

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

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ ЕДИНИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$

© 2022 г. Д. К. Жарков<sup>1,\*</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>, А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, Е. О. Митюшкин<sup>1</sup>,  
Н. М. Лядов<sup>1</sup>, Н. И. Нургазизов<sup>1</sup>, А. П. Чукланов<sup>1</sup>, А. В. Пашкевич<sup>2</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

<sup>2</sup>Научно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем”  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

\*E-mail: dzharkov@list.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 22.08.2022 г.

Используя сольвотермальный метод, мы синтезировали наночастицы  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$ . Под действием лазерного излучения на длине волны 980 нм они демонстрируют яркую апконверсионную люминесценцию, которая соответствует эмиссии ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в результате переноса энергии с ионов  $\text{Yb}^{3+}$ . Регистрация излучения единичных наночастиц показала, что спектральные линии на длинах волн 480 и 495 нм обладают разной поляризацией.

DOI: 10.31857/S0367676522120328

### ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие нанотехнологии обуславливает растущую потребность в стабильных зондах для контроля локальных физических параметров [1]. В зависимости от задачи возникает необходимость мониторинга температуры, давления, электрических и магнитных полей, а также ряда других величин. Например, внутриклеточная температура и электрические потенциалы представляют актуальную информацию о состоянии биологических тканей [2]. Локальная температура различных элементов микросхем может сигнализировать о предельных режимах эксплуатации в радиоэлектронных устройствах. Определение локальных напряжений в различных узлах и агрегатах космической, авиационной, автомобильной техники также важно для ранней диагностики нагруженных элементов [3].

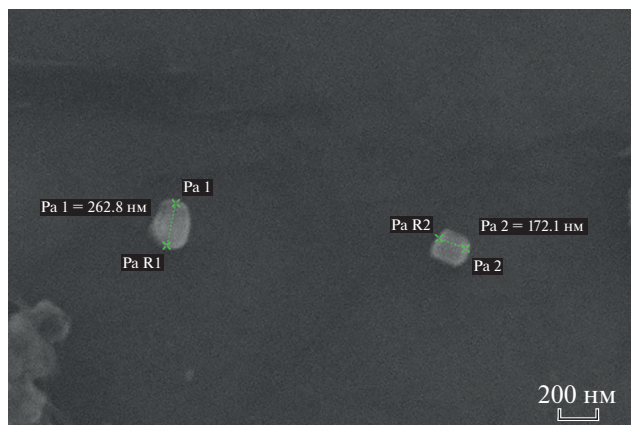
Апконверсионные наночастицы (АНЧ) представляют собой удобный инструмент для реализации на их основе различных нанозондов [4]. В АНЧ возбуждение осуществляется инфракрасным лазерным излучением в области поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , которые выступают в роли антенны. Люминесценция возникает в видимом диапазоне, благодаря эмиссии с уровней ионов  $\text{Tm}^{3+}$  [5, 6]. В отличие от даунконверсионных люминофоров, АНЧ обладают высокой фотостабильностью. Использование инфракрасного возбужде-

ния не вызывает паразитную автофлюоресценцию органических молекул (грязи), что положительно сказывается на соотношении сигнал/шум. Как правило, в практических задачах инфракрасное излучение позволяет добиться большей глубины проникновения в исследуемый образец.

Нами выполнен синтез наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$ , которые обладают ярко выраженными апконверсионными свойствами. Однако, в отличие от большинства подобных работ, где изучаются свойства большого ансамбля АНЧ (в порошке, в растворах, в полимерах и др.), мы сосредоточились на исследовании люминесцентного сигнала одиночных АНЧ. Это имеет особое значение с практической стороны, поскольку путем использования единичных АНЧ предполагается получать наиболее точную информацию о локальных параметрах среды.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез апконверсионных наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$  проводили сольвотермальным методом в инертной атмосфере. Соли редкоземельных элементов 0.78 ммоль  $\text{YCl}_3$  (99.9%), 0.2 ммоль  $\text{YbCl}_3$  (99.9%) и 0.02 ммоль  $\text{TmCl}_3$  (99.9%) растворяли в 10 мл раствора олеиновой кислоты (90%) и 15 мл октадецена (90%) путем интенсивного пе-



**Рис. 1.** Микрофотография наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ , полученная на сканирующем электронном микроскопе.

ремешивания. Затем в реакционную смесь вводили 4 ммоль  $\text{NaOH}$  (98%) и 4 ммоль  $\text{NH}_4\text{F}$  (99.99%). Интенсивное перемешивание осуществляли при комнатной температуре. На следующем этапе температуру повышали до  $120^\circ\text{C}$ . После чего в течение 30 мин происходило формирование АНЧ.

