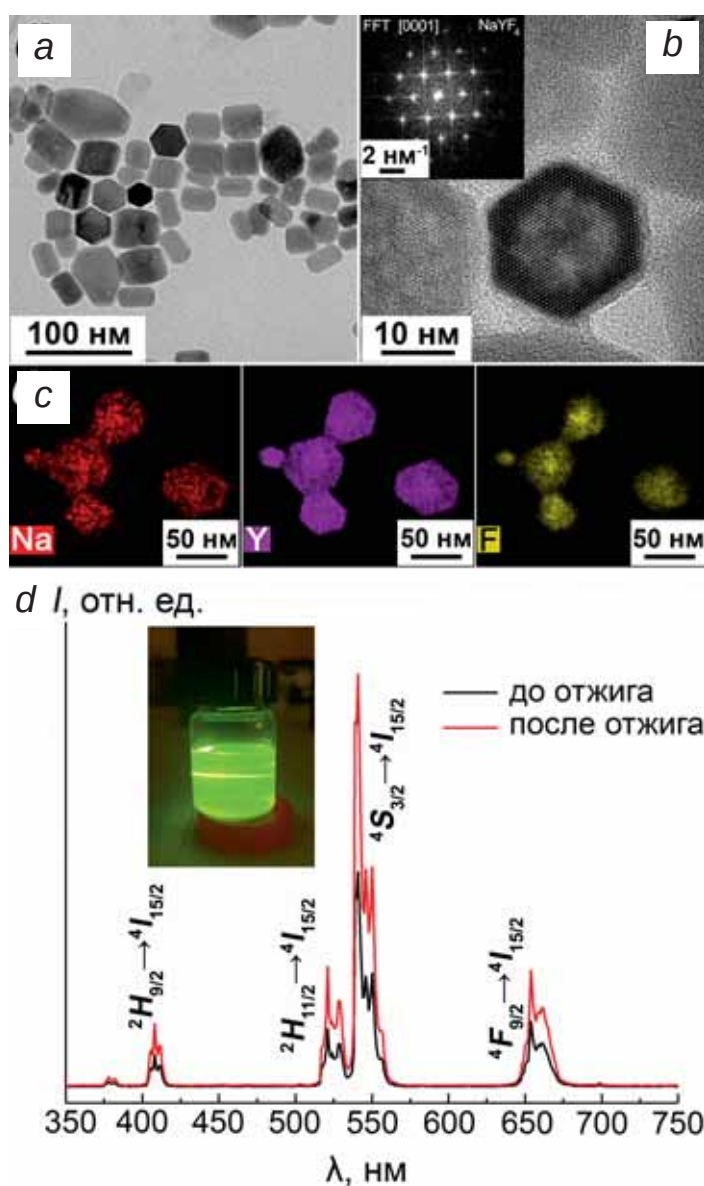


Рис. 4. а – ПЭМ- и ВРЭМ-изображения с соответствующей диаграммой синтеза Фурье, зарегистрированной вдоль направления [0001]; б – фракции НЧ β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) 16-часового помола после термообработки; в – изображения элементного картирования: Na L-линия (красный), Y L-линия (фиолетовый), F K-линия (желтый); д – интенсивная зеленая люминесценция и спектры ФЛ ($\lambda_{\text{возб}}=978$ нм) коллоидов НЧ 16-часового помола до и после процедуры термообработки.

Масштабный синтез

фторидных НЧ β -NaRF₄ методом гетерогенной кристаллизации

Получение однофазных частиц β -Na(Yb, Lu)F₄, содержащих ионы «тяжелых» лантаноидов, в наностоянии протекает в более жестких экспериментальных условиях, в том числе при значительных отклонениях мольного состава прекурсоров Na⁺:R³⁺:F⁻ от номинальной стехиометрии конечного соединения, что приводит к образованию большого количества побочных примесных продуктов (например, фторида натрия), сепарация которых от целевой фазы является нетривиальной и трудоемкой задачей или требует обязательного применения высокотехнологичного дорогостоящего оборудования [16, 29, 30]. В связи с этим перспективным направлением исследований является переход от гомогенной массовой кристаллизации к двухстадийной стратегии получения наночастиц β -Na(Yb, Lu)F₄ методом гетерогенной кристаллизации на ультрамелких (размером 3–5 нм) оптически инертных нанозатравках β -NaYF₄ путем эпитаксиального наращивания на их поверхность слоев β -NaRF₄, легированных ионами РЗЭ (рис. 5a).

Наличие в реакционной среде затравок гексагональной фазы позволит стабилизировать процесс кристаллизации целевой фазы за счет значительного снижения энергетического барьера ΔG и ускорения кинетики фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, не требуя избыточного количества прекурсоров. Уменьшение размерности нанозатравок диктуется как минимальным искажением итогового катионного состава НЧ, так и снижением размерности получаемых частиц вплоть до 10 нм, что востребовано в медицинских *in vivo* приложениях.

На начальном этапе синтеза получали ультрамелкие нанокристаллы-затравки β -NaYF₄ методом высокотемпературного соосаждения путем варьирования катионного

состава матрицы (солегирирование ионами Gd^{3+}) и продолжительности синтеза. Методами РФА и ПЭМ было показано, что обеспечение мольного соотношения прекурсоров $n(Y^{3+}):n(Gd^{3+})=1:1$ и выдержка реакционной смеси в течение 15 минут соответствуют наиболее благоприятным условиям кристаллизации монодисперсных НЧ гексагональной фазы с размером ~ 4 нм, которые в последующем использовали в качестве исходных нанозатравок (рис. 5b–d). Необходимые нанозатравки могут быть также получены методом высокоэнергетического помола с последующим отделением фракции нужного размера с помощью седиментации.

