Hidrotermalna sinteza opti ki aktivnih estica fluorida dopiranih jonima retkih zemalja u prisustvu etilendiamintetrasir etne kiseline (EDTA)

IVANA Z. DINI, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

LIDIJA T. MANIĆ, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

OLIVERA B. MILOŠEVIĆ, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd

Originalni nau ni rad

UDC:66.017

DOI: 10.5937/tehnika1604513D

Fluorescentne nano estice imaju važnu ulogu u biomedicini jer se poslednjih nekoliko godina sa uspehom primenjuju u vizualizaciji i karakterizaciji bioloških procesa na elijskom i molekulskom nivou, kao i u izradi fluorescentnih lampi, displeja, plazma ekrana i zaštitnih oznaka. Najve e interesovanje usmereno je ka razvoju i primeni svetlosnih "up" - konvertora koji sadrže jone elemenata retkih zemalja i imaju sposobnost intenzivne luminescencije. U ovom radu opisan je postupak hidrotermalne sinteze fluorida dopiranih jonima elemenata retkih zemalja u prisustvu etilendiamintetrasir etne kiseline (EDTA). Razli ite strukturne forme dobijene su promenom vremena hidrotermalne reakcije. Radi pore enja strukture, morfologije i opti kih karakteristika kubne i heksagonalne $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ i Er^{3+} koriš ene su analize rendgenske difrakcije (XRD), skeniraju e i transmisione elektronske mikroskopije (SEM i TEM), kao i merenje luminescencije u vidljivom delu spektra. Pokazano je da na transformaciju kubne u heksagonalnu fazu uti e vreme reakcije, dok je up - konvertorska luminescenija u funkciji morfologije i kristalne strukture estica.

Ključne reči: $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; EDTA; hidrotermalna sinteza; luminescencija

1. UVOD

„Up“ – konvertorske estice (Up - conversion, UC) na bazi elemenata retkih zemalja u poslednjih nekoliko godina se sa uspehom primenjuju u vizualizaciji i karakterizaciji bioloških procesa na elijskom i molekulskom nivou. Odlikuju se izvanrednom fotostabilnoš u i niskom citotoksi noš u gde se pored izrade bioloških markera koriste i kao izvori svetlosti (fluorescentne lampe), u proizvodnji displeja (katodne cevi, plazma ekrani) i u zaštiti nov anica i dokumenata [1, 2]. Fluoridi na bazi elemenata retkih zemalja tipa YF_3 i NaYF_4 predstavljaju idealnu matricu za ugradnju opti ki aktivnih jona retkih zemalja, jer poseduju visok stepen indeksa refrakcije, dobru hemijsku stabilnost i malu energiju fonona $\sim 350\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ [3, 4]. YF_3 kristališe u ortorombi noj strukturi (prostorna grupa $Pnma$) dok se NaYF_4 može javiti u kubnoj ($Fm-3m$) i heksagonalnoj kristalnoj strukturi, za koju se u literaturi još uvek razmatraju slede e prostorne grupe simetrije $P63/m$, $P-6$ i $P-62m$ [5]. Termodinami ki je stabilnija heksagonalna faza i transformacija nastaje pove anjem reakcione temperature ili produže-

njem vremena reakcije [6, 7]. U odnosu na prethodne dve, heksagonalna faza se odlikuje boljom UC efikasnoš u zbog postojanja ve eg broja katjonskih mesta za smeštanje jona dopanata (na osnovu literature u zavisnosti od prostorne grupe simetrije mogu postojati dva ili tri supstitucionna položaja) [8].

