

УДК 620.3:[535.56+538.958+53.05+53.082.55]

АНИЗОТРОПИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АПКОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$ В БОЛЬШОМ АНСАМБЛЕ И ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦАХ

© 2023 г. А. Г. Шмелев¹*, Е. О. Митюшкин¹, Л. А. Нуртдинова¹, А. В. Леонтьев¹,
Д. Н. Петров¹, Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹

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

*E-mail: sgartjom@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Апконверсионные наночастицы $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$ в форме стержней были синтезированы гидротермальным методом при температуре 190°C в течение 24 ч. При возбуждении лазером на длине волны 977 нм в спектре люминесценции обнаружены интенсивные линии люминесценции в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне. Установлено, что поляризация апконверсионного люминесцентного отклика большого ансамбля наночастиц изотропна. Учитывая ярко выраженную стержневую структуру наночастиц, высказано предположение о наличии нескольких подансамблей с различными поляризационными характеристиками люминесценции.

DOI: 10.31857/S0367676523703003, EDN: UYUXNL

ВВЕДЕНИЕ

Апконверсионные наночастицы (АКНЧ) получили широкое распространение в качестве люминесцентных меток и агентов визуализации, особенно для биологических задач [1]. Длительное время свечения, фотостабильность [1–3], большая глубина проникновения ближнего ИК излучения в биоткани [4], отсутствие автофлюоресценции, низкая токсичность [2, 4–6], а также низкая фотодеструкция биологических молекул [7] обеспечивают преимущества АКНЧ по отношению к квантовым точкам и молекулярным красителям [8]. Отметим также существенный прогресс за последние двадцать лет в области синтеза, контроля морфологии и люминесцентных свойств наночастиц, допированных редкоземельными ионами, что открывает широкие перспективы их применения в качестве биосенсоров [9, 10] а также для биовизуализации [11].

Как и другие структуры с кристаллической решеткой, нано- и микрочастицы с апконверсионными системами ионов также обладают выделенными направлениями, что обуславливает анизотропию люминесценции таких частиц. Однако, несмотря на обилие публикаций по теме АКНЧ, в литературе представлено лишь несколько сообщений, посвященных анизотропии люминесценции одиночных АКНЧ [12–15].

В данной работе в качестве матрицы использовались нанокристаллы NaYbF_4 , легирующей добавкой выступали ионы Er^{3+} . Данная система имеет широкое применение в биологических задачах благодаря наличию линий люминесценции, лежащих как вблизи окна прозрачности биологических тканей, так и в зеленой области, что удобно для визуализации [16–18]. Данное обстоятельство позволяет использовать ратиометрический метод при использовании данных АКНЧ, например, в качестве температурных сенсоров [17]. Однако система регистрации излучения может по-разному пропускать поляризованное излучение, вследствие чего применять калибровки относительных интенсивностей линий люминесценции, сделанные на большом ансамбле частиц, становится затруднительно [18].

Для оценки связи анизотропии люминесценции одиночных частиц и большого ансамбля были проведены исследования анизотропии люминесценции синтезированных наночастиц с помощью стандартного метода [19] с использованием спектрофлуориметра Fluorolog-QM (Horiba).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Апконверсионные наночастицы (АКНЧ) были синтезированы гидротермальным методом

[16] в соответствии со следующей процедурой. Для формирования комплексов металл-олеиновая кислота к 2 мл водного раствора, содержащего 1.2 г NaOH, по каплям добавлялись 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты с образованием однородной смеси. После 20 мин интенсивного перемешивания в раствор добавлялись следующие компоненты: 0.98 ммоль $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ и 0.02 ммоль $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (общее количество $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$ – 1 ммоль). После растворения солей редкоземельных металлов были добавлены 8 мл водного раствора NaF с концентрацией 1.0 М. Раствор перемешивался в течение 30 мин с образованием белой пенистой смеси, затем помещался в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и выдерживался при температуре 190°C в течение 24 ч. После окончания реакции система охлаждалась до комнатной температуры. Смесь разделялась центрифугированием и несколько раз промывалась этанолом и деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. Полученные таким образом АКНЧ сушили на воздухе при температуре 60°C в течение 12 ч, а затем помещали в неполярный циклогексан с целью предотвращения их агрегации. Для получения хорошо диспергированной суспензии частиц в циклогексане раствор подвергали обработке в течение 15 мин в ультразвуковой ванне.