На втором этапе проводилось эпитаксиальное наращивание на поверхность полученных затравок слоев $\beta-NaF_4$, легированных ионами РЗЭ. Надежность методики гетерогенной кристаллизации была подтверждена пробными экспериментами по наращиванию слоев $\beta-NaF_4$ на нанозатравках $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$ различного химического состава. Для нанесения каждой оболочки использовали эквимольное соотношение прекурсоров $n(Na^+):n(R^{3+})=1:1$. Суммарное соотношение количества прекурсоров, использованных для нанесения оболочки, и нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$ $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ варьировалось в диапазоне от 2:1 до 230:1. Рентгенограммы полученных многослойных структур (рис. 6a) индицируются в пр. гр. $R\bar{6}_3/m$ без проявления каких-либо рефлексов от примесных фаз. Результаты ПЭМ и энергодисперсионного анализа выращенных на затравках НЧ при нанесении четырех оболочек, представленные на (рис. 6b,c), продемонстрировали их успешное наращивание на исходные нанозатравки и формирование монодисперсных гексагональных структур со средним размером 26 нм. Структурные и размерные данные полученных

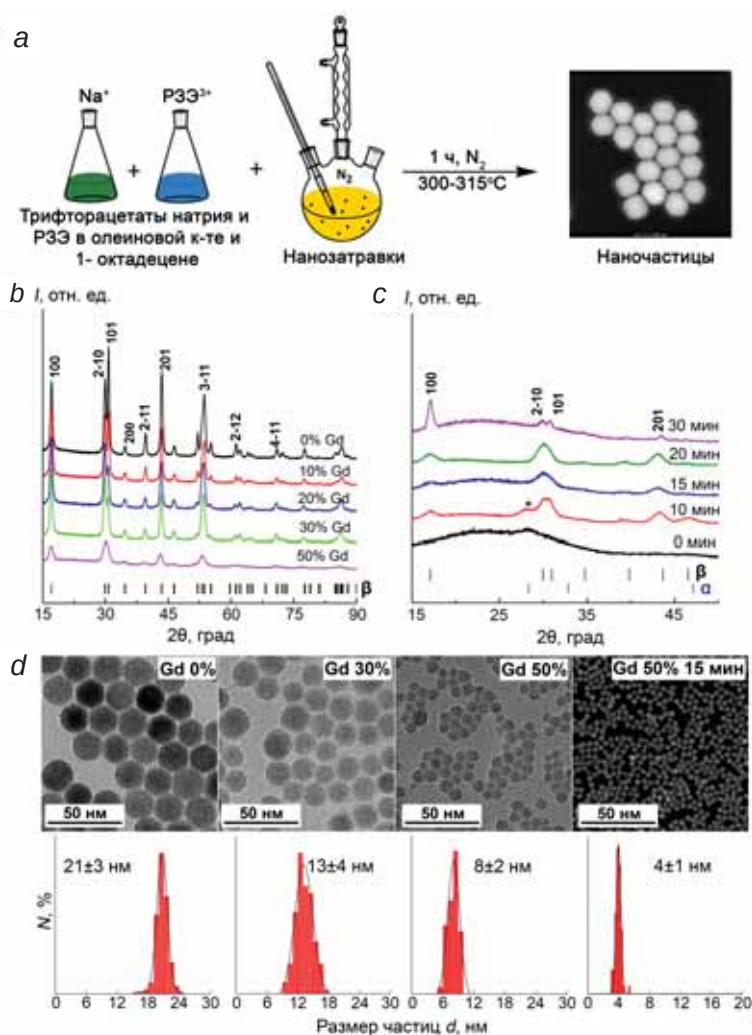


Рис. 5. а – Упрощенная схема методики гетерогенной кристаллизации НЧ $\beta-NaF_4$ на нанозатравках $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$; б – рентгенограммы нанозатравок $\beta-NaY_{1-x}Gd_xF_4$, полученных при различном уровне легирования ионами Gd^{3+} ; в – рентгенограммы нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$, полученных при различной продолжительности синтеза; д – ПЭМ-изображения и соответствующие гистограммы размерного распределения нанозатравок, полученных при варьировании их химического состава и продолжительности синтеза.

многослойных структур представлены в табл. 1. Полученная зависимость среднего размера НЧ от соотношения $n_{\text{прек}}:n_{\text{затр}}$ (рис. 6d), которая аппроксимируется формулой:

$$d = 42.940 - 37.679 \cdot \exp \left[-0.013 \cdot \left(\frac{n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}} \right) \right]$$

(где d – ОКР, нм; $n_{\text{прек}}$ – содержание прекурсоров натрия и РЗЭ для нанесения оболочки; $n_{\text{затр}}$ – содержание нанозатравок $\beta-NaYF_4:Gd(50\%)$, моль), обеспечивает возможность контролируемого синтеза данного класса наночастиц в широком размерном диапазоне, позволяя исключить любое влияние различных параметров эксперимента.

Масштабный синтез фторидных НЧ со структурой «нанозатравка–активное ядро–инертная оболочка» пред-

Таблица 1. Рентгенографические параметры многослойных НЧ, выращенных на нанозатравках $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$

№ п/п	Состав оболочки	$\frac{\Sigma n_{\text{прек}}}{n_{\text{затр}}}$	Параметры решетки, Å	ОКР, нм
			$R6_3/t$	
1	$\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$	0	$a=6.004(1), c=3.540(1)$	4.5
2	$\beta\text{-NaLuF}_4\text{:Er}(20\%)$	2	$a=5.948(1), c=3.459(1)$	6
3	$\beta\text{-NaYbF}_4$	8	$a=5.951(5), c=3.469(3)$	10
4	$\beta\text{-NaYF}_4$	34	$a=5.973(2), c=3.496(1)$	19
5	$\beta\text{-NaYbF}_4\text{:Gd}(40\%)/\text{Tm}(1\%)$	69	$a=5.984(3), c=3.508(2)$	28
6	$\beta\text{-NaNdF}_4$	121	$a=6.036(1), c=3.550(1)$	34
7	$\beta\text{-NaYF}_4$	231	$a=6.014(5), c=3.555(3)$	42