„Up“ - konverzija predstavlja nelinearni opti ki proces u kome se dva ili više fotona kombinuju formiraju i foton ve e energije. U ovom procesu apsorpcija zra enja se odvija na ve im talasnim dužinama (NIR i IR) od emisije (UV i VIS). Postoje tri tipa mehanizma „up“ - konverzije: apsorpcija eksitovanog stanja (Excited- State Absorption- ESA), prenos energije (Energy Transfer- ET) i lavina fotona (Photon Avalanche- PA) [9]. Pored kristalne strukture, veli ina estice, oblik i isto a, kao i koncentracija i uniformna raspodela dopanata uti e na efikasnost „up“ – konverzije. Zahvaljuju i bogatim energetskim nivoima, trovalentni Er, Tm, Ho, Nd i Pr zajedno sa Yb se naj eš e koriste za ostvarivanje efikasnije „up“ - konvertorske emisije. Kod $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ para Er^{3+} poseduje metastabilne $^4\text{I}_{9/2}$ i $^4\text{I}_{11/2}$ nivoe koji su rezoniraju i sa $^2\text{F}_{5/2}$ nivom Yb^{3+} usled ega transfer energije sa iterbijuma na erbijum (pa potom na više energetske nivoe erbijuma sa kojih dolazi do emisije) dovodi do pojave vidljive svetlosti nakon eksitacije iterbijuma infracrvenom (NIR) pobudom [10].

Adresa autora: Ivana Dini, Institut tehni kih nauka SANU, Beograd, Knez Mihailova 35

Rad primljen: 01.08.2016.

Rad prihva en: 11.08.2016.

Sinteza „up“ - konvertorskih nano estica fluorida je mogu a metodama koprecipitacije, termi kom dekompozicijom trifluoroacetatnih soli lantanoida i alkalnih metala (u prisustvu površinski aktivnih supstanci tipa oleinske kiseline i oleilamina) i hidro/solvotermalnom sintezom [11]. U cilju kontrole sastava, oblika i veli ine estica veliku primenu imaju i organski aditivi kao što su etilendiamintetrasir etna kiselina (EDTA), cetiltrimetilamonijum bromid (CTAB) i trinatrijum citrat (TSC). EDTA predstavlja poliamino karboksilnu kiselinu i spada u heksadentatne ligande i helacione agense koje imaju mogu nost vezivanja za jone retkih zemalja (RE^{3+}) [12]. Pokazano je da EDTA kao dobar helatni agens omogu ava formiranje $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano estica, pri emu temperatura hidrotermalne reakcije kao i sadržaj EDTE i fluorida odre uje oblik i veli inu estice. Tako na primer, sferi ne estice kubne kristalne strukture (pre nika oko 300 nm) su sintetisane hidrotermalnim postupkom iz prekursora koncentracije 0.05 mmol i $\text{RE}^{3+}:\text{EDTA}=1:2$ na temperaturama od 160 do 180 °C, dok je dodavanjem etanola i pove anjem koncentracije fluorida mogu e dobiti NaYF_4 mikrokristale [13, 14]. Kubne

NaYF_4 nanosfere (50-100 nm) kao i heksagonalne NaYF_4 mikro estice (veli ine oko 2.5 μm) sintetisane su hidrotermalnim postupkom (180 °C, 24h) pri ve em odnosu F/RE^{3+} i $\text{EDTA}/\text{RE}^{3+}$, dok smanjenje koncentracije dovodi do formiranja YF_3 [15]. Utvr eno je i da do transformacije kubne u heksagonalnu fazu dolazi i sa porastom temeperature, pove anjem koncentracije reaktanata ali i odnosa F/RE^{3+} , što ujedno esto ima za rezultat i promenu morfologije estica [16].

U ovom radu bi e prikazan uticaj vremena hidrotermalnog tretmana na rast i nukleaciju „up“ – konvertorskih estica fluorida u prisustvu EDTA, kao i na promenu njihove morfologije, kristalne strukture i luminescentnih karakterisitka.

2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Hidrotermalna sinteza. Sinteza „up“ – konvertuju ih $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano i mikro estica vršena je hidrotermalnim postupkom pri koncentraciji RE^{3+} jona od 100 mmol i koncentraciji dopanata od 20 mol%, uz dodatak NaF u višku ($\text{F}:\text{RE}^{3+}=7:1$) i odnosu $\text{EDTA}:\text{RE}^{3+}=4$, u trajanju 0.5 i 2 h.

