

УДК 535.31:53.05

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ $YVO_4: Yb^{3+}/Er^{3+}$

© 2019 г. А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, \*, Д. К. Жарков<sup>1</sup>, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>, В. С. Лобков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр  
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

\*E-mail: AndreyVLeontyev@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2019 г.

После доработки 20.07.2019 г.

Принята к публикации 27.08.2019 г.

Синтезированы люминесцентные наночастицы (НЧ)  $YVO_4: Yb, Er$  в диапазоне размеров 10–700 нм. При лазерном возбуждении на 980 и 257 нм наблюдается эмиссия ионов  $Er^{3+}$  в спектральной области 527 и 555 нм. Спектральная линия ионов  $Er^{3+}$  в области 660 нм не регистрируется, что косвенно указывает на низкую эффективность безызлучательных многофононных внутриионных переходов и нечувствительность НЧ к тушителям люминесценции в водном растворе.

DOI: 10.1134/S0367676519120135

### ВВЕДЕНИЕ

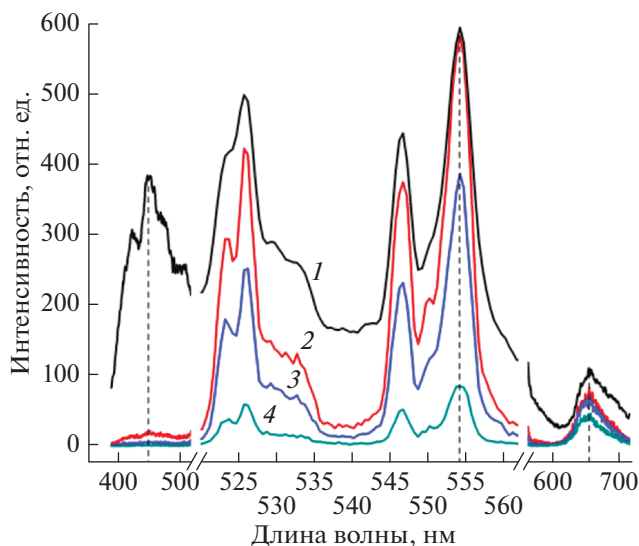
В настоящее время неорганические люминесцентные наночастицы представляют интерес для приложений в оптогенетике, где они могут выступать в качестве излучателей света в видимой области, воздействующих непосредственно на генномодифицированные ионные каналы в живых клетках [1–3]. Люминесценция в видимом диапазоне может быть достигнута в результате процесса даунконверсии после возбуждения излучением в области ближнего УФ или апконверсии, возбуждаемой излучением в ближнем ИК-диапазоне. Применение УФ-излучения имеет ряд недостатков, поскольку оно активно поглощается живыми тканями, что ведет к появлению нежелательной автофлуоресценции, нагреванию клеток и фотодеструкции биомолекул. Процесс апконверсии возможен, например, в частицах, допированных ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , ионы  $Yb^{3+}$  характеризуются высоким сечением поглощения на длине волны 980 нм и способны эффективно передавать энергию ионам  $Er^{3+}$ .

В качестве матриц для ионов  $Yb^{3+}$  или  $Er^{3+}$  хорошо подходят кристаллы  $YVO_4$ ; наночастицы  $YVO_4: Yb, Er$  размером в несколько десятков нанометров оказываются слабо чувствительными к воздействию поверхностных тушителей в водных биологических средах, что является ключевым фактором для их предлагаемого использования в оптогенетике.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Наночастицы были приготовлены в соответствии со следующей процедурой [4–6]. Раствор  $Y(NO_3)_3$ ,  $Er(NO_3)_3$  и  $Yb(NO_3)_3$  ( $c = 0.1, 0.002$  и  $0.02$  моль/л, соответственно) постепенно добавлялся к раствору  $Na_3VO_4$  ( $c = 0.1$  моль/л) при непрерывном перемешивании при комнатной температуре до получения осадка. Осадок был далее введен в золь кремнезема (получен путем нагрева смеси тетраэтилортосиликата, этанола и дистиллированной воды при pH 1.25, до  $T = 60^\circ C$  в течение 1 ч) с добавлением диспергирующего полимера (PE6800) (молярное отношение V/Si/PE6800 = 1 : 5 : 0.05). После сушки была получена матрица мезопористого диоксида кремния, инкапсулирующая наночастицы. После прокаливании при  $500^\circ C$  в течение 1 ч и последующего отжига при  $1000^\circ C$  в течение 10 мин матрица была удалена обработкой во фтороводородной кислоте (молярное соотношение HF/Si = 9 : 1).