Для осуществления перехода кристаллической решетки из кубической симметрии в гексагональную температура была доведена до  $300^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что данная процедура повышает интенсивность люминесценции на несколько порядков. Спустя 1 ч раствор охлаждали до комнатной температуры. Наночастицы центрифугировали, промывали поочередно этанолом и циклогексаном для удаления остатков олеиновой кислоты. В результате проведенного синтеза получили коллоидный раствор АНЧ в толуоле. Размеры синтезированных АНЧ находятся в пределах 100–200 нм (рис. 1).

Для дальнейшего изучения люминесцентных свойств АНЧ высаживали на стеклянную подложку. Один и тот же образец исследовали с помощью конфокального люминесцентного и электронного сканирующего микроскопов. Манипуляции с АНЧ осуществляли методами атомно-силовой микроскопии.

Исследования одиночной АНЧ проводили на конфокальном микроскопе с регистрацией спектров люминесценции в области от 350 до 1100 нм при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм. Стократный объектив и соответствующий пинхол позволяют получать разрешение вплоть до 1 мкм. Для регистрации слабого сигнала люминесценции применяли однофотонные детекторы. Это позволило проводить уверенное детектирование люминесценции одиночных наночастиц. Для регистрации поляризационной зависимости в

конфокальную систему был добавлен поляризатор, расположенный перед пинхолом.

Размер и форма полученных в результате синтеза образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “Zeiss EVO50 XVP”, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром “OxfordInca Energy-350”. Ускоряющее напряжение – 10 кВ.

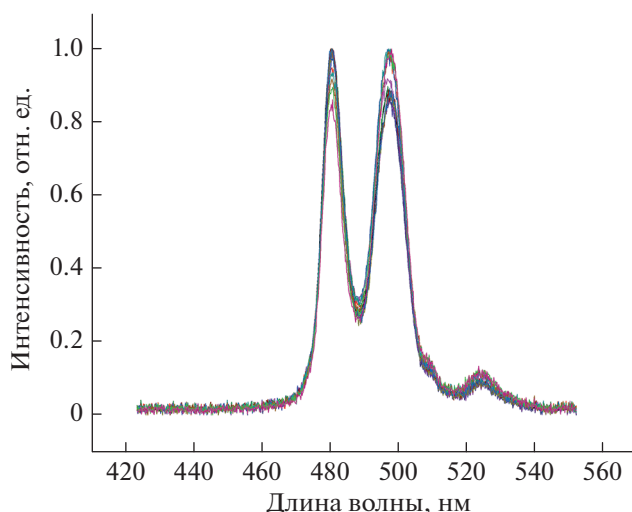
Для подготовки образца к получению спектров от отдельной АНЧ использовали методы зондовой литографии. Зондовую литографию проводили на сканирующем зондовом микроскопе SolverHV (NTMDT), который работал в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ). Сначала на образце механическим способом создавали метку, которая позволяла синхронизировать область сканирования для атомно-силового и конфокального микроскопов. Затем с помощью АСМ, работающего в полуконтактном режиме, прописывали область размерами приблизительно  $50 \times 50$  мкм<sup>2</sup> и на этом поле выбирали отдельно лежащую АНЧ. Затем АСМ переводили в контактный режим работы и увеличивали на несколько порядков давление со стороны зонда на поверхность образца. Это позволило за счет выбора необходимой траектории движения зонда вытеснить остальные АНЧ и возможные загрязнения за пределы области сканирования. После этого АСМ снова переводили в полуконтактный режим работы, и проверяли степень очистки поля сканирования. При необходимости вышеописанную процедуру повторяли несколько раз, до тех пор, пока в поле сканирования не оставалась одиночная АНЧ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При регистрации спектров люминесценции ансамблей АНЧ в разных областях подложки была обнаружена зависимость формы линий от координаты подложки. В частности, относительные амплитуды линий на 480 и 496 нм, соответствующие переходам  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , варьировались в широких пределах.

Для выяснения причины наблюдаемых спектральных различий было решено исследовать поляризационные зависимости эмиссионных переходов  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  отдельной АНЧ. С этой целью методами зондовой литографии на подложке была расчищена от возможных загрязнений и ненужных частиц область размерами около  $0.003$  мм<sup>2</sup>, на которой была оставлена единственная АНЧ, что позволило регистрировать сигнал от этой конкретной частицы.