U postupku sinteze nitrati retkih zemalja, EDTA i NaF su posebno rastvoreni u vodi i potom sjedinjeni. Dobijeni rastvor je uz mešanje zagrevan do 60 °C u trajanju od 15 min, a zatim preba en u autoklav sa uloškom od teflona radne zapremine 100 ml (punjenje reaktora 80 %). pH vrednost je podešena na 3 uz dodatak nekoliko kapi HNO_3 . Autoklav je zatvoren i rastvor je polako zagrevan do 200 °C uz konstantno mešanje (100 rpm). Nakon hla enja do sobne temperature estice su isprane vodom i centrifugirane tri puta

pri 8000 rpm (10 min). Nakon sušenja na 100 °C (3h), dobijeni uzorci su termi ki tretirani žarenjem u argonu na 500 °C (4 h).

U nastavku teksta termi ki tretirani prahovi dobijeni hidrotermalnim procesiranjem prekursora u trajanju od 0.5 i 2 h, ozna eni su kao uzorak 1 i 2, tim redom.

Karakterizacija estica. Fazni sastav uzoraka odre en je difrakcijom X-zraka (Bruker D8 Discovery i Philips X'PERT difraktometar sa Cu-Ka izvorom ($\lambda=1.5406\text{\AA}$). Uta njavanje strukture ra eno je kombinovanjem LaBail i Ritveldove metode u programu Topaz 4.2. Za uta njavnje - NaYF_4 faze koriš ene su $P63/m$ i $P-6$ prostorne grupe, dok su strukturni parametri - NaYF_4 faze odre eni u $Fm-3m$ simetriji (ICSD 60257). Morfologija i isto a estica su ispitane skeniraju om (SEM XL 30/EDS Dx4 i FESEM/EDAX HITACHI SU-70) i transmisijom (JEOL TEM 2010) elektronskom mikroskopijom. Fotoluminescentni emisijski spektri su mereni uz pomo L980300J (Thorlabs) spektrometra sa detektorom rasejanja MCPD-7700:311C (Otsuka Electronics Co. LTD) koriste i sistem spektrometara koji obuhvataju opti ki parametarski osciliraju i izvor pobu ivanja (EKSPLA NT 342, emisionog opsega 210–2300 nm), kriostat (Cryostat Advance Research Systems DE202-AE) sa kontrolorom Lakeshore 331, spektrograf FHR 1000 (Horiba Jobin–Yvon) i ICCD detektor (Horiba Jobin–Yvon 3771) sa laserskom pobudom od 980 nm.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Jedan od najzna ajnih faktora koji uti e na rast estica kao i na njihove luminescentne karakterisitke je kristalna struktura. Kao što je ve navedeno, NaYF_4 može kristalisati u kubnom i heksagonalnom ure enju. Kubna faza prostorne grupe $Fm-3m$ poseduje visok stepen simetrije i jedan katjonski položaj u kojem su nasumi no zastupljeni joni Na^+ i RE^{3+} . Heksagonalna faza može imati dva ($P63/m$) ili tri ($P-6$) razli ita katjonska položaja niskog stepena simetrije, u kojima se nalaze joni Na^+ i RE^{3+} . Na slici 1 prikazani su difraktogrami sintetisanih uzoraka. Na slici 1a se mogu uo iti karakteristi ne refleksije koje su u skladu sa podacima za $\alpha\text{-NaYF}_4$ fazu (položaji refleksija JCPDS 77-2042 kartice su prikazani vertikalnim linijama u dnu dijagrama). Strukturnim uta njavanjem podataka dobijenih rendgenskom analizom potvr en je monofazan sastav praha i odre eni su slede i parametri jedinice: $a=5.50538(2)\text{\AA}$, veli ina kristalita 50(1) nm i okupacija položaja itrijuma od 0.8(1), što je u saglasnosti sa zadatom stehiometrijom praha $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$. Kao što se može videti sa slike 1b, produženje vremena reakcije pri istim parametrima sinteze, dovodi do formiranja heksagonalne faze u

uzorku 2. Naznaeni položaji o ekivanih kristalografskih refleksija prostornih grupa $P63m$ i $P-6$, koje se naj eš e spominju u literaturi kao one kojima je mogu e opisati heksagonalnu NaYF_4 fazu, koriš ene su za odre ivanje strukturnih parametara praha uzorka 2.

Nešto niže vrednosti R_{bragga} , odnosno bolje slaganje eksperimentalnih (crni krugovi) i modelom predvi enih refleksija (crvena linija), dobijeno je kada se struktura opisuje prostornom grupom $P-6$, za koju su dalje ra unati i parametri jedini ne elije $a = 5.9785$ (1) Å, $c = 3.5023$ (1) Å, kao i veli ina kristalita od 520(2) nm.

Slika 1 - XRD analiza uzorka 1: $\text{r-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ (a); i uzorka 2: $\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ (b)

Mikrografije uzoraka dobijene transmisijom i skeniraju om elektronskom mikroskopijom prikazane su na slikama 2 i 3, tim redom. Kao što se može videti na slici 2, uzorak 1 ine neaglomerisane sferi ne nanoestice uniformne veli ine od oko 50 nm.

Kristalini nost estica prikazanih na slici 2a, kao i njihov fazni sastav potvr en je difrakcijom selektovane površine koja ukazuje na prisustvo slede ih kristalnih ravni: (111) 3.164 Å, (220) 1.931 Å, (311) 1.650 Å, JCPDS 772042. Kvalitativnom energetskom disperzionom analizom potvr ena je isto a estica, odnosno prisustvo Na, Y, Yb i Er unutar jedne estice, slika 2a.

Slika 2 - Transmisiona elektronska mikroskopija uzorka 1: $\text{r-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ sa difrakcionom analizom selektovane površine (a) i hemijskim sastavom estice (b)

Prisustvo bakra poti e od nosa a uzorka. Mikroskopska analiza uzorka 2 ukazuje da sa produžavanjem hidrotermalnog tretmana dolazi do formiranja estica mikronske veli ine.

Pravilno formirane prizme sa heksagonalnom bazom i pravougaonim stranama ija je duža ivica veli ine $\sim 3 \mu\text{m}$ i kra a oko 500 nm, predstavlja tipičan oblik $\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ estica, slika 3a. Sporadi no u uzorku se mogu uo iti i poliedarske forme spojene heksagonalnim bazama na takav na in da formiraju strukturu nalik cvetu, slika 3b.

Kako je i ranije pokazano u literaturi [17] transformacija $\alpha \rightarrow \beta$ faze je esto pra ena i promenom morfologije estica. Generalno, pri sintezi NaYF_4 najpre dolazi do nukleacije α faze u vidu sferi nih nanoestica koje dalje rastu usled procesa površinske difuzije. Kako heksagonalnu kristalnu strukturu, koja je termodinami ki stabilnija, odlikuje anizotropni rast kristala, sa porastom vremena sinteze i/ili temperature na površini sferi nih estica se formiraju za eci koji

dalje rastu stvaraju i heksagonalne prizme sa zajedni kom bazom/jezgom koje podse aju na cvet. Smanjivanje baze/jezgra, do kojeg dolazi usled spontanog rastvaranja i rekristalizacije, kao i trenje izme u estica koje podse aju na cvet dovodi do odvajanja pojedina njih heksagonalnih poliedarskih formi, odnosno nastanka prizmi koje predstavljaju tipičnu morfologiju estica uzorka 2.

Slika 3 - Skeniraju a elektronska mikroskopija uzorka 2: $\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$

Merenje fotoluminescencije uzorka vršeno je na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 978 nm. „Up“ - konvertorski spektri prikazani na slici 4a ukazuju na emisione pikove koji poti u od $f-f$ elektronskih prelaza erbijuma (iji je šematski prikaz dat na slici 4b) koji dovode do pojave plave ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, 405-420 nm), zelene ($^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, 520-540 nm) i crvene ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, 640-720 nm) emisije svetlosti [18]. Navedeni prelazi su jasno vidljivi u spektru uzorka 2 ($\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$), dok je usled nižeg intenziteta emisije $\alpha\text{-NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ faze u uzorku 1 primetno odsustvo spektralnih linija u oblasti od 405 do 420 nm, kao i poja an intenzitet crvene spektralne linije. Intenzivnija crvena emisija uzorka 1 je posledica poja ane neradijativne $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ relaksacije koja prethodi pobu ivanju $^4\text{F}_{9/2}$ nivoa, a koja se poja ava sa smanjenjem veli ine estica [19]. Usled toga i pored istog hemijskog sastava, kao što se može videti na slici 4b, ova dva uzorka odlikuju

razli ite CIE koordinate hromati nosti. S obzirom na superiornost opti kih karakteristika - $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ faze, za uzorak 2 je mereno i vreme gašenja luminescencije pri ekscitaciji NIR svetloš u, $\lambda=980$ nm. Kako su dobijene krive opadanja pokazale jednostruku eksponencijalnu zavisnost prvog reda njihovim logaritmovanjem u funkciji vremena, $I(t) - t$, dobijena je linearna zavisnost iji nagib odre uje slede e vrednosti vremena života u milisekundama: 0.124 (plava, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 0.251 (zelena, $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) i 0.300 (crvena, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Dobijene vrednosti su zna ajno bolje od podataka koji se mogu na i u literaturi, a koji se odnose na estice istog sastava i morfologije dobijene koriš enjem KF i TSC-a (umesto NaF i EDTE) [20]: - (plava, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$); 0.023-0.058 (zelena $^4\text{S}_{3/2}$) i 0.121.54-0.276 (crvena, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

Slika 4 - Emisioni spektri praša $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ (a) i CIE koordinate uzorka 1 i 2 sa dijagramom energetskih nivoa Er^{3+} nakon ekscitacije $\text{Yb}^{3+} \rightarrow ^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ pri $\lambda=980$ nm (b)

4. ZAKLJU AK

Nano i mikro estice $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ kubne i heksagonalne kristalne strukture su dobijene hidrotermalnom sintezom u prisustvu EDTA i NaF u višku.

Nastanak sferi nih α - $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ estica veli-
ine 50 nm je potvr en nakon samo pola sata hidro-
termalnog tretmana, dok produženje reakcije na 2h
dovodi do rastvaranja α faze i rekristalizacije -
 $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ estica mikronske veli ine. Iako
je merenje luminescencije ukazalo na dobra „up“ – ko-
nvertorska svojstva kod oba uzorka, usled poja ane
neradijativne $^4\text{I}_{11/2}$ – $^4\text{I}_{13/2}$ relaksacije u nano esticama
je dominantnija crvena spektralna linija dok mikronske
estice emituju izrazito jaku zelenu svetlost pri
pobu ivanju na $\lambda = 980$ nm.

5. ZAHVALNICA

Ova istraživanja su ura ena u okviru projekta
172035 i 1612046 Ministarstva prosvete, nauke i
tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA:

- [1] Gu Z, Yan L, Tian G, Li S, Chai Z, Zhao Y, Adv. Mater. Vol. 25 pp. 3758 – 3779, 2013.
- [2] Zhuang J, Liang L, Sung H. H. Y, Yang X, Wu M, Williams I. D, Feng S, Su Q, Inorg. Chem. Vol. 46 pp. 5404 - 5410, 2007.
- [3] Shen J, Sun L-D, Yan C-H, Dalton Trans. Vol. 42 pp. 5687 - 5697, 2008.
- [4] Matsuura D, Hattori H, Takano A. J, Electrochem. Soc. Vol. 152 pp. H39-H42, 2005.
- [5] Szeftczyk B, Roszak R, Roszak S, RSC Adv. Vol. 4 pp. 22526 - 22535, 2014.
- [6] Wang M, Abbineni G, Clevenger A Mao, C Xu S, Nanomed Nanotech Biol Med. Vol. 7 pp. 710 - 729, 2011.
- [7] D. S. Yasyrkina, S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.V. Pominova, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, P.P. Fedoro, Nanosystems: Phys. Chem. Math. Vol. 4 pp. 648 - 656, 2013.
- [8] Aebischer A, Hostettler M, Hauser J, Krämer K, Weber T, Güdel H. U, Bürgi H-B, Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 45 pp. 2802 - 2806, 2006.
- [9] Vennerberg D, Lin Z, Sci. Adv. Mater. Vol. 3 pp. 26 – 40, 2011.
- [10] Li C, Lin J, J. Mater. Chem. Vol. 20 pp. 6831- 6847, 2010.
- [11] Khin M. M, Nair A. S. Babu, V. J. Murugan, R. Ramakrishna, S. A, Energy Environ. Sci. Vol. 5 pp. 8075 - 8109, 2012.
- [12] Yi G, Lu H, Zhao S, Ge Y, Yang W, Chen D, Guo L-H, Nano Lett. Vol. 4 pp. 2191 - 2196, 2004.
- [13] Wang G, Qin W, Wang L, Wei G, Zhu P, Zhang D, Ding F. J, Rare Earth. Vol. 27 pp. 394 - 397, 2009.
- [14] Wang G, Qin W, Zhang J, Wang L, Wei G, Zhu P, Kim R, J. Alloy, Comp. Vol. 475 pp. 452 - 455, 2009.
- [15] Wang Z, Tao F, Yao L, Cai W, Li X. J, Cryst. Growth. Vol. 290 pp. 296 - 300, 2006.
- [16] Sun Y, Chen Y, Tian L, Yu Y, Kong X, Zhao J, Zhang H, Nanotechnology. Vol. 18 art. no. 275609, 2007.
- [17] Tao F, Pan F, Wang Z, Cai W, Yao L, CrystEngComm. Vol. 12 pp. 4263 - 4267, 2010.
- [18] Lim S. F, Ryu W. S, Austin, R. H, Opt. express. Vol. 18 pp. 2309 - 2316, 2010.
- [19] Vetrone F, Boyer J. C, Capobianco J. A, Speghini A, Bettinelli M. J, J. Appl, Phys. Vol. 96 pp. 661 - 667, 2004.
- [20] Ding M, Chen D, Yin S, Ji Z, Zhong J, Ni Y, Lu C, Xu Z, Sci. Rep. Vol. 5, art. no. 12745, 2015.

SUMMARY

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF OPTICALLY ACTIVE FLUORIDE PARTICLES DOPED WITH RARE EARTH IONS IN THE PRESENCE OF ETHYLENEDIAMINETETRA ACETIC ACID (EDTA)

Fluorescent nanoparticles have an important role in biological analyzes, and in the last ten years they are successfully applied in a visualization and characterization of biological processes at the cellular and molecular level, as well as, in the development of fluorescent lamps, displays, plasma screens and protective labels. The great interest is directed towards the development and implementation of the light up - converters containing rare earth ions which have the ability of a intense luminescence. In this paper we described the process of EDTA assisted hydrothermal synthesis of rare earth doped fluorides. Different structural forms of materials were obtained by changing the time of the hydrothermal reaction. Comparison of a structure, morphology and optical properties of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ powders were done based on X-ray powder diffraction analysis (XRPD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and through measuring of the luminescence in a visible part of spectrum. It was shown that the transformation from cubic to hexagonal phase is affected by the reaction time, while the up - conversion luminescence is dependent of the particles morphology and the crystal structure.

Key words: $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; EDTA; hydrothermal synthesis; luminescence