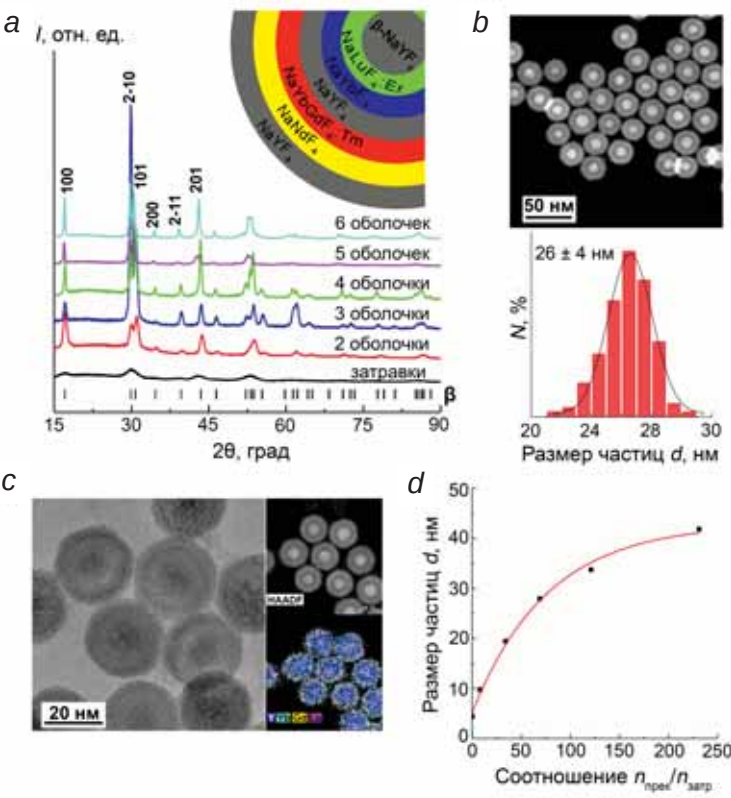


Рис. 6. а – Рентгенограммы НЧ, полученных в результате нанесения на нанозатравки $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$ шести оболочек, схематическое изображение полученной многослойной структуры и химический состав оболочек приведены во вставке; б – ПРЭМ-изображение НЧ после нанесения четырех эпитаксиальных оболочек и соответствующая гистограмма размерного распределения; с – ВРЭМ- и ПРЭМ-изображения НЧ после нанесения четырех эпитаксиальных оболочек и соответствующие изображения элементного картирования: Y L-линия (синий), Yb M-линия (голубой); Gd L-линия (желтый), Lu L-линия (сиреневый); д – зависимость размера НЧ от соотношения $n_{\text{прек}}/n_{\text{затр}}$.

ложенным выше методом гетерогенной кристаллизации был реализован на примере НЧ состава $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$ – $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)$ – NaLuF_4 . Исходя из полученной ранее зависимости для получения НЧ заданного состава со средним размером кристаллитов (ОКР) 30–35 нм и теоретическим массовым выходом ~50 г были пропорционально увеличены массогабаритные параметры синтеза (за-

грузки прекурсоров и объем реакционной среды). Согласно данным РФА и ПЭМ, за один технологический процесс, который составил 6 ч синтеза, было получено 49.5 г монодисперсных НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$ – $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)$ – NaLuF_4 «бобовидной» формы со средними размерами 39×27 нм и выходом ~97 масс.% относительно теоретического (рис. 7). Значительное увеличение продолжительности эксперимента относительно стандартных показателей объясняется снижением эффективности процессов тепло- и массопереноса вследствие значительного увеличения ее объема и загрузок прекурсоров, что, в свою очередь, требует тщательного контроля перемешивания реакционной смеси. Таким образом, двухстадийный метод гетерогенной кристаллизации обеспечивает возможности крупномасштабного синтеза данного класса соединений с контролируемой морфологией, кристаллической структурой, однородными спектрально-оптическими свойствами и расширенной функциональностью. В отличие от приведенных выше методов масштабирования синтеза НЧ на основе матрицы $\beta\text{-NaGdF}_4$, данный методологический подход является универсальным и может применяться для соединений всего лантаноидного ряда.

Закключение

В данной работе представлены подходы к высокопроизводительному синтезу люминесцентных НЧ β - NaRF_4 ($R=\text{Y, Yb, Lu}$), легированных ионами РЗЭ, методами высокоэнергетического помола исходных объемных и гетерогенной кристаллизации. Показано, что методика механо-синтеза из отдельных фторидных компонентов является малоэффективной для получения однофазных НЧ β - NaRF_4 вследствие высокой продолжительности процесса и неполноты протекания реакции. Методика «сухого» помола поликристаллических буль β - $\text{NaYF}_4\text{:Yb}(20\%)/\text{Er}(2\%)$ приводит к их фазовой $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации, что обусловлено метастабильностью β -фазы при повышенных локальных давлениях и температуре, развивающихся при механическом воздействии. Высокоэнергетический помол поликристаллических образцов в присутствии олеиновой кислоты, экологичный и простой с технологической точки зрения, обеспечивает получение однофазных НЧ в наноразмерном диапазоне до 2.5 г конечного продукта за один экспериментальный цикл, что значительно превышает массовый выход существующих стандартных химических методов синтеза таких материалов, с перспективой дальнейшего масштабирования. Последующее покрытие НЧ инертной оболочкой обеспечивает значительное улучшение их ФЛ характеристик.