Для определения поляризованного излучения в систему регистрации был добавлен поляризатор. Спектры люминесценции снимались с различными ориентациями поляризатора с шагом



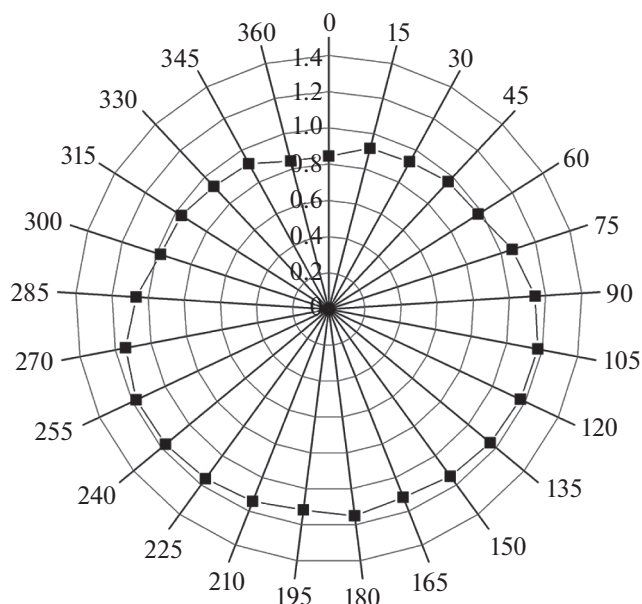
**Рис. 2.** Спектры люминесценции апконверсионных наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$  при различных ориентациях поляризатора, расположенного перед пинхолом.

15 град. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, где отчетливо видно, что соотношение интенсивностей линий люминесценции на 480 и 495 нм зависит от угла поляризатора.

На рис. 3 показана диаграмма соотношений интенсивностей двух линий люминесценции в зависимости от угла поворота поляризатора. Видны плавные изменения в пределах от 0.8 до 1.2. В выбранной нами геометрии эксперимента направление угла 360–15 град соответствует минимуму интенсивности линии  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  на 480 нм. Максимальное значение эта линия имеет в области 90–270 град. Изменение относительных интенсивностей составляет примерно 40%. Соответственно, факт того, что не обнаружено направлений с близкой к нулю интенсивностью линий переходов  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , указывает на то, что их поляризации далеки от линейных. Чтобы определить степени поляризации, нужны дополнительные эксперименты с измерением абсолютных величин, что требует существенно большей точности контроля позиционирования (менее 1 мкм). Однако уже тестовые измерения (рис. 3) свидетельствуют о разной степени и углах поляризации излучательных переходов  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  в единичной АНЧ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования апконверсионной люминесценции синтезированных наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$  показали, что линии эмиссионных переходов  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  и  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$  единичной наночастицы поляризованы. Этот факт следует учитывать как при разработке наносенсоров на основе



**Рис. 3.** Диаграмма соотношений интенсивностей двух линий люминесценции апконверсионных наночастиц  $\text{YNaF}_4:\text{Yb}, \text{Tm}$  в зависимости от угла поворота поляризатора, расположенного перед пинхолом.

АНЧ, так и при проведении процедуры калибровки. Данный фактор может сыграть существенную роль, если в процессе измерения предполагается использовать счетный ансамбль наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00545), а также РФФИ совместно с БРФФИ (проект № 20-52-04018). Исследования методами электронной микроскопии поддержаны грантом Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-623 с ФИЦ КазНЦ РАН. АСМ манипуляции с частицами проводились в рамках выполнения темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Javaid M., Haleem A., Singh R.P. et al.* // *Sensors Int.* 2021. V. 2. Art. No. 100130.
2. *Sharma P., Pandey V., Sharma M. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2021. V. 16. No. 1. P. 1.
3. *Lioi D.B., Varshney V., Izor S. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. No. 46. P. 14471.
4. *Zaldo C.* // *Adv. Nanomat.* 2018. P. 335.
5. *Gamelin D.R., Gudel H.U.* // In: *Transition metal and rare earth compounds: excited states, transitions, interactions.* Springer, 2000.
6. *Auzel F.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. No. 1. P. 139.

**Polarization of the luminescence of upconversion single  $\text{YNaF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  nanoparticles****D. K. Zharkov<sup>a,\*</sup>, V. G. Nikiforov<sup>a</sup>, A. G. Shmelev<sup>a</sup>, A. V. Leontiev<sup>a</sup>, E. O. Mityushkin<sup>a</sup>, N. M. Lyadov<sup>a</sup>,  
N. I. Nurgazizov<sup>a</sup>, A. P. Chuklanov<sup>a</sup>, A. V. Pashkevich<sup>b</sup>, V. S. Lobkov<sup>a</sup>***<sup>a</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, FRC Kazan Scientific Center  
of the Russian Academy of Sciences, Kazan, 420029 Russia**<sup>b</sup>Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, 220006 Belarus**\*e-mail: dzharkov@list.ru*

Using the solvothermal method, we synthesized  $\text{YNaF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$  nanoparticles. Under the action of laser irradiation at a wavelength of 980 nm, they demonstrate bright upconversion luminescence, which corresponds to the emission of  $\text{Tm}^{3+}$  ions as a result of energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  ions. Registration of the emission of single nanoparticles showed that the spectral lines at wavelengths of 480 and 495 nm have different polarizations.