

УДК 535.31,53.05

ВЛИЯНИЕ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА АПКОНВЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er

© 2020 г. Д. К. Жарков¹, А. Г. Шмелев¹, А. В. Леонтьев¹, В. Г. Никифоров¹*,
В. С. Лобков¹, М. Х. Алькатани², Ф. Р. Хеммер^{1,3}

¹Казанский 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

²Национальный центр лазеров и оптоэлектроники, Рияд, Саудовская Аравия

³Техасский университет A&M, Институт квантовой науки и инжиниринга (IQSE),
отделение физики и астрономии, Колледж-Стейшен, США

*E-mail: vgnik@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

На основании сравнительного анализа спектров эмиссии синтезированных нами апконверсионных наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er размерами от 10 нм до 1 мкм обсуждается участие высокоэнергетических осцилляторов, находящихся на поверхности наночастиц, в процессах безызлучательного переноса энергии между уровнями иона Er^{3+} , в том числе в появлении красной линии на 660 нм в эмиссионном спектре.

DOI: 10.31857/S0367676520030308

ВВЕДЕНИЕ

Апконверсией называют антистоксовый процесс, способный преобразовать несколько фотонов с низкой энергией в один высокоэнергетичный фотон. Такой процесс с высокой вероятностью происходит при наличии каскада энергетических уровней с продолжительными временами жизни, типичными для ионов лантаноидов. В последнее время предложены несколько различных типов высокоэффективных апконверсионных наночастиц, допированных ионами лантаноидов, для применения в таких областях, как биовизуализация [1–3], оптогенетика [4–7], транспортировка препаратов [8, 9], фотоактивация [10, 11], тераностика [12–14] и фотодинамическая терапия [15–18].

Особый интерес представляют наночастицы оксидов и фторидов, допированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , поскольку способны конвертировать ближнее инфракрасное излучение в видимую люминесценцию. Данный выбор обусловлен тем, что ионы Yb^{3+} , обладающие большим сечением поглощения на длине волны 980 нм, эффективно передают энергию ионам Er^{3+} . Апконверсия происходит в результате последовательности процессов поглощения и переноса энергии, в которых участвуют реальные метастабильные состояния ионов с микросекундными временами жизни, обеспе-

чивающие большую вероятность двухквантовых процессов [19, 20].

Поскольку в процессе переноса энергии участвуют низколежащие метастабильные уровни ионов, эффективность апконверсии сильно зависит от скорости многофононных переходов и безызлучательной релаксации. Известно, что для эффективной апконверсионной люминесценции требуются кристаллы с низкоэнергетичными фононами (например, кристалл $\beta\text{-NaYF}_4$ с фононом 350 см^{-1}) [21–23]. Другим важным фактором являются тушители люминесценции, которые могут закрепиться на поверхности или дефектах наночастиц [24, 25]. В связи с чем возникает необходимость детального исследования данных процессов для разработки методов синтеза наночастиц, не подверженных негативному влиянию абсорбированных на их поверхности тушителей.

В данной работе мы сосредоточились на исследовании зависимости люминесценции от размера апконверсионных наночастиц YVO_4 , допированных ионами Yb^{3+} и Er^{3+} . Выдающиеся оптические качества кристаллов YVO_4 широко используются в различных устройствах оптоэлектроники (изоляторы, поляризаторы, люминесцентные излучатели, лазеры и т.д.) [26–29]. В тетрагональной кристаллической структуре восемь скоординирован-

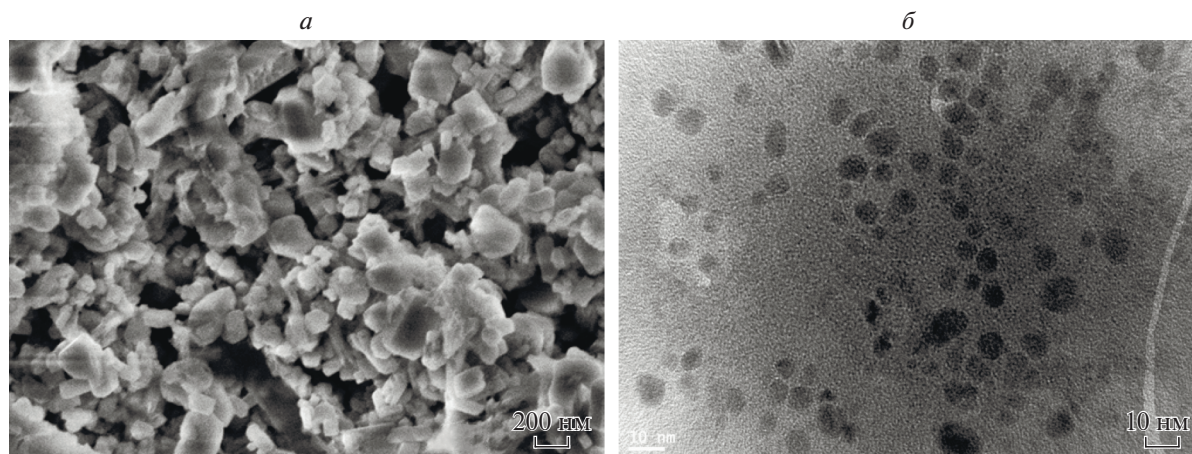


Рис 1. Изображения наночастиц $YVO_4:Yb, Er$, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Наночастицы порошка 1, размерами 100 нм–1 мкм (а); наночастицы порошка 2, размерам 10 нм (б).

ных ионов Y^{3+} обладают локальной точечной симметрией D_{2d} и в силу близких ионных радиусов могут замещаться другими ионами лантаноидов [30, 31]. Под действием ассиметричного кристаллического поля 4f-4f переходы в ионах лантаноидов (запрещенные без внешнего поля) становятся возможными, что приводит к появлению яркой люминесценции ионов Er^{3+} в зеленой области [32]. В работах [33–36] предложен синтез низкодефектных $YVO_4:Yb, Er$ наночастиц. Несмотря на то, что энергия фононов 880 см^{-1} решетки матрицы YVO_4 значительно больше, чем, например, в кристаллах $\beta-NaYF_4$, наночастицы $YVO_4:Yb, Er$ оказываются менее чувствительными к воздействию тушителей в водных биологических средах, что является ключевым фактором для их предполагаемого использования в биологических приложениях. В данной работе мы синтезируем наночастицы $YVO_4:Yb, Er$ и на основе сравнительного анализа проводим исследования зависимости скоростей безызлучательных переходов в ионах Er^{3+} от размера наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Коллоидный синтез наночастиц $YVO_4:Er, Yb$

Апконверсионные наночастицы были синтезированы в соответствии со следующей процедурой [34–36]. Водный 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) был медленно добавлен в водный раствор Na_3VO_4 ($c = 0.1$ моль/л) при постоянном перемешивании при комнатной температуре. В результате образовался белый осадок, указывающий на наличие наночастиц $YVO_4:Yb, Er$, после этого раствор был высушен до состояния порошка. Коллоидный диоксид кремния был приготовлен путем

нагревания тетраэтоксисилана, этанола и дистиллированной воды при $pH = 1.25$, $T = 60^\circ C$ в течение 1 ч. Затем наночастицы были покрыты диоксидом кремния и диспергированным полимером (PE6800) (молярное соотношение $V/Si/PE6800 = 1 : 5 : 0.05$). После высыхания получилась мезопористая кремневая сетчатая структура, содержащая наночастицы. Кальцинирование проводилось при $500^\circ C$ в течение 1 ч, а затем наночастицы отжигались 10 мин при температуре $1000^\circ C$. После этого кремневая матрица была удалена с помощью трехчасовой обработки в плавиковой кислоте с молярным отношением $HF/Si = 9 : 1$.

1.2. Электронная микроскопия

Морфология поверхности наночастиц была изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO 50 XVP (Carl Zeiss). Диспергированные в воде наночастицы помещались на подложку из кремния, высушивались, затем изучались в камере микроскопа. Результаты исследования показаны на рис. 1.

1.3. Измерение эмиссии

Для оптического возбуждения наночастиц $YVO_4:Yb, Er$ использовалось непрерывное излучение диодного лазера с длиной волны 980 нм и мощностью 100 мВт. Пучок накачки фокусировался кварцевой линзой на кварцевую кювету толщиной 1 мм. Излучение фотолюминесценции было собрано с помощью кварцевой линзы с апертурой 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 фотомножителя.

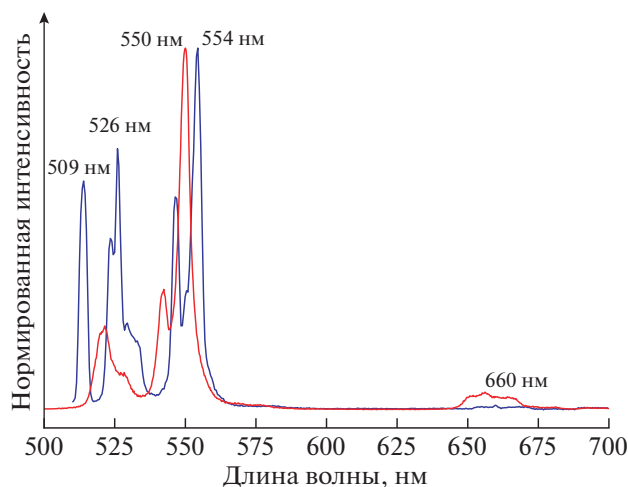


Рис. 2. Спектр эмиссии апконверсионных наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ (сухой порошок) при лазерном облучении на длине волны 980 нм. Синяя линия – наночастицы размерами 100 нм–1 мкм (порошок 1); красная линия – наночастицы размером 10 нм (порошок 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами были синтезированы два порошка наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ с разными размерами. На рис. 1 приведены изображения СЭМ, показывающие их морфологию. Видно, что размеры наночастиц порошка 1 лежат в диапазоне 100 нм–1 мкм, размеры наночастиц порошка 2 находятся в области 10 нм.

Спектры люминесценции при облучении наночастиц на длине волны 980 нм, приведены на рис. 2. Для наночастиц обоих порошков спектры имеют типичную структуру эмиссионных полос ионов Er^{3+} . Они указывают на двухфотонный характер возбуждения ионов Er^{3+} . Согласно [34–36], апконверсия происходит в результате перехода ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ при поглощении ионами Yb^{3+} ближнего инфракрасного излучения, затем следует перенос энергии с уровня ${}^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} сначала на уровень ${}^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} , а затем на уровень ${}^4\text{F}_{7/2}$ (см. рис. 3). Далее в ионах Er^{3+} происходят релаксационные процессы, в которых принимают участие безызлучательные и излучательные переходы с уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$.

Важная особенность синтезированных нами наночастиц состоит в том, что при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм отсутствует красная полоса в области 660 нм в спектре люминесценции наночастиц размером более 100 нм. При этом наночастицы размером 10 нм обладают структурированной полосой в этой области. Согласно работам [35, 36] в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ красная линия люминесценции на 660 нм обу-

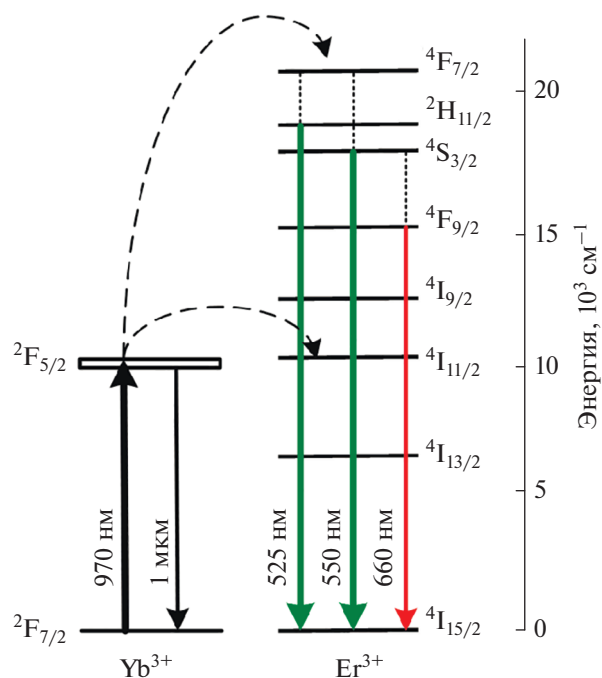


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней ионов Yb^{3+} и Er^{3+} в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$. Сплошные, пунктирные и точечные линии обозначают излучательные переходы, перенос энергии между ионами и безызлучательные переходы, соответственно.

словлена излучательным ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ переходом в ионах Er^{3+} .

Следует отметить, что в объемных кристаллах $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ и в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ размером более 100 нм, где роль поверхностных эффектов пренебрежимо мала, эмиссионная полоса на 660 нм при лазерном возбуждении на 980 нм по механизму апконверсии как правило не наблюдается [37–39]. Согласно, например [38], данная полоса отсутствует в спектре люминесценции наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ размером около 500 нм при возбуждении на длине волны 316 нм, где сенситизатором излучения выступает VO_4^{3-} -группа матрицы нанокристаллов. При этом квантовая эффективность эмиссии ионов лантаноидов, допированных в объемные кристаллы YVO_4 , составляет десятки процентов [40]. Зазор между уровнями ${}^4\text{S}_{3/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2}$ составляет около 3100 cm^{-1} , и, таким образом, требуется более 3 фононов матрицы YVO_4 с энергией 880 cm^{-1} для осуществления перехода между этими уровнями по многофононному механизму. Из-за низкой вероятности такого перехода уровень ${}^4\text{F}_{9/2}$ оказывается незаселенным, что приводит к отсутствию эмиссии в области 660 нм. Это также указывает на отсутствие эффективных безызлучательных каналов релак-

сации с уровня ${}^4S_{3/2}$ иона Er^{3+} , что объясняет высокий квантовый выход в объемных кристаллах $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er .

Вместе с этим, эмиссионная полоса в области 660 нм говорит об эффективности безызлучательного перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er размером 10 нм. Мы полагаем, что причиной являются поверхностные эффекты, которые в этом случае играют принципиальную роль, а именно молекулярные группы, закрепившиеся на поверхности наночастиц, структура которых содержит высокоэнергетические осцилляторы (например, C–H (3000 см^{-1}), N–H (3400 см^{-1}) или O–H (3500 см^{-1})). Благодаря им требуется всего один высокоэнергетичный фонon для реализации перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. В результате сначала активно заселяется уровень ${}^4F_{9/2}$, а затем возникают излучательные переходы ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Поскольку зазор между уровнями ${}^4F_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2}$ составляет около 2800 см^{-1} , помимо излучательной релаксации эффективными оказываются безызлучательные переходы на нижележащие уровни иона Er^{3+} . Безызлучательная релаксация уменьшает квантовый выход, который для наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er размером 30–50 нм составляет около 1% [35].

Таким образом, мы приходим к заключению, что появление красной полосы в области 660 нм обязано процессам безызлучательного перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ с участием высокоэнергетических осцилляторов на поверхности наночастиц. Как известно, задача по защиты наночастиц от поверхностных тушителей люминесценции является одной из наиболее значимых при создании нанозондов для биологических приложений [41], и для наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er интенсивность красной линии оказывается прямо связана с величиной безызлучательных потерь, что можно использовать для быстрой оценки эффективности защитных свойств оболочки наночастиц.

Следует отметить также заметный сдвиг полос в спектрах люминесценции порошков 1 и 2, который для излучательного перехода ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ составляет примерно 4 нм (см. рис. 2). Это факт указывает на существенную разницу кристаллических полей в положениях, где находятся ионы Er^{3+} в наночастицах размером 10 нм и в более крупных наночастицах размерами более 100 нм. Аналогичные сдвиги наблюдаются в эмиссионных спектрах ионов Eu^{3+} , допированных в нанокристаллы YVO_4 [42], которые объясняются зависимостью длины связи $\text{Er}^{3+}-\text{O}^{2-}$ от размеров нанокристаллов, если они меньше 30 нм. Возможно, что данный эффект также характерен для наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er , что требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами приготовлены два сухих порошка люминесцентных наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er . Данные сканирующей электронной микроскопии показали, что первый порошок содержит наночастицы с размерами от 100 нм до 1 мкм; размеры наночастиц второго порошка находятся в области 10 нм. Низкая эффективность безызлучательных многофононных переходов характерна для наночастиц размерами более 100 нм, следствием чего является отсутствие излучательных ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ переходов в ионах Er^{3+} на длине волны 660 нм. В наночастицах размером 10 нм переходы ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ происходят с участием высокоэнергетических осцилляторов, находящихся на поверхности наночастиц. Таким образом, проведенные исследования прямо указывают на участие поверхностных тушителей в безызлучательных переходах и в появлении эмиссии на длине волны 660 нм в наночастицах $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er .

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Q., Feng W., Li F. // *Coord. Chem. Rev.* 2014. V. 273. P. 100.
2. Kwon O.S., Song H.S., Conde Jo. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1512.
3. DaCosta M.V., Doughan S., Han Y. et al. // *Anal. Chim. Acta*. 2014. V. 832. P. 1.
4. Wu X., Zhang Y., Takle K. et al. // *ACS Nano*. 2016. V. 10. P. 1060.
5. Hososhima S., Yuasa H., Ishizuka T. et al. // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 16533
6. Zheng B., Wang H., Pan H. et al. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. P. 11898.
7. Lin X., Chen X., Zhang W. et al. // *Nano Lett.* 2017. V. 18. P. 948.
8. Shen J., Zhao L., Han G. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. P. 744.
9. Yang D., Ma P., Hou Z. et al. // *Chem Soc Rev.* 2015. V. 44. P. 1416.
10. Shen J., Chen G., Ohulchansky T.Y. et al. // *Small*. 2013. V. 9. P. 3213.
11. Jayakumar M.K.G., Idris N.M., Zhang Y. // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 8483.
12. Chen G., Qiu H., Prasad P.N. et al. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5161.
13. Zeng L., Wu D., Tian Y. et al. // *Curr. Med. Chem.* 2018. V. 25. P. 2954.
14. Liu J., Bu W., Shi J. // *Acc. Chem. Res.* 2015. V. 48. P. 1797.

15. *Chen Q., Wang C., Cheng L. et al.* // *Biomaterials*. 2014. V. 35. P. 2915.
16. *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.
19. *Gamelin D.R., Gudel H.U.* // *Top. Curr. Chem*. 2001. V. 214. P. 1.
20. *Auzel F.* // *Chem. Rev*. 2004. V. 104. P. 139.
21. *Joubert M.F.* // *Opt. Mater*. 1999. V. 11. P. 181.
22. *Goldner P., Pellé F.* // *J. Lumin*. 1993. V. 55. P. 197.
23. *Раджабов Е.А., Шендрик Р.Ю.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 3. С. 360; *Radzhabov E.A., Shendrik R.Y.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2019. V. 83. № 3. P. 300.
24. *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. P. 1027.
25. *Schafer H., Ptacek P., Kompe K. et al.* // *Chem. Mater*. 2007. V. 19. P. 1396.
26. *Levine A.K., Palilla F.C.* // *Appl. Phys. Lett*. 1964. V. 5. P. 118.
27. *Fields R.A., Birnbaum M., Fincher C.L.* // *Appl. Phys. Lett*. 1987. V. 51. P. 1885.
28. *O'Connor J.R.* // *Appl. Phys. Lett*. 1966. V. 9. P. 407.
29. *Ter-Gabrielyan N., Fromzel V., Lukasiewicz T. et al.* // *Laser Phys. Lett*. 2011. V. 8. P. 529.
30. *Miller S.A., Caspers H.H., Rast H.E.* // *Phys. Rev*. 1968. V. 168. P. 964.
31. *Fuks H., Kaczmarek S.M., Macalik L. et al.* // *Opt. Mater*. 2009. V. 31. P. 1883.
32. *Yaney P.P., De Shazer L.* // *JOSA*. 1976. V. 66. P. 1405.
33. *Mialon G., Gohin M., Gacoin T. et al.* // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 2505.
34. *Mialon G., Turkcan S., Alexandrou A. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 18699.
35. *Mialon G., Turkcan S., Dantelle G. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 22449.
36. *Alkahtani M.H., Alghannam F.S., Sanchez C. et al.* // *Nanotechnol*. 2016. V. 27. Art. № 485501.
37. *Bai X., Song H., Pan G. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 13611.
38. *Mahata M.K., Tiwari S.P., Mukherjee S. et al.* // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2014. V. 31. P. 1814.
39. *Xu W., Chen B., Yu W. et al.* // *Dalton Trans*. 2012. V. 41. P. 13525.
40. *Xu Z., Kang X., Li C. et al.* // *Inorg. Chem*. 2010. V. 49. P. 6706.
41. *Jia F., Li G., Yang B. et al.* // *Nanotechnol. Rev*. 2019. V. 8. P. 1.
42. *Georgescu S., Cotoi E., Voiculescu A.M. et al.* // *Roman. Rep. Phys*. 2008. V. 60. P. 947.