В рамках подхода «снизу вверх» были оптимизированы условия получения ультрамелких (4 нм) нанозатравок β - $\text{NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$ методом высокотемпературного соосаждения в безводной инертной среде. Пока-

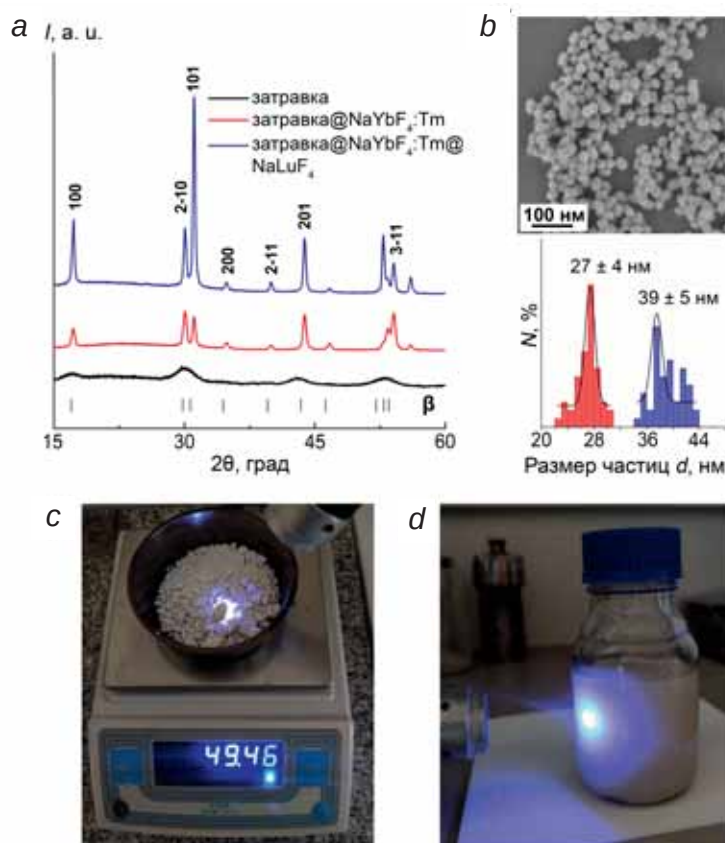


Рис. 7. а – рентгенограммы НЧ $\text{NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)$ и $\beta\text{-NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)\text{-NaLuF}_4$, выращенных на нанозатравках $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)$; б – ПЭМ-изображение НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)\text{-NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)\text{-NaLuF}_4$; внешний вид с – сухого порошка и d – коллоида в гексане НЧ $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Gd}(50\%)\text{-NaYbF}_4\text{:Tm}(0.6\%)\text{-NaLuF}_4$ при возбуждении излучением с $\lambda=978$ нм.

зано, что нанозатравки стабилизируют процесс синтеза НЧ β - NaRF_4 даже на основе «тяжелых» лантаноидов, которые в настоящее время трудно получить с помощью традиционных синтетических подходов. Это открывает возможности направленного синтеза НЧ с заданными и контролируруемыми структурными и спектрально-люминесцентными свойствами в широком размерном диапазоне. На данный момент увеличение массогабаритных параметров процесса позволяет синтезировать до 50 г монодисперсных НЧ на основе матрицы β - NaYbF_4 , что открывает перспективы для их крупномасштабного производства и более интенсивного внедрения в фотонику и биотехнологии в качестве люминесцентных меток видимого и ближнего ИК-диапазона.

Целью дальнейших изысканий остается оптимизация катионного состава матрицы β - NaRF_4 и легирующих компонентов, обеспечивающих максимальную квантовую эффективность НЧ, а также поиск альтернативных кристаллических матриц, более технологичных с точки зрения их синтеза в наносостоянии и улучшенными показателями ФЛ характеристик.

