УДК 620.3:[538.958+53.05]

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ YVO₄:Yb,Er

© 2020 г. Д. К. Жарков<sup>1,</sup> \*, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>, А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>, В. С. Лобков<sup>1</sup>, Н. В. Курбатова<sup>1</sup>, М. Х. Алькатани<sup>2</sup>, Ф. Р. Хеммер<sup>1, 3</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

<sup>2</sup>Город науки и техники Короля Абдулазиза, Национальный центр лазерных технологий и оптоэлектроники, Эр-Рияд, Саудовская Аравия

<sup>3</sup>Техасский университет А&М, Институт квантовой науки и инжиниринга (IQSE),

отделение физики и астрономии, Колледж-Стейшен, США

\**E-mail: dzharkov@list.ru* Поступила в редакцию 15.07.2020 г. После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Известно, что гидротермальный метод позволяет создавать апконверсионные наночастицы (АКН), представляющие собой нанокристаллиты  $YVO_4$  с примесью ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . С помощью методов электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и люминесцентной микроскопии были установлены структурные и фотофизические свойства промежуточных продуктов, получаемых на разных технологических этапах создания АКН.

DOI: 10.31857/S0367676520120406

### введение

В настоящее время высокоэффективные апконверсионные наночастицы (АНЧ) широко используются в биоимиджинге [1-3], оптогенетике [4-7], доставке лекарств [8, 9], фотоактивации [10, 11], тераностике [12-14] и фотодинамической терапии [15-18]. Как известно, ионы лантаноидов Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>, легированные в наночастицы (НЧ), способны преобразовывать ближнее инфракрасное излучение в видимую люминесценцию. Процесс апконверсии энергии происходит в результате передачи энергии от ионов Yb<sup>3+</sup> с высоким сечением поглощения в области 980 нм ионам Er<sup>3+</sup>. Реальные метастабильные состояния, участвующие в переносе энергии в ионах лантаноидов, имеют микросекундные времена жизни, что определяет высокую вероятность двухквантовых процессов [19-22]. Согласно [23-26], апконверсия реализуется путем поглощения ближнего инфракрасного света ионами Yb<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$  с последующей передачей энергии с уровня  ${}^{2}F_{5/2}$  ионов Yb<sup>3+</sup> на уровень  ${}^{4}I_{11/2}$  ионов  $Er^{3+}$ , а затем на уровень  ${}^4F_{7/2}$  (см. рис. 1). После чего различные каскадные излучательные и безызлучательные переходы с уровней  ${}^{2}H_{11/2}$  и  ${}^{4}S_{3/2}$  обеспечивают релаксацию ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$ .

Эффективность апконверсии сильно зависит от скорости многофононных переходов и безызлучательной релаксации. Решающим фактором являются тушители люминесценции, прикрепленные к поверхностным дефектам НЧ [27]. Поэтому важным с точки зрения разработки новых АКН, нечувствительных к тушителям на их поверхностях и подходящих для биологических применений, является контроль таких процессов.

С этой целью мы реализуем мониторинг эффективности апконверсионной люминесценции в различных условиях и стадиях изготовления AKH [23–26], которыми являются нанокристаллиты YVO<sub>4</sub>, легированные ионами Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>, чтобы наблюдать за структурными изменениями и выявить их влияние на интенсивность люминесценции. Наш выбор YVO<sub>4</sub>:Yb,Er обусловлен тем, что данные AHЧ менее чувствительны к тушителям люминесценции в водных растворах по сравнению, например, с фторидными аналогами, принимая во внимание, что яркая эмиссия AKH в биологических тканях является ключевым фактором для их успешного использования в широком спектре биологических приложений.



Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в АКН. Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии – перенос энергии и безызлучательные переходы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для изучения морфологии поверхности АКН использовался электронный микроскоп EVO 50 XVP (Carl Zeiss). Диспергированные в воде АНЧ высушивали на кварцевой пластине, затем, приготовленный с помощью этого процесса образец, помещали в электронный микроскоп. Изображения наночастиц YVO<sub>4</sub>:Yb,Er, полученные на разных стадиях изготовления, показаны на рис. 2a, 3a и 4a.

Люминесценцию синтезированных АКН (спектры представлены на рис. 26, 36 и 46) возбуждали лазером MicronLux с длиной волны 980 нм и мощностью 100 мВт. Луч накачки фокусировали 20-кратным объективом микроскопа на образец снизу через предметную пластину (мощность пучка на образце составляла около 50 мВт). Люминесцентное излучение собирали объективом NA == 0.70 с верхней поверхности образца, где были расположены НЧ. Мы использовали дихроичное зеркало и фильтр FELH-800, чтобы отделить люминесценцию от излучения накачки. С помощью асферической короткофокусной линзы отфильтрованное излучение подавалось в многомодовое волокно и выводилось с помощью 4-кратного микрообъектива, после чего фокусировалось длиннофокусной линзой на входной щели монохроматора М266. Запись спектров люминесценции имела следующие характеристики: экспозиция – 34 с, количество кадров, используемых при усреднении, -74, ширина входной щели – 400 мкм. Спектры люминесценции корректировали с учетом сигнала, записанного на прозрачной кварцевой пластине.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью спектрометра ДФС-52 в геометрии "на отражение" при температуре 300 К в режиме счета фотонов с шагом 2 см<sup>-1</sup> и временем накопления в точке – 10 с. Для возбуждения использовали излучение твердотельного DPSS лазера KLM-532/h-2000 мощностью 220 мВт с длиной волны 532 нм. Отметим, что узкая интенсивная линия на 760 нм является паразитной помехой лазера накачки.



**Рис. 2.** Электронное микроскопическое изображение аморфных наночастиц YVO<sub>4</sub>:Yb,Er после первой стадии изготовления (*a*). При возбуждении аморфных наночастиц лазерным излучением с длиной волны 980 нм наблюдался лишь шум на фоне аппаратной функции без какого-либо люминесцентного сигнала (*b*). Спектр комбинационного рассеяния света (*b*).



Рис. 3. То же, что и на рис. 2 после второй стадии изготовления.

#### СИНТЕЗ И МОНИТОРИНГ

Синтез АКН был выполнен на основе гидротермального метода, который описан в [23–25]. Водные растворы  $Y(NO_3)_3$ ,  $Er(NO_3)_3$  и  $Yb(NO_3)_3$  с концентрациями 0.1, 0.002 и 0.02 моль/л, соответственно, медленно добавляли к водному раствору Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> с концентрацией 0.1 моль/л при постоянном помешивании при комнатной температуре. В результате получился желтый осадок, свидетельствующий о формировании наночастиц YVO<sub>4</sub>:Yb,Er, которые после высыхания представляли собой сухой порошок.

Как видно из рис. 2a, НЧ на этой стадии изготовления являются образованиями с размером 5— 50 нм. Мы полагаем, что они обладают аморфной структурой. Эксперименты показали, что НЧ такого типа не проявляют свойств апконверсии: мы не наблюдали люминесцентного сигнала в диапазоне 500—700 нм при возбуждении излучением на длине волны 980 нм (см. рис. 26). По-видимому, основной причиной полного тушения люминесценции являются аморфная структура НЧ, которая, во-первых, не создает условий для переноса энергии от ионов Yb<sup>3+</sup> ионам Er<sup>3+</sup> и, во-вторых, изза многочисленных структурных дефектов приводит к быстрой безызлучательной релаксации.

После синтеза аморфных НЧ мы перешли к следующему этапу изготовления, включающему кальцинирование в течение 1 ч при температуре 500°С и последующий отжиг в течение 10 мин при температуре 1000°С. Как показано на рис. За, изготовленные НЧ представляют собой нанокристаллиты размером 10–100 нм. Они проявляют некоторые свойства апконверсии: при возбуждении излучением 980 нм мы зарегистрировали две очень слабые полосы люминесценции в диапазонах 550–575 и 650–700 нм (рис.  $3\delta$ ), которые обусловлены излучательными переходами  ${}^{2}H_{11/2}$ ,  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  и  ${}^{4}F_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  Этот факт указывает на двухфотонный механизм возбужде-

ния люминесценции и перенос энергии между ионами лантаноидов. Стоит отметить, что полоса люминесценции 660 нм является более интенсивной. Мы полагаем, что это обусловлено наличием эффективного безызлучательного перехода  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}F_{9/2}$ , который подавляет люминесценцию в области 550—575 нм и приводит к заселению уровеня  ${}^{4}F_{9/2}$ . В спектре комбинационного рассеяния, представленном на рис. 3*в*, видна слабоинтенсивная полоса в области 890 см<sup>-1</sup>, которая относится к колебательной моде  $A_{1g}$  группы  $VO_{4}^{3-}$ . Учитывая

к колеоательной моде A<sub>1g</sub> группы VO<sub>4</sub>. Учитывая высокую эффективность безызлучательных переходов, естественно ожидать высокую концентрацию структурных дефектов в полученных нанокристаллитах.

Третий этап изготовления АКН состоял в следующем. После гидротермального синтеза аморфных НЧ (первая стадия) мы приготовили коллоидный золь кремнезема путем нагревания в течение 1 ч тетраэтилортосиликата, этанола и дистиллированной воды при pH 1.25 и температуре 60°C. Затем аморфные НЧ вводили в золь кремнезема с диспергированным полимером (РЕ6800) (молярное отношение V/Si/PE6800 = 1 : 5 : 0.05). После сушки получали мезопористую структуру из диоксида кремния, инкапсулирующую НЧ, а затем проводили прокаливание в течение 1 ч при 500°С и отжиг в течение 10 мин при 1000°С. Оставшуюся кремнеземную матрицу удаляли путем трехчасовой обработки плавиковой кислотой с молярным соотношением HF/Si = 9:1.

На рис. 4*а* показаны полученные после третьей стадии изготовления АНЧ. Можно видеть, что их размеры составляют менее 10 нм, и они гораздо более однородны по сравнению с АНЧ, показанными на рис. 3*а*. Экспериментально было установлено, что полученные АНЧ проявляют яркую люминесценцию при возбуждении излучением 980 нм, т.е. они обладают эффективной апконверсией (рис. 4*б*). Отсутствие полосы харак-



Рис. 4. То же, что и на рис. 2 после третьей стадии изготовления.

терного излучения на 660 нм, соответствующей излучательному переходу  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , косвенно подтверждает эффективность апконверсии. Мы полагаем. что этот факт может быть связан с низкой вероятностью безызлучательных переходов между уровнями ионов лантаноидов. Зазор между уровнями  ${}^{4}S_{3/2}$  и  ${}^{4}F_{9/2}$  составляет около 3100 см $^{-1}$ , поэтому для реализации перехода по многофононному механизму требуется более трех фононов с энергией 700–900 см<sup>-1</sup>. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 4в) с линией в области 716 см<sup>-1</sup> отличаются от экспериментальных результатов, представленных на рис. 3а, что свидетельствуют о различии структур АНЧ, полученных на второй и третьей стадиях изготовления. Скорее всего, структура АНЧ, представленная на рис 4a, отличается низкой концентрацией дефектов, которые могут быть источниками высокочастотных фононов и многократно увеличивать скорости безызлучательных переходов. В этом случае основным каналом релаксации возбужденных ионов Er<sup>3+</sup> является излучение в области 550 нм. Трудно оценить разницу между эффективностью апконверсии НЧ, показанных на рис. 36 и 46. Очень грубая оценка указывает на то, что интенсивность люминесценции в области 550 нм у НЧ на рис. 46 по крайней мере на два порядка превышает таковую у НЧ на рис. Зб. Это еще раз подтверждает существенную разницу фотофизических свойств АКН на разных стадиях изготовления из-за структурных различий.

Согласно литературным данным [28–31] линия в области 1070 см<sup>-1</sup> не относится к колебательному спектру матрицы YVO<sub>4</sub>. Скорее всего она относится к посторонним частицам, адсорбированным на поверхности НЧ. Например, в случае сильной химической связи с поверхностными дефектами органические молекулы могут выступать в роли эффективных тушителей люминесценции, что также может быть причиной крайне низкой апконверсионной люминесценции НЧ на рис. 36 по сравнению с НЧ на рис. 46.

Важно отметить, что согласно литературным данным, матрица YVO<sub>4</sub> характеризуется интенсивной колебательной линией на 890 см<sup>-1</sup> в спектрах комбинационного рассеяния [28-31], которая отсутствует в спектре НЧ на рис. 4в. В работе [32] наблюдалось появление интенсивных линий с максимумами на 710 и 720 см<sup>-1</sup> и одновременно уменьшение интенсивности линии на 890 см<sup>-1</sup> при допировании НЧ ионами Еи, что интерпретировалось как значительное перераспределение интенсивностей колебательных мод и сдвиг их максимумов при замещении ионов Ү более тяжелыми ионами Еи. Мы полагаем, что аналогичные изменения происходят в наших АНЧ при допировании ионами Yb и Er. Однако для детального объяснения особенностей колебательных спектров наших АНЧ требуются дальнейшие исследования.

В заключении отметим, что проведенный сравнительный анализ влияния зависимости фотофизических свойств от структурных особенностей АНЧ показывает перспективность применения изготовленных после третьей стадии АКН размером 10 нм (рис. 4*a*) в качестве высокоэффективных апконверсионных нанозондов для широкого спектра биологических приложений (таких как биоимиждинг, оптогенетика и т.д.).

Синтез АКН был выполнен при финансовой поддержке гранта Правительства РФ по постановлению № 220, договор № 14.W03.31.0028 с ведущей организацией КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН. Оптические измерения проводились при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 19-02-00569 и 20-02-00545).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Q., Feng W., Li F. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 73. P. 100. ЖАРКОВ и др.

- Kwon O. S., Song H.S., Conde J. et al. // ACS Nano. 2016. V. 10. P. 1512.
- DaCosta M. V., Doughan S., Han Y. et al. // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 832. P. 1.
- Wu X., Zhang Y., Takle K. et al. // ACS Nano. 2016.
  V. 10. P. 1060.
- Hososhima S., Yuasa H., Ishizuka T. et al. // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16533.
- Zheng B., Wang H., Pan H. et al. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 11898.
- Lin X., Chen X., Zhang W. et al. // Nano Lett. 2017. V. 18. P. 948.
- Shen J., Zhao L., Han G. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2013. V. 65. P. 744.
- Yang D., Ma P., Hou Z. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1416.
- Shen J., Chen G., Ohulchanskyy T.Y. et al. // Small. 2013. V. 9. P. 3213.
- Jayakumar M.K.G., Idris N.M., Zhang Y. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2012. V. 109. P. 8483.
- Chen G., Qiu H., Prasad P.N. et al. // Chem. Rev. 2014.
  V. 114. P. 5161.
- Zeng L., Wu D., Tian Y. et al. // Curr. Med. Chem. 2018. V. 25. P. 2954.
- Liu J., Bu W., Shi J. // Acc. Chem. Res. 2015. V. 48. P. 1797.
- Chen Q., Wang C., Cheng L. et al. // Biomaterials. 2014. V. 35. P. 2915.
- Hou Z., Zhang Y., Deng K. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 2584.
- 17. Lucky S.S., Idris N.M., Li Z. et al. // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 191.

- 18. Hamblin M.R. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 8571.
- Gamelin D.R., Gudel H.U. // Top. Curr. Chem. 2001. V. 214. P. 1.
- 20. Auzel F. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139.
- Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Жарков Д.К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1133; Shmelev A.G., Leontyev A.V., Zharkov, D.K. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. № 8. Р. 1027.
- 22. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 714. Art. № 012018.
- 23. *Mialon G., Turkcan S., Alexandrou A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 18699.
- 24. *Mialon G., Turkcan S., Dantelle G. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 22449.
- 25. Alkahtani M.H., Alghannam F.S., Sanchez C. et al. // Nanotechnology. 2016. V. 27. Art. № 485501.
- 26. *Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. № 7. Art. № 075901.
- 27. Schafer H., Ptacek P., Kompe K. et al. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1396.
- 28. Kaminskii A.A., Ueda K.I., Eichler H.J. et al. // Opt. Comm. 2001. V. 194. № 1–3. P. 201.
- 29. Sanson A., Giarola M., Rossi B. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 21. Art. № 214305.
- 30. *Trinh C.D., Doan T.V., Pham P.H. et al.* // Processes. 2020. V. 8. № 2. P. 253.
- Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Kurochkin M.A. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
- 32. *Mitrić J., Ralević U., Mitrić M. et al.* // J. Raman Spectrosc. 2019. V. 50. № 6. P. 802.