Для оптического возбуждения наночастиц  $YVO_4: Yb, Er$  использовалось непрерывное излучение диодного лазера с длиной волны 980 нм и мощностью 100 мВт, а также четвертая гармоника усиленного излучения фемтосекундного лазера (длина волны в области 258 нм, частота следования импульсов 3 кГц, длительность 200 фс, энергия 50 мкДж). Пучок накачки фокусировался кварцевой линзой на кварцевую кювету толщиной 1 мм. Излучение фотолюминесценции было собрано с помощью кварцевой линзы с апертурой

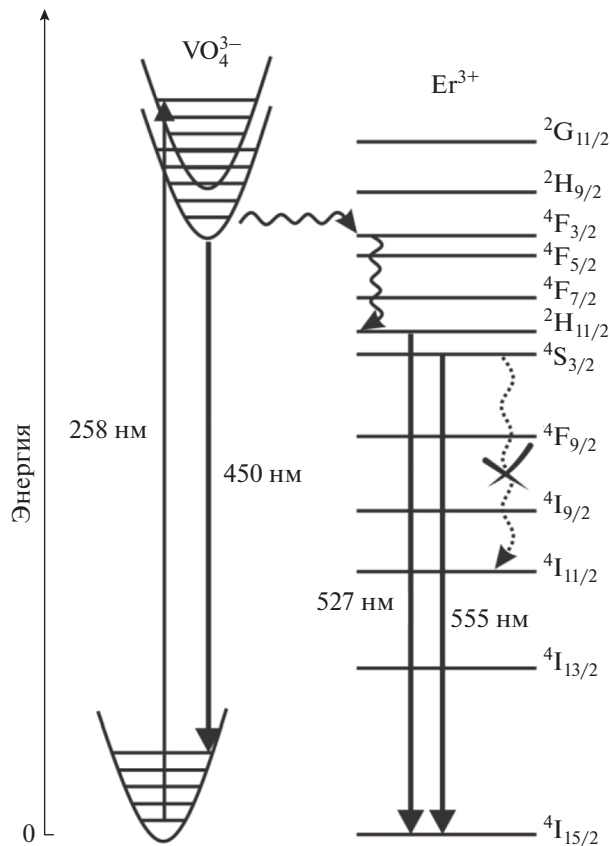


**Рис. 1.** Спектры люминесценции наночастиц, при регистрации спустя заданный временной интервал после воздействия импульса возбуждения, 1 – 50 нс, 2 – 1 мкс, 3 – 2 мкс, 4 – 10 мкс.

5 см и фокусным расстоянием 5 см, пропущено через фильтр для устранения рассеянного излучения накачки, сфокусировано стеклянной линзой на входную щель монохроматора МДР-12 и зарегистрировано с помощью фотоумножителя.

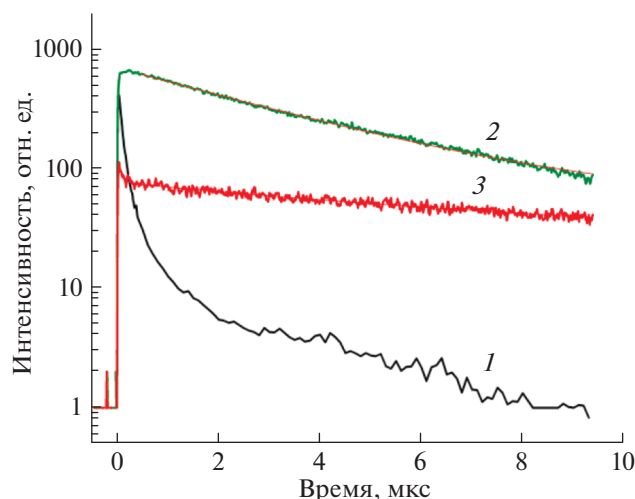
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возбуждение НЧ излучением с длиной волны 980 и 258 нм сопровождается интенсивной эмиссией ионов  $\text{Er}^{3+}$  в области 527 и 555 нм, что соответствует процессам ап- и даунконверсии. Использование импульсного источника возбуждения с длиной волны 258 нм позволило зарегистрировать времяразрешенные спектры фотолюминесценции НЧ. На рис. 1 приведены спектры люминесценции, соответствующих набору временных интервалов после воздействия импульса возбуждения. Наблюдаемая эмиссия возникает в процессе излучательных переходов  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в ионе  $\text{Er}^{3+}$ . Согласно [7, 8] длина волны 258 нм попадает в полосу поглощения ванадатной группы  $\text{VO}_4^{3-}$ , которая выступает в роли сенситизатора. После поглощения фотона происходит перенос энергии на резонансные зоны проводимости НЧ  ${}^2\text{H}_{9/2}$  или  ${}^4\text{F}_{3/2}$  уровни иона  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 2). Далее следуют многофотонные безызлучательные и излучательные процессы релаксации, сопровождающиеся наблюдаемой люминесценцией в зеленой области.



**Рис. 2.** Энергетическая диаграмма уровней иона  $\text{Er}^{3+}$  и схема процесса даунконверсии с участием ванадатной группы.

Мы полагаем, что наличие широкой полосы в области 625–700 нм не связано с излучательным переходом  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  в ионах  $\text{Er}^{3+}$ , спектр которого имеет более узкую структурную линию [5, 6]. Вероятно, эта линия обусловлена люминесценцией дефектов кристаллической структуры НЧ, возбуждение которых происходит с участием уровней зоны проводимости НЧ. Например, в работе [9] появление широкой красной полосы при интенсивном лазерном возбуждении связывают с эмиссией кислородных вакансий. Отсутствие же в спектре полосы в области 660 нм, обусловленной излучательным переходом  ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , мы связываем с низкой эффективностью безызлучательных переходов по механизму многофотонной релаксации, что может объясняться низким числом дефектов кристаллической структуры НЧ. Эта полоса также не наблюдалась в спектре люминесценции водного коллоидного раствора НЧ при облучении лазером на длине волны 980 нм, что дает основание полагать, что высокочастотные тушители на поверхностях НЧ не оказывают существенного влияния на скорости безызлуча-



**Рис. 3.** Кинетические кривые люминесценции: 1 – ванадатной группы на длине волны 450 нм; 2 – иона  $\text{Er}^{3+}$ , соответствующей переходу  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , на длине волны 555 нм; 3 – дефектов кристаллической структуры НЧ на длине волны 650 нм.

тельных многофононных переходов, ответственных, в том числе, за безызлучательные потери энергии в ионах  $\text{Er}^{3+}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы наночастицы  $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ , размер которых лежит в диапазоне 10–700 нм, демонстрируют яркую зеленую люминесценцию

при лазерном возбуждении на длинах волн 258 и 980 нм за счет эмиссии с возбужденных уровней ионов  $\text{Er}^{3+}$ . В режиме даунконверсии в роли сенсibilизатора УФ-излучения выступает ванадатная группа  $\text{VO}_4^{3-}$ , которая затем передает энергию на ионы  $\text{Er}^{3+}$  с последующим излучением с характерным спектром.

Синтез люминесцентных наночастиц выполнен при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 19-02-00569, № 19-03-00635). Исследование люминесцентных свойств синтезированных наночастиц выполнено при финансовой поддержке Правительства РФ по постановлению 220, договор № 14.W03.31.0028 с ведущей организацией КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gautier A., Gauron C., Volovith M. et al. // Nat. Chem. Biol. 2014. V. 10. P. 533.*
2. *Ankenbruck N., Courtney T., Naro Y., Deiters A. // Ang. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 2768.*
3. *Grier D.G. // Nature. 2003. V. 424. P. 810.*
4. *Mialon G., Turkcan S., Alexandrou A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 18699.*
5. *Mialon G., Türkcan S., Dantelle G. et al. // J. Phys. Chem. C 2010. V. 114. P. 22449.*
6. *Alkahtani M.H., Alghannam F.S., Sanchez C. et al. // Nanotechn. 2016. V. 27. P. 485501.*
7. *Mahata M.K., Tiwari S.P., Mukherjee S. et al. // J. Opt. Soc. Am. B 2014. V. 31. P. 1814.*
8. *Hsu C., Powell R.C. // J. Lumin. 1975. V. 10. P. 273.*
9. *Xu W., Xu Y., Zhu W. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 3525.*