Литература

1. Д.Н. Каримов, П.А. Демина, А.В. Кошелев, В.В. Рочева, А.В. Соколов, А.Н. Генералова, В.П. Зубов, Е.В. Хайдуков, М.В. Ковальчук, В.Я. Панченко
Российские нанотехнологии, 2020, 15(6), 699.
DOI: 10.1134/S1992722320060114
2. Z. Di, B. Liu, J. Zhao, Z. Gu, Y. Zhao, L. Li
Sci. Adv., 2020, 6(25), eaba9381. DOI: 10.1126/sciadv.aba9381.
3. V.V. Rocheva, A.V. Koroleva, A.G. Savelyev, K.V. Khaydukov, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, A.E. Guller, V.A. Semchishen, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov
Sci. Rep., 2018, 8(1), 3663. DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0.
4. Y. Zhou, S. Wu, F. Wang, Q. Li, C. He, N. Duan, Z. Wang
Chemosphere, 2020, 238, 124648.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124648.
5. S. Liu, L. Yan, Q. Li, J. Huang, L. Tao, B. Zhou
J. Chem. Eng., 2020, 397, 125451. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125451.
6. X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin
Opt. Mater. Express, 2013, 3(2), 270.
DOI: 10.1364/OME.3.000270.
7. S. Hao, Y. Shang, D. Li, H. Ágren, C. Yang, G. Chen
Nanoscale, 2017, 9(20), 6711. DOI: 10.1039/c7nr01008g.
8. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys
Nanoscale, 2016, 8(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
9. П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, И.В. Яроцкая, В.В. Арбенкина
Журнал неорганической химии, 2008, 53(11), 1802.
10. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2006, 45(17), 2802.
DOI: 10.1002/anie.200503966
11. Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, F. Li
J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(43), 17122.
DOI: 10.1021/ja207078s.
12. X. Zhai, S. Liu, Y. Zhang, G. Qin, W. Qin
J. Mater. Chem. C, 2014, 2(11), 2037.
DOI: 10.1039/C3TC31760A.
13. B. Shen, S. Cheng, Y. Gu, D. Ni, Y. Gao, Q. Su, W. Feng, F. Li
Nanoscale, 2017, 9(5), 1964. DOI: 10.1039/C6NR07687D.
14. П.А. Демина, К.В. Хайдуков, В.В. Рочева, Р.А. Акасов, А.Н. Генералова, Е.В. Хайдуков
Фотоника, 2022, 16(8), 600.
DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.8.600.602.
15. H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You, C.H. Yan
J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(19), 6426. DOI: 10.1021/ja060212h.
16. R. Shi, X. Ling, X. Li, L. Zhang, M. Lu, X. Xie, L. Huang, W. Huang
Nanoscale, 2017, 9(36), 13739. DOI: 10.1039/C7NR04877G.
17. M. Jalili, S. Basatani, M. Ghahari, E. Mohajerani
Adv. Powder Technol., 2018, 29(4), 855.
DOI: 10.1016/j.apt.2018.01.002.
18. S. Wilhelm, M. Kaiser, C. Würth, J. Heiland, C. Carrillo-Carrion, V. Muhr, O.S. Wolfbeis, W.J. Parak, U. Resch-Genger, T. Hirsch
Nanoscale, 2015, 7(4), 1403. DOI: 10.1039/C4NR05954A.
19. W. You, D. Tu, W. Zheng, X. Shang, X. Song, S. Zhou, Y. Liu, R. Li, X. Chen
Nanoscale, 2018, 10(24), 11477. DOI: 10.1039/C8NR03252A.
20. X. Zhang, Z. Guo, X. Zhang, L. Gong, X. Dong, Y. Fu, Q. Wang, Z. Gu
Sci. Rep., 2019, 9(1), 5212. DOI: 10.1038/s41598-019-41482-w.
21. A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans
J. Phys. Chem. C, 2014, 118(13), 7117. DOI: 10.1021/jp410018t.
22. И.И. Бучинская, Н.А. Ивановская
Кристаллография, 2020, 65(6), 972.
DOI: 10.31857/S0023476120060107
23. D. Yuan, G.S. Yi, G.M. Chow
J. Mater. Res., 2009, 24(6), 2042. DOI: 10.1557/jmr.2009.0258.
24. D.N. Patel, S.S. Sarkisov, A.M. Darwish, J. Ballato
Opt. Express, 2016, 24(18), 21147. DOI: 10.1364/OE.24.021147.
25. A.V. Koshelev, V.V. Grebenev, N.A. Arkharova, A.A. Shiryaev, D.N. Karimov
CrystEngComm, 2023, 25(33), 4745. DOI: 10.1039/D3CE00642E.
26. T. Laihininen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L.C. Rodrigues, J. Hölsä
J. Therm. Anal., 2015, 121, 37. DOI: 10.1007/s10973-015-4609-x.
27. A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M.D. Mathews, A.K. Tyagi, J. Köhler
J. Solid State Chem., 2002, 165(1), 159.
DOI: 10.1006/jssc.2001.9525.
28. A.V. Koshelev, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, M.S. Seyed Dorraji, D.N. Karimov, V.V. Klechkovskaya
Crystals, 2022, 12(5), 599. DOI: 10.3390/cryst12050599.
29. D. Zhang, Y. Dong, D. Li, H. Jia, W. Qin
Nano Res., 2021, 14, 4760. DOI: 10.1007/s12274-021-3420-1.
30. Y. Li, Z. Zhou
Chem. Phys. Lett., 2022, 790, 139344.
DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139344.

English

Development of Approaches to Mass Synthesis of Luminescent Fluoride Nanomaterials*

Aleksandr V. Koshelev

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
avkoshelev03@gmail.com

Denis N. Karimov

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
dnkarimov@gmail.com

Natalia A. Arkharova

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,
NRC Kurchatov Institute
59, bld. 1, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia
natalya.arkharova@yandex.ru

Abstract

Mass synthesis techniques of photoluminescent β -NaRF₄ (R=Y, Er–Lu) nanoparticles by utilizing “top-down” and “bottom-up” technological approaches have been optimized. Technological regimes for high-energy milling of β -NaRF₄ polycrystal ingots fabricated by melt directional crystallization have been developed for the synthesis of particles in the size range up to 100 nm with a mass yield of up to 2.5 g per technological process. The subsequent heat treatment of milling nanoobjects in the presence of appropriate trifluoroacetate precursors in a high-boiling organic solvent medium significantly improves their photoluminescent characteristics due to surface passivation. The synthesis of β -NaRF₄ nanoparticles by heterogeneous crystallization on ultrafine seed crystals has been developed and optimized. This technique allows to stabilize the growth process and solve the observed synthetic difficulties determined by the polymorphism of this kind of compounds. The simplicity and efficiency of the proposed technology for the mass production of β -NaRF₄ nanoparticles based on “heavy” R=Yb, Lu (up to 50 g per synthesis) with a complex “seed–core–shell” structure in a broad size range with controlled morphological and structural characteristics are demonstrated in detail.

Keywords: nanoparticles, fluorides, rare-earth elements, high-energy milling, thermolysis of precursors, heterogeneous crystallization, photoluminescence.

**The work was financially supported by RFBR (projects 17-00-00118, 18-29-20064, 19-02-00877 and 20-52-56017).*

Images & Tables

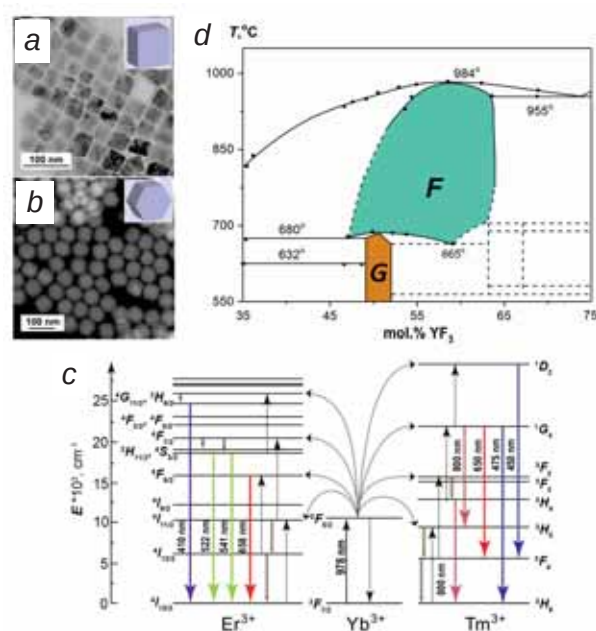


Fig. 1. TEM images of NaF₄ NPs: cubic α - (a) and hexagonal β -phase (b); c – energy transfer mechanism in Yb³⁺/Er³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ ion pairs upon $\lambda=978$ nm excitation; d – phase diagram of the NaF–YF₃ system; the colors indicate the homogeneity areas of cubic (F) and hexagonal (G) phases, respectively.

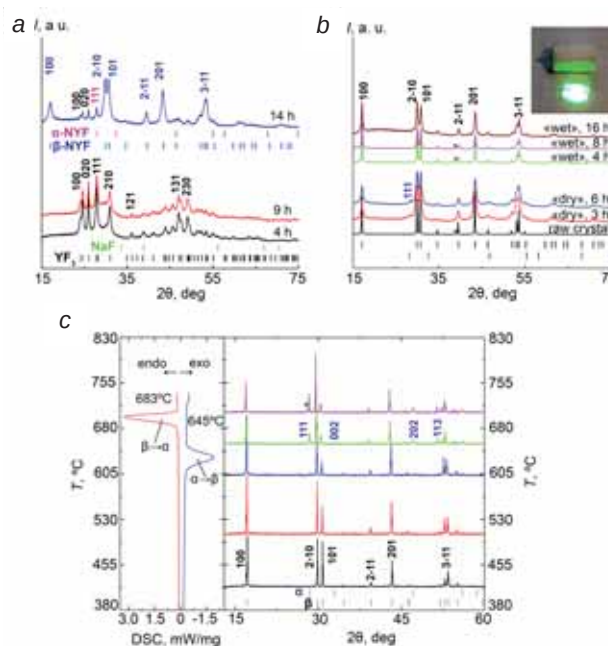


Fig. 2. XRD patterns of samples produced by: mechanical synthesis from initial fluorides (a), “dry” and “wet” milling (b) at different mechanical treatment times; the appearance of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) ingot upon IR excitation ($\lambda=978$ nm) is shown in the inset. The Bragg reflection positions for the sp. gr. Pnma (YF₃), P6₃/m (β -NaYF₄) and Fm $\bar{3}$ m (α -NaYF₄) are indicated. The NaF reflections are marked with asterisks; c – DSC curves and XRD patterns of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) crystals, annealed in the range 400°C < T < 700°C. The Bragg reflection positions for the sp. gr. P6₃/m (β -NaYF₄) and Fm $\bar{3}$ m (α -NaYF₄) are indicated. The YOF phase signal is marked with an asterisk.

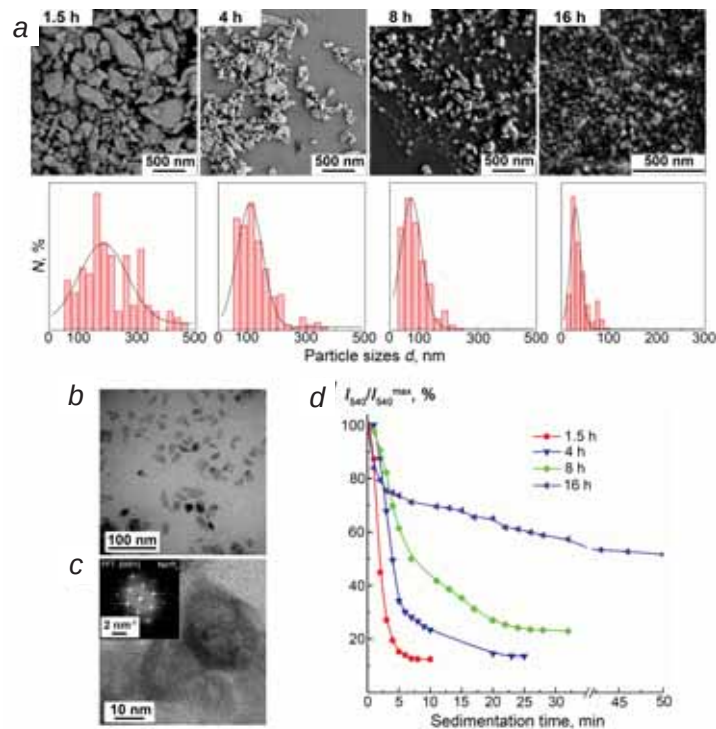


Fig. 3. a – SEM images and corresponding size distribution histograms of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs, fabricated at different “wet” milling time; TEM (b) and HTREM images with the corresponding FFT diagram, recorded along the [0001] direction (c), of β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs fabricated at 16-hour milling; d – dependence of the PL intensity ($\lambda=540$ nm) of hexane colloids of particles, produced at different “wet” milling time, on the duration of mechanical milling.

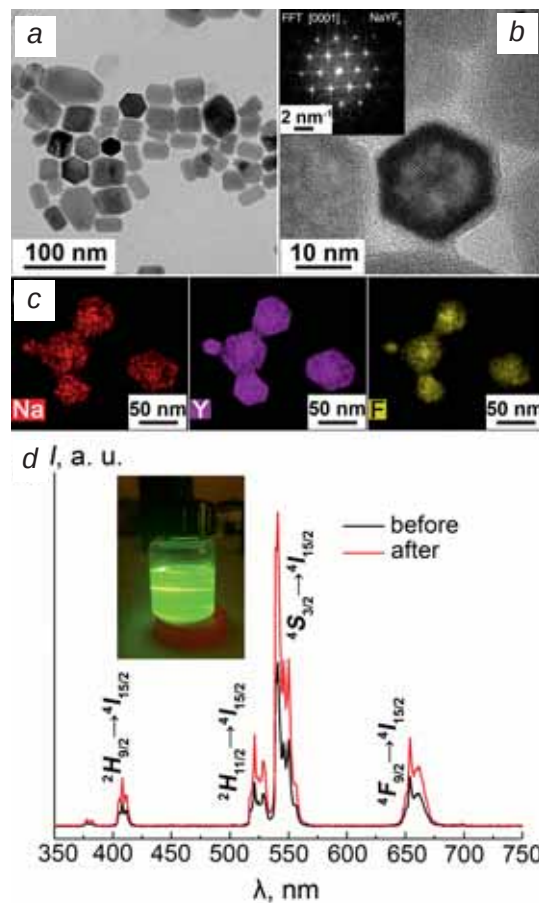
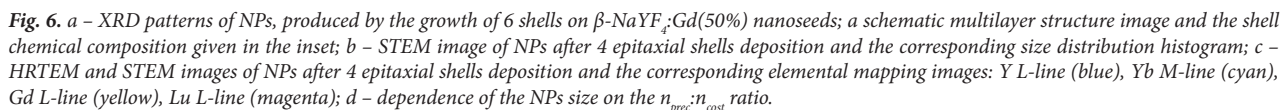
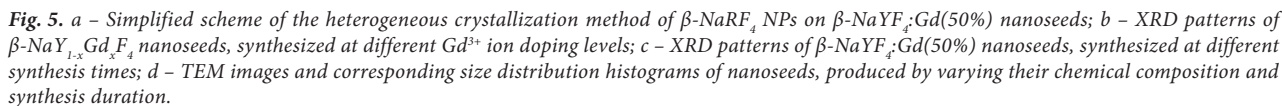


Fig. 4. a – TEM and HRTEM images with the corresponding FFT diagram recorded along the [0001] direction; b – of the 16-h milled β -NaYF₄:Yb(20%)/Er(2%) NPs fraction of after heat treatment; c – elemental mapping images of Na L-line (red), Y L-line (magenta), F K-line (yellow); d – intense green luminescence and PL spectra ($\lambda_{ex}=978$ nm) of 16-hour-milled NPs colloids before and after the heat treatment procedure.



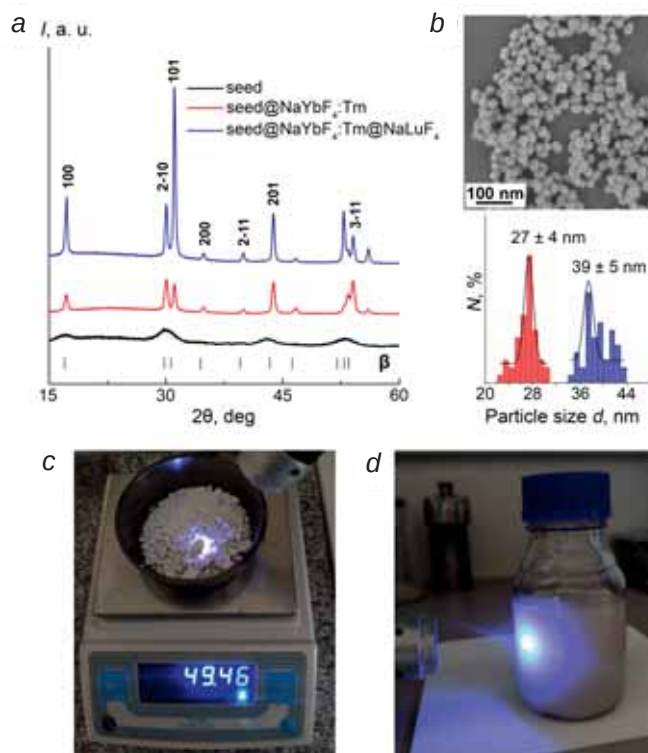


Fig. 7. a – XRD patterns of β -NaYbF₄:Tm(0.6%) and β -NaYbF₄:Tm(0.6%)-NaLuF₄ NPs grown on β -NaYF₄:Gd(50%) nanoseeds; b – TEM image of β -NaYF₄:Gd(50%)-NaYbF₄:Tm(0.6%)-NaLuF₄ NPs; appearance of c – dry powder and d – hexane colloid β -NaYF₄:Gd(50%)-NaYbF₄:Tm(0.6%)-NaLuF₄ NPs upon $\lambda=978$ nm excitation.

Table 1. XRD analysis parameters of multishell NPs, grown on β -NaYF₄:Gd(50%) nanoseeds

№	Shell composition	$\frac{\Sigma n_{\text{prec}}}{n_{\text{seed}}}$	Unit-cell parameters, Å	CSR, nm
			$P6_3/m$	
1	β -NaYF ₄ :Gd(50%)	0	$a=6.004(1)$, $c=3.540(1)$	4.5
2	β -NaLuF ₄ :Er(20%)	2	$a=5.948(1)$, $c=3.459(1)$	6
3	β -NaYbF ₄	8	$a=5.951(5)$, $c=3.469(3)$	10
4	β -NaYF ₄	34	$a=5.973(2)$, $c=3.496(1)$	19
5	β -NaYbF ₄ :Gd(40%)/Tm(1%)	69	$a=5.984(3)$, $c=3.508(2)$	28
6	β -NaNbF ₄	121	$a=6.036(1)$, $c=3.550(1)$	34
7	β -NaYF ₄	231	$a=6.014(5)$, $c=3.555(3)$	42

References

1. D.N. Karimov, P.A. Demina, A.V. Koshelev, V.V. Rocheva, A.V. Sokovikov, A.N. Generalova, V.P. Zubov, E.V. Khaydukov, M.V. Koval'chuk, V.Ya. Panchenko *Nanotechnol. Russ.*, 2020, 15(11), 655. DOI: 10.1134/S1995078020060117
2. Z. Di, B. Liu, J. Zhao, Z. Gu, Y. Zhao, L. Li *Sci. Adv.*, 2020, 6(25), eaba9381. DOI: 10.1126/sciadv.aba9381.
3. V.V. Rocheva, A.V. Koroleva, A.G. Savelyev, K.V. Khaydukov, A.N. Generalova, A.V. Nechaev, A.E. Guller, V.A. Semchishen, B.N. Chichkov, E.V. Khaydukov *Sci. Rep.*, 2018, 8(1), 3663. DOI: 10.1038/s41598-018-21793-0.
4. Y. Zhou, S. Wu, F. Wang, Q. Li, C. He, N. Duan, Z. Wang *Chemosphere*, 2020, 238, 124648. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124648.
5. S. Liu, L. Yan, Q. Li, J. Huang, L. Tao, B. Zhou *J. Chem. Eng.*, 2020, 397, 125451. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125451.
6. X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, W. Qin *Opt. Mater. Express*, 2013, 3(2), 270. DOI: 10.1364/OME.3.000270.
7. S. Hao, Y. Shang, D. Li, H. Ágren, C. Yang, G. Chen *Nanoscale*, 2017, 9(20), 6711. DOI: 10.1039/c7nr01008g.
8. A. Nadort, J. Zhao, E.M. Goldys *Nanoscale*, 2016, 8(27), 13099. DOI: 10.1039/C5NR08477F.
9. P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, I.V. Yarotskaya, V.V. Arbenina *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2008, 53, 1681. DOI: 10.1134/S0036023608110028.
10. A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Krämer, T. Weber, H.U. Güdel, H.B. Bürgi *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2006, 45(17), 2802. DOI: 10.1002/anie.200503966

11. Q. Liu, Y. Sun, T. Yang, W. Feng, C. Li, F. Li
J. Am. Chem. Soc., 2011, **133**(43), 17122. DOI: 10.1021/ja207078s.
12. X. Zhai, S. Liu, Y. Zhang, G. Qin, W. Qin
J. Mater. Chem. C, 2014, **2**(11), 2037.
DOI: 10.1039/C3TC31760A.
13. B. Shen, S. Cheng, Y. Gu, D. Ni, Y. Gao, Q. Su, W. Feng, F. Li
Nanoscale, 2017, **9**(5), 1964. DOI: 10.1039/C6NR07687D.
14. P.A. Demina, K.V. Khaydukov, V.V. Rocheva, R.A. Akasov,
A.N. Generalova, E.V. Khaydukov
Photonics, **16**(8), 600.
DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2022.16.8.600.60.
15. H.X. Mai, Y.W. Zhang, R. Si, Z.G. Yan, L.D. Sun, L.P. You,
C.H. Yan
J. Am. Chem. Soc., 2006, **128**(19), 6426.
DOI: 10.1021/ja060212h.
16. R. Shi, X. Ling, X. Li, L. Zhang, M. Lu, X. Xie, L. Huang,
W. Huang
Nanoscale, 2017, **9**(36), 13739. DOI: 10.1039/C7NR04877G.
17. M. Jalili, S. Basatani, M. Ghahari, E. Mohajerani
Adv. Powder Technol., 2018, **29**(4), 855.
DOI: 10.1016/j.apt.2018.01.002.
18. S. Wilhelm, M. Kaiser, C. Würth, J. Heiland,
C. Carrillo-Carrion, V. Muhr, O.S. Wolfbeis, W.J. Parak,
U. Resch-Genger, T. Hirsch
Nanoscale, 2015, **7**(4), 1403. DOI: 10.1039/C4NR05954A.
19. W. You, D. Tu, W. Zheng, X. Shang, X. Song, S Zhou, Y. Liu,
R. Li, X. Chen
Nanoscale, 2018, **10**(24), 11477. DOI: 10.1039/C8NR03252A.
20. X. Zhang, Z. Guo, X. Zhang, L. Gong, X. Dong, Y. Fu, Q. Wang,
Z. Gu
Sci. Rep., 2019, **9**(1), 5212. DOI: 10.1038/s41598-019-41482-w.
21. A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans
J. Phys. Chem. C, 2014, **118**(13), 7117. DOI: 10.1021/jp410018t.
22. I.I. Buchinskaya, N.A. Ivanovskaya
Crystallogr. Rep., 2020, **65**, 1013. DOI: 10.1134/S1063774520060103.
23. D. Yuan, G.S. Yi, G.M. Chow
J. Mater. Res., 2009, **24**(6), 2042. DOI: 10.1557/jmr.2009.0258.
24. D.N. Patel, S.S. Sarkisov, A.M. Darwish, J. Ballato
Opt. Express, 2016, **24**(18), 21147. DOI: 10.1364/OE.24.021147.
25. A.V. Koshelev, V.V. Grebenev, N.A. Arkharova, A.A. Shiryayev,
D.N. Karimov
CrystEngComm, 2023, **25**(33), 4745. DOI: 10.1039/D3CE00642E.
26. T. Laihininen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L.C. Rodrigues, J. Hölsä
J. Therm. Anal., 2015, **121**, 37. DOI: 10.1007/s10973-015-4609-x.
27. A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M.D. Mathews,
A.K. Tyagi, J. Köhler
J. Solid State Chem., 2002, **165**(1), 159.
DOI: 10.1006/jssc.2001.9525.
28. A.V. Koshelev, N.A. Arkharova, K.V. Khaydukov, M.S. Seyed
Dorraj, D.N. Karimov, V.V. Klechkovskaya
Crystals, 2022, **12**(5), 599. DOI: 10.3390/cryst12050599.
29. D. Zhang, Y. Dong, D. Li, H. Jia, W. Qin
Nano Res., 2021, **14**, 4760. DOI: 10.1007/s12274-021-3420-1.
30. Y. Li, Z. Zhou
Chem. Phys. Lett., 2022, **790**, 139344.
DOI: 10.1016/j.cplett.2022.139344.