Изображение типичных АКНЧ, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, показано на рис. 1. Характерные размеры синтезированных АКНЧ находятся в диапазоне 100–200 нм по диаметру и около 1 мкм по длине.

Для изучения спектроскопических особенностей в камеру образцов спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C (Horiba) помещалась стандартная кварцевая кювета для спектрофлуориметров толщиной 1 см, содержащая диспергированные в циклогексане АКНЧ. На образце фокусировалось излучение полупроводникового непрерывного лазера с длиной волны 977 нм и мощностью 20 мВт (АТС-С4000-200-АМО-975-5, “Полупроводниковые приборы”, Санкт-Петербург), прошедшее через интерференционный фильтр для выделения лазерного излучения (ширина линии 3.5 нм) и через двойной монохроматор возбуждения спектрофлуориметра (фокусное расстояние 380 мм, решетки 600 шт./мм, длина волны блеска 1250 нм). Люминесценция анализировалась с помощью двойного монохроматора с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенного дифракционными решетками 1200 шт./мм с длиной волны блеска 500 нм и ФЭУ R13456-11 (Hamamatsu) с термоэлектрическим охлаждением до -70°C . Выход монохроматора возбуждения и вход монохроматора люминесценции оборудованы автоматическими поляризаторами (призма Глана-Томпсона). Для изучения люминесценции АКНЧ

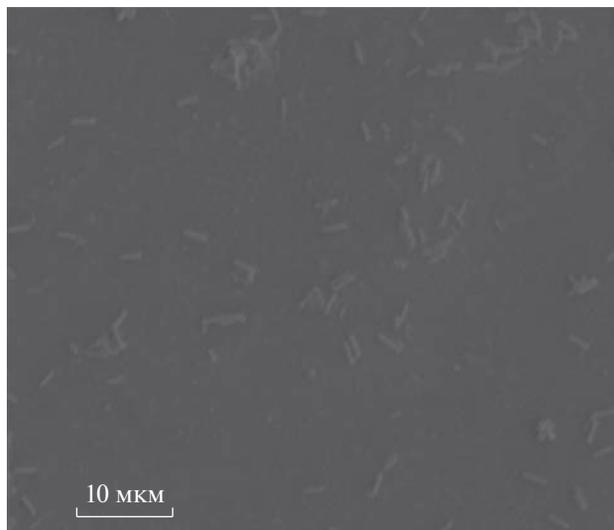


Рис. 1. Изображение частиц $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

в ближнем ИК диапазоне использовалась ксеноновая лампа мощностью 75 Вт. На образце фокусировалось примерно 20 мкВт излучения лампы на длине волны 953 нм прошедшего через монохроматор возбуждения спектрофлуориметра (фокусное расстояние 380 мм, решетки 600 шт./мм, длина волны блеска 1250 нм). Люминесценция в ближнем ИК диапазоне анализировалась с помощью двойного монохроматора с фокусным расстоянием 380 мм, оснащенного дифракционными решетками 600 шт./мм с длиной волны блеска 1250 нм и ФЭУ H10330-75 (Hamamatsu) с термоэлектрическим охлаждением до -70°C . Выход монохроматора возбуждения и вход монохроматора люминесценции оборудованы автоматическими поляризаторами (призма Глана-Томпсона).

Анизотропия рассчитывалась в соответствии с [19] следующим образом:

$$r = \frac{I_{\text{VV}} - GI_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}} + 2GI_{\text{VH}}}, \quad (1)$$

где r – анизотропия, I_{VV} – интенсивность люминесценции, зарегистрированной при вертикальной линейной поляризации возбуждения и пропускании вертикальной линейной поляризации люминесценции, I_{VH} – интенсивность люминесценции, зарегистрированной при вертикальной линейной поляризации возбуждения и пропускании горизонтальной линейной поляризации люминесценции; G – так называемый фактор решетки (G -factor), учитывающий неодинаковое пропускание монохроматорами излучения разной поляризации:

$$G = \frac{I_{\text{HV}}}{I_{\text{HH}}}, \quad (2)$$

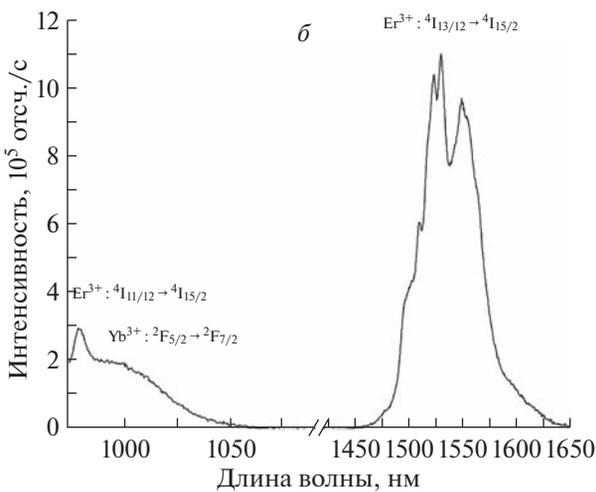
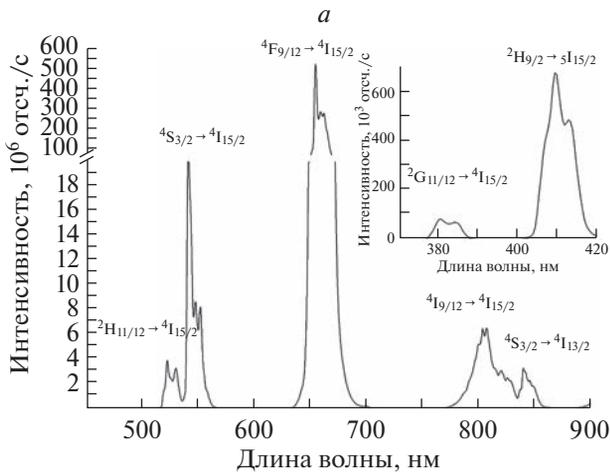


Рис. 2. Обзорный спектр АКНЧ. На врезке показан УФ диапазон излучения. Подписана эмиссия с уровней ионов итербия (в ближнем ИК диапазоне) и эрбия.

где I_{HV} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при горизонтальной линейной поляризации возбуждения и пропускании вертикальной линейной поляризации люминесценции, I_{HH} — интенсивность люминесценции, зарегистрированной при горизонтальной линейной поляризации возбуждения и пропускании горизонтальной линейной поляризации люминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен спектр люминесценции образца при комнатной температуре с указанием характерных линий ионов Er^{3+} и Yb^{3+} . На рис. 3 показаны спектры люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазоне при вертикальном положении поляризатора монохроматора возбуждения и двух положениях поляризатора монохроматора люминесценции. Как видно, интенсивность

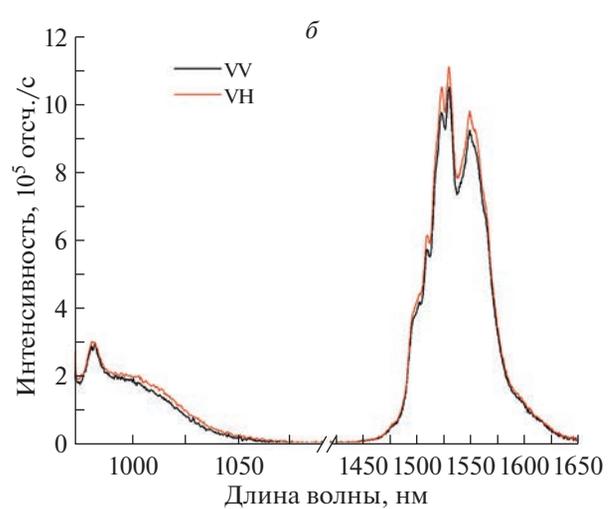
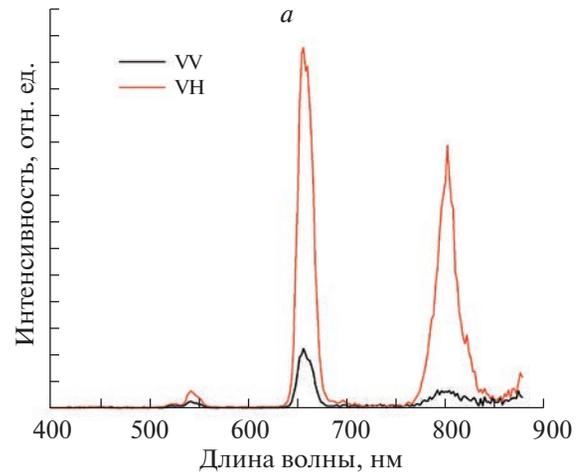


Рис. 3. Спектр люминесценции АКНЧ, снятый при накачке с вертикальной линейной поляризацией и анализатором в канале регистрации люминесценции, расположенном вертикально (черная линия, VV) и горизонтально (красная линия, VH).

сигналов в видимом диапазоне существенно отличается. Однако с учетом разного пропускания поляризованного света решетками и другими элементами установки (G-фактор), анизотропия пренебрежимо мала в видимом диапазоне и полностью отсутствует в ближнем ИК (рис. 4). Такая разница в спектрах анизотропии обусловлена использованием лазера для регистрации сигналов в видимом диапазоне. Так как излучение лазера поляризовано, а интенсивность света по меньшей мере на три порядка выше, чем интенсивность лампы в данном диапазоне, то и шумы, связанные с рассеянием, также возрастают и ухудшают отношение сигнал/шум в видимом диапазоне. Так как при регистрации спектров в ближнем ИК диапазоне использовалась ксеноновая лампа со случайной поляризацией излучения, разница в

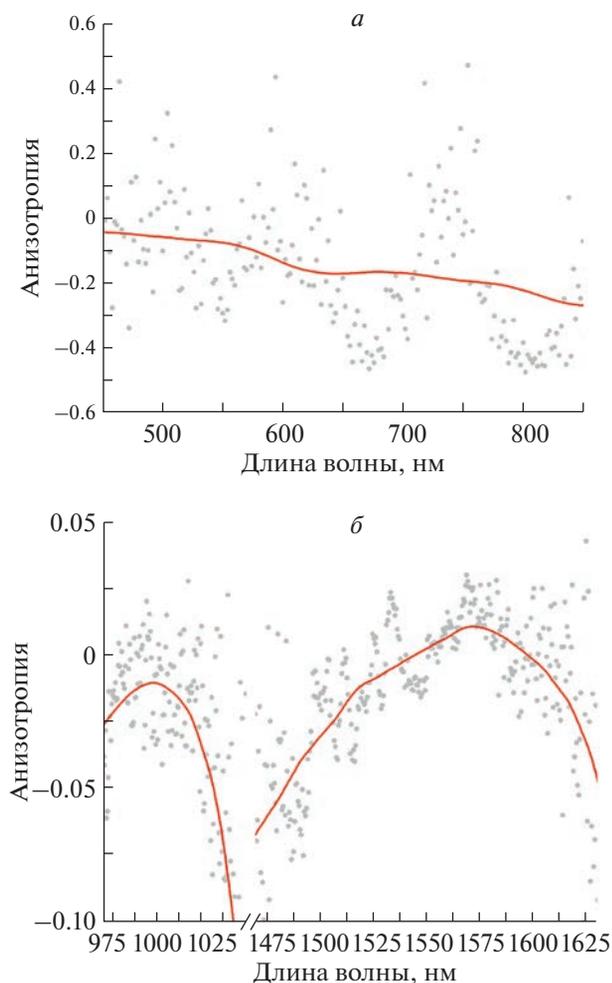


Рис. 4. Анизотропия люминесценции АKNЧ в видимом (а) и ближнем ИК (б) диапазоне. Красная линия – сглаженный по 50 точкам спектр.

спектрах при различном положении анализаторов, а также отношение сигнал/шум в этом диапазоне существенно лучше. Тем не менее, несмотря на различие в отношении сигнал/шум и типе излучения возбуждения люминесценции, можно заключить, что измеренная анизотропия люминесценции ионов Er^{3+} (как антистоксова, так и стоксова) и Yb^{3+} практически неотличима от нуля.

Большой ансамбль анизотропных люминесцирующих центров может показать нулевую анизотропию в двух случаях. Либо вращательная диффузия настолько велика, что за время жизни возбужденного состояния полностью разрушает анизотропию, либо в ансамбле присутствуют наночастицы с разными выделенными направлениями (относительно кристаллических осей наночастицы) [20], что при усреднении по ансамблю дает нулевую анизотропию люминесценции образца. Оценку влияния вращательной диффузии

можно провести с помощью самых простых моделей на основании формулы Перрена [19]:

$$r = \frac{r_0}{1 + \tau/\theta}, \quad (3)$$

где r – зарегистрированная анизотропия, r_0 – анизотропия без учета вращательной диффузии, например, измеренная при люминесценции замороженных частиц, τ – характерное время спада кинетики люминесценции, θ – характеристическое время деполаризации частиц за счет вращательной диффузии, которое можно оценить, используя формулу Стокса–Эйнштейна следующим образом:

$$\theta = \frac{\eta V}{k_B T}, \quad (4)$$

где η – вязкость среды при данной температуре T , V – гидродинамический объем частицы, k_B – постоянная Больцмана. Учитывая вязкость циклогексана при комнатной температуре, объем частицы, измеренный с помощью сканирующей электронной микроскопии и характерное время спада кинетики люминесценции порядка 100 мкс, можно заключить, что ослабление анизотропии в результате вращательной диффузии должно быть порядка единиц процентов. Отсюда следует интересный вывод о том, что в синтезированных АKNЧ по всей видимости должны находиться несколько люминесцирующих подсистем, обладающих различными выделенными направлениями, которые в большом изотропно ориентированном ансамбле излучают усредненный деполаризованный свет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидротермальным методом синтезированы наностержни $\text{NaYbF}_4:\text{Er}$, которые демонстрируют яркую апконверсионную люминесценцию преимущественно красного цвета при возбуждении диодным лазером с длиной волны 977 нм. Также зарегистрирована даунконверсионная люминесценция при возбуждении ксеноновой лампой на длине волны 953 нм. Измерена анизотропия люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазонах. Поляризационный люминесцентный отклик ионов Yb^{3+} и ионов Er^{3+} показал нулевую анизотропию, что можно интерпретировать, как наличие в одиночных наночастицах нескольких люминесцирующих подсистем с различными выделенными направлениями.

Синтез наночастиц выполнен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Спектроскопические измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Исследования с помощью

методов электронной сканирующей микроскопии выполнены при поддержке совместного гранта БРФФИ-РФФИ №20-52-04018.

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные с помощью спектрофлуориметра Fluorolog-QM-75-22-C (Horiba) исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Idris N.M., Li Z.Q., Ye L. et al. // *Biomaterials*. 2009. V. 30. P. 5104.
2. Park Y.I., Kim J.H., Lee K.T. et al. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 4467.
3. Sudhagar S., Sathya S., Pandian K., Lakshmi B. // *Bio-tech. Lett.* 2011. V. 33. P. 1891.
4. Chatterjee D.K., Rufaihah A.J., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. P. 937.
5. Jalil A.R., Zhang Y. // *Biomaterials*. 2008. V. 29. P. 4122.
6. Xiong L.Q., Yang T.S., Yang Y. et al. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 7078.
7. Jiang S., Zhang Y. // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 6689.
8. Karimullin K.R., Arzhanov A.I., Eremchev I.Yu. et al. // *Laser Phys.* 2019. V. 29. No. 12. Art. No. 124009.
9. Okabe K., Inada N., Gota C. et al. // *Nature Commun.* 2012. V. 3. Art. No. 705.
10. Hayashi T., Fukuda N., Uchiyama S., Inada N. // *PLoS ONE*. 2015. V. 10. No. 2. Art. No. e0117677.
11. Berezin M.Y., Achilefu S. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 2641.
12. Hu X., Shang X., Huang P. et al. // *Acta Chimica Sinica*. 2022. V. 80. No. 3. P. 242.
13. Rodriguez-Sevilla P., Labrador-Paez L., Wawrzynczyk D. et al. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. No. 1. P. 300.
14. Yang D., Peng Z., Huