

УДК 620.3:[577.35+538.958+53.05+53.096]

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er В ДИАПАЗОНЕ 285–325 К

© 2022 г. А. Г. Шмелев¹ *, Д. К. Жарков¹, А. В. Леонтьев¹, В. Г. Никифоров¹, Д. Н. Петров²,
М. А. Крылов², Х. Э. Клавихо², В. С. Лобков¹

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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: sgartjom@gmail.com

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Синтезированные методом термического разложения в атмосфере аргона в присутствии октадецена и олеиновой кислоты апконверсионные наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er продемонстрировали яркую люминесценцию в видимом диапазоне при облучении лазером с длиной волны 980 нм. Показано, что линия люминесценции на 530 нм слабо зависит от температуры. Между тем, сильная температурная зависимость интенсивности линии на 541 нм открывает возможность создания наноразмерного сенсора температуры в области 285–325 К.

DOI: 10.31857/S0367676522120262

ВВЕДЕНИЕ

За последние несколько десятков лет с помощью техники люминесцентной биовизуализации стало возможно не только получать микроизображения [1], но также изучать локальную температуру различных структур на микромасштабе [2, 3]. Традиционно в качестве нанозондов выступают молекулы органических красителей, квантовые точки, флуоресцентные протеины и люминесцентные комплексы переходных металлов [4–9]. Все эти наномаркеры обладают теми или иными недостатками. Например, одной из фундаментальных проблем, которая сильно ограничивает области применения нанозондов, является УФ накачка. Она приводит к фотодеструкции и автофлуоресценции, что негативно сказывается на точности измерения. Токсичность и мерцание квантовых точек, широкие линии люминесценции биомолекул и красителей также являются существенным недостатком для их применения в качестве наномаркеров [10–15].

Апконверсионные наночастицы лишены указанных недостатков. Они состоят из матрицы-нанокристалла, куда внедрены сенсibilизатор и активатор. Это позволяет осуществлять эффективную конверсию ИК-излучения в люминесценцию видимого диапазона длин волн. К пре-

имуществам апконверсионных наночастиц относятся: большая глубина проникновения ближнего ИК излучения в биоткани [16], отсутствие автофлуоресценции [17–19], фотостабильность [17, 20, 21], низкая фотодеструкция биологических молекул [22], а также низкая токсичность [16, 20, 23, 24].

В настоящее время активно исследуются наночастицы, допированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+} . Они выступают в роли сенсibilизатора и активатора, соответственно. Ионы Yb^{3+} с большим сечением поглощения на длине волны 980 нм эффективно передают энергию на резонансные уровни ионов Er^{3+} . В результате нескольких последовательных процессов поглощения и переноса энергии обеспечивается апконверсионная люминесценция. Перенос энергии через метастабильные состояния ионов повышает вероятность двухквантовых процессов [25, 26]. Чтобы добиться высокого квантового выхода, для апконверсионных наночастиц необходимы матрицы с фононами низкой энергии. Одной из наиболее широко используемых матриц является кристалл $\beta\text{-NaYF}_4$, энергия фонона которого составляет 350 см^{-1} [27, 28]. Однако у данных нанокристаллов есть недостаток – токсичность и высокая чувствительность к тушителям люминесценции в водных растворах.

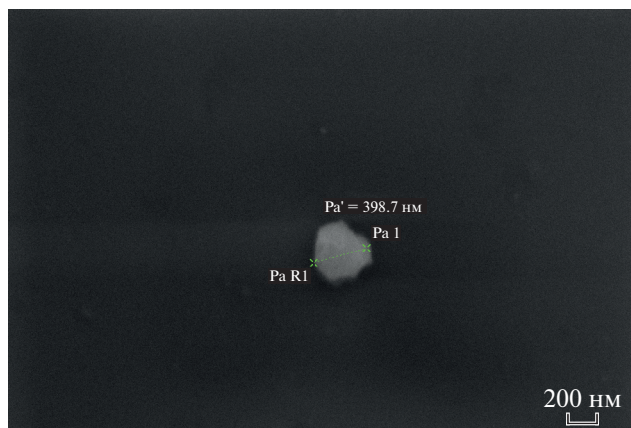


Рис. 1. Изображение наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

В данной работе мы используем в качестве матрицы нанокристаллы YVO_4 . Несмотря на сравнительно большую энергию фононов 880 см^{-1} , наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ размером от нескольких десятков нанометров и более оказываются слабо чувствительными к воздействию поверхностных тушителей в водных средах [29–32]. Помимо этого, они считаются малотоксичными [33], что делает их перспективными для применения как нанобиозондов [32].

Для оценки возможности создания термонаносенсора на основе апконверсионных наночастиц в данной работе исследовались температурные зависимости спектра люминесценции синтезированных наночастиц $\text{YVO}_4:\text{Yb, Er}$ в диапазоне 285–325 К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Апконверсионные наночастицы (АКНЧ) были синтезированы в соответствии со следующей процедурой [34], за исключением того, что мы проводили синтез с помощью линии Шленка, в то время как в литературе синтез проводился в автоклаве. Все исходные компоненты использовались чистоты не менее 99% за исключением олеиновой кислоты. Исходные растворы лантаноидов и ванадата приготавливались следующим образом: 1 мМоль нитратов лантаноидов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y, Yb, Er}$) в молярном соотношении 78 : 20 : 2 растворялся в 3 мл дистиллированной воды. Ортованадат натрия ($\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) в том же количестве, что и лантаноиды, растворялся в 10 мл дистиллированной воды. В трехгорлой колбе смешивались 25 мл 1-октадецена и 2 мл олеиновой кислоты (90%), затем обезвоживались при температуре 150°C и дегазировались в вакууме в течение 15 мин при постоянном помешивании магнитной мешалкой. Далее в колбу добавлялись ис-

ходные растворы лантаноидов, смесь снова дегазировалась и обезвоживалась. На следующей стадии добавлялся 1 мл олеиламина и раствор ортованадата натрия. Также добавлялся гидроксид натрия до достижения смеси кислотности pH 9. После этого смесь опять дегазировалась и обезвоживалась при температуре 90°C в течении 20 мин. В потоке аргона смесь нагревалась до 280°C в течение 1 ч. После охлаждения смесь центрифугировалась и промывалась этанолом и гексаном в пропорции 1 : 1 четыре раза. Промытые наночастицы хранились в гексане.

Изображение типичной АКНЧ, полученное на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа “INCA Energy-350”, показано на рис. 1. Характерные размеры полученных АКНЧ лежат в диапазоне 100–500 нм.

Для изучения спектроскопических особенностей изготавливались образцы АКНЧ следующим методом. На стандартное покровное стекло (толщина 0.17 мм) наносилось 50 мкл раствора АКНЧ, после чего нанесенная капля высушивалась. Образцы помещались на холодный палец криостата ST-100 (Janise). Криостат вакуумировался и охлаждался жидким азотом. Температура поддерживалась с помощью термостата LakeShore 325 с точностью 0.1 К. Криостат помещался в камеру образцов спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C (Horiba). На поверхности образца фокусировалось излучение полупроводникового непрерывного лазера с длиной волны 980 нм, мощностью 100 мВт (CNI Laser), прошедшее через интерференционный фильтр для выделения лазерного излучения (ширина линии 3.5 нм). Люминесценция анализировалась с помощью двойного монохроматора с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенного дифракционными решетками 1200 шт./мм с блеском 500 нм и ФЭУ R13456-11 (Hamamatsu) с термоэлектрическим охлаждением до 70°C . На рис. 2 показан обзорный спектр люминесценции образца при температуре 77 К с указанием всех зарегистрированных характерных линий ионов Er^{3+} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, для удаленного измерения температуры люминесцентными наносенсорами используются такие параметры, как интенсивность и форма линий люминесценции, время затухания кинетики люминесценции, сдвиг спектрального максимума и др. В данной работе мы решили использовать самый надежный из них — ратиометрический способ измерения. Его суть состоит в регистрации относительной интенсивности линий люминесценции, соответствующих различным переходам иона Er^{3+} . Это позволяет нивели-

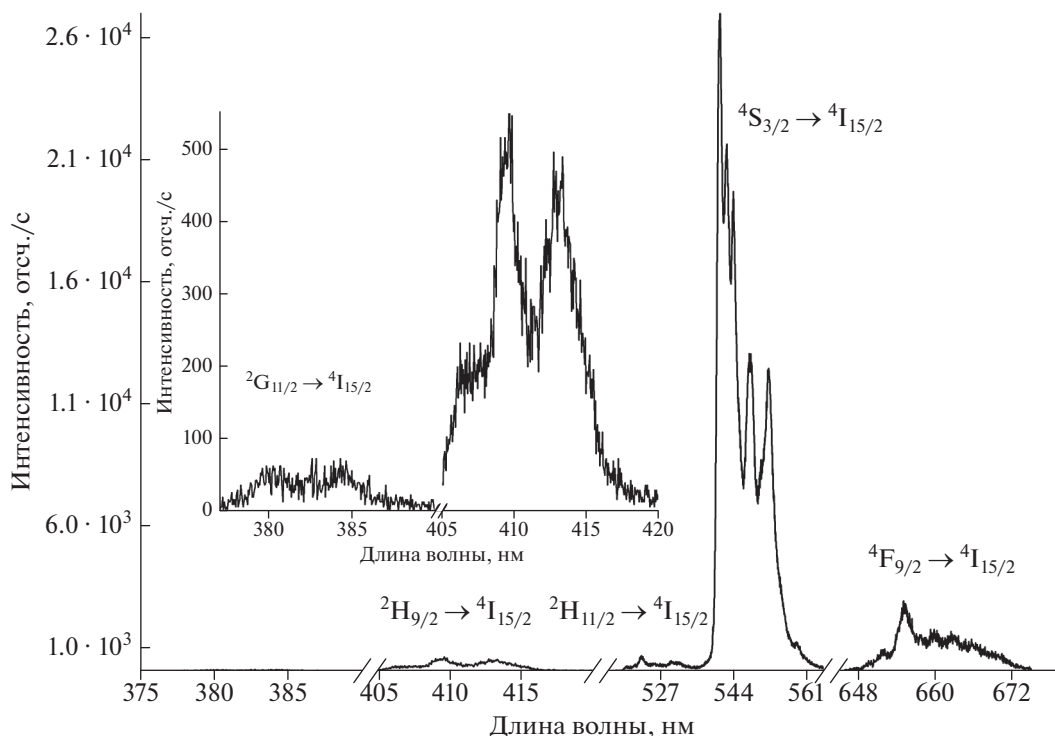


Рис. 2. Обзорный спектр АКНЧ при температуре 77 К. На врезке показан УФ диапазон излучения.

ровать многие систематические и случайные ошибки измерения.

В эксперименте регистрировались переходы на основной уровень $4I_{15/2}$ иона Er^{3+} с уровней $4F_{7/2}$ (470 нм), $2H_{11/2}$ (530 нм), $4S_{3/2}$ (550 нм), $4F_{9/2}$ (660 нм) и $4I_{9/2}$ (800 нм). Для возбуждения ионов на эти уровни требуется две порции энергии поглощенные сенсibilизатором (ионом Yb^{3+}). Однако, линии люминесценции в районе 800 нм тяжело наблюдать из-за спектральной близости накачки – лазерного излучения 980 нм. Линию люминесценции в районе 470 нм тяжело наблюдать с помощью установки, использованной в статье, потому что прошедшее через двойной монохроматор излучение накачки препятствует измерению на кратных длинах волн из-за особенностей дифракционных решеток. Таким образом, мы обратили внимание на три спектральных диапазона в районе 530, 550 и 660 нм.

При варьировании температуры образца с неизменными остальными параметрами экспериментальной установки наиболее яркими оказались линии люминесценции в области 520–560 нм, которые соответствуют излучательным переходам с уровней $2H_{11/2}$ и $4S_{3/2}$ на основной уровень $4I_{15/2}$ иона Er^{3+} . На рис. 3 видно, что линии переходов с уровня $2H_{11/2}$ практически не меняют интенсивность при изменении температуры. При этом ин-

тенсивность эмиссии с уровня $4S_{3/2}$ уменьшается с ростом температуры.

На рис. 4 продемонстрирована температурная зависимость отношения интенсивности люминесценции на длине волны 541 нм к интенсивности на длине волны 530 нм. Также на рисунке приведена линейная аппроксимация с наклоном -0.034 .

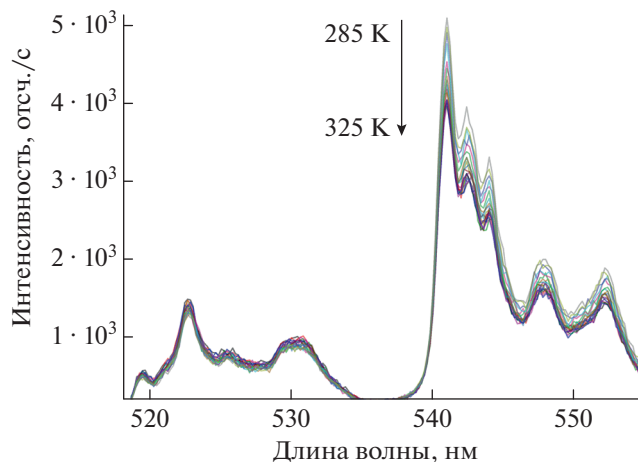


Рис. 3. Спектр эмиссионных переходов с уровней $2H_{11/2}$ и $4S_{3/2}$ на основной уровень $4I_{15/2}$ иона Er^{3+} в зависимости от температуры в диапазоне 285–325 К.

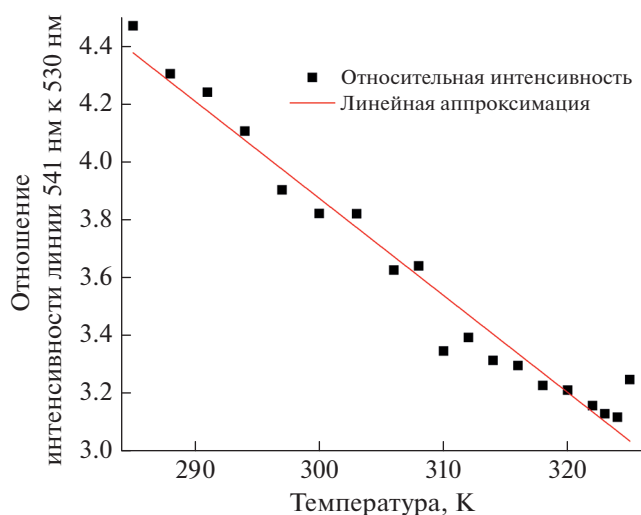


Рис. 4. Температурная зависимость относительной интенсивности спектральных линий АКНЧ. Точки — отношение интенсивности люминесценции на длине волны 541 нм к интенсивности на длине волны 530 нм. Сплошная линия — линейная аппроксимация с наклоном -0.034 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами были синтезированы наночастицы $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er , которые обладают эффективной апконверсией с наиболее яркой люминесценцией в области 520–560 нм, вызванной излучательными переходами с уровней ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$ на основной уровень ${}^4\text{I}_{15/2}$ иона Er^{3+} при облучении непрерывным диодным лазером на длине волны 980 нм. Обнаружено линейное падение интенсивности пика люминесценции на длине волны 541 нм по отношению к пику на 530 нм с ростом температуры. Это позволяет заключить, что синтезированные нами АКНЧ $\text{YVO}_4:\text{Yb}$, Er являются перспективными термонаносенсорами, пригодными для использования в широкой области приложений. Ориентировочная чувствительность таких наносенсоров составляет 0.034 K^{-1} в диапазоне 285–325 К.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00545), а также РФФИ и БРФИ (проект № 20-52-04018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berezin M.Y., Achilefu S. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 2641.
2. Okabe K., Inada N., Gota C. et al. // Nature Commun. 2012. V. 3. Art. No. 705.
3. Hayashi T., Fukuda N., Uchiyama S., Inada N. // PLoS One. 2015. V. 10. No. 2. Art. No. e0117677.
4. Lau J.S.Y., Lee P.K., Tsang K.H.K. et al. // Inorg. Chem. 2009. No. 48. P. 708.
5. Malkani N., Schmid J.A. // PLoS One. 2011. V. 6. Art. No. e18586.
6. Medintz L., Uyeda H.T., Goldman E.R., Mattoussi H. // Nature Mater. 2005. V. 4. P. 435.
7. Wang C., Ma Q., Dou W.C., Kanwal S. et al. // Talanta. 2009. V. 77. P. 1358.
8. Yu M.X., Zhao Q., Shi L.X. et al. // Chem. Commun. 2008. No. 18. P. 2115.
9. Zhao Q., Yu M.X., Shi L.X. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 1085.
10. Hilderbrand S.A., Shao F.W., Salthouse C. et al. // Chem. Commun. 2009. No. 28. P. 4188.
11. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Yu. et al. // Laser Phys. 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
12. Larson D.R., Zipfel W.R., Williams R.M. et al. // Science. 2003. V. 300. P. 1434.
13. van de Rijke F., Zijlmans H., Li S. et al. // Nature Biotechnol. 2001. V. 19. P. 273.
14. Nikiforov V.G., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 6. Art. No. 065901.
15. Leontyev A.V., Shmelev A.G., Zharkov D.K. et al. // Laser Phys. Lett. 2019. V. 16. No. 1. Art. No. 015901.
16. Chatterjee D.K., Rufaihah A.J., Zhang Y. // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 937.
17. Idris N.M., Li Z.Q., Ye L. et al. // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 5104.
18. Johnson N.J.J., Sangeetha N.M., Boye J.C., van Veggel F.C.J.M. // Nanoscale. 2010. V. 2. P. 771.
19. Wu X.J., Zhang Q.B., Wang X. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. No. 13. P. 2158.
20. Park Y.I., Kim J.H., Lee K.T. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 4467.
21. Sudhagar S., Sathya S., Pandian K., Lakshmi B. // Biotech. Lett. 2011. V. 33. P. 1891.
22. Jiang S., Zhang Y. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 6689.
23. Jalil A.R., Zhang Y. // Biomaterials. 2008. V. 29. P. 4122.
24. Xiong L.Q., Yang T.S., Yang Y. et al. // Biomaterials. 2010. V. 31. P. 7078.
25. Gamelin D.R., del Gu H.U. // Topics Curr. Chem. 2001. V. 214. P. 1.
26. Auzel F. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139.
27. Joubert M.F. // Opt. Mater. 1999. V. 11. P. 181.
28. Goldner P., Pellé F. // J. Luminescence. 1993. V. 55. P. 197.
29. Alkahtani M., Hemmer P.R., Zharkov D.K. et al. // Nanomaterials. 2022. V. 12. No. 4. Art. No. 601.
30. Никифоров В.Г. // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 12. С. 1734; Nikiforov V.G. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 12. P. 1383.
31. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 317; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 241.
32. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 12. С. 1746; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 12. P. 1486.

33. Petrochenko P.E., Zhang Q., Wildt B. et al. // J. Appl. Ceramic Technol. 2012. V. 9. No. 5. P. 881. 34. Deng H., Yang S., Xiao S., Gong H.-M., Wang Q.-Q. // J. Amer. Chem. Soc. 2008. V. 130. No. 6. P. 2032.

YVO₄:Yb, Er upconversion nanoparticles relative spectral line temperature dependency in the range of 285–305 K

**A. G. Shmelev^{a,*}, D. K. Zharkov^a, A. V. Leontyev^a, V. G. Nikiforov^a, D. N. Petrov^b,
M. F. Krylov^b, J. E. Clavijo^b, V. S. Lobkov^a**

^a *Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia*

^b *Kazan Federal University, Institute of Physics, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: sgartjom@gmail.com

YVO₄-based nanoparticles doped with Yb and Er have been synthesized by the thermal decomposition in Ar-athmosphere method. The UCNPs are demonstrating a strong luminescence upconversion in 510–560 nm range. The dependence of the luminescence intensity at 541 nm on temperature is much stronger than 530 nm. Linear fit of the relative intensity (541 nm to 530 nm) on temperature dependency show –0.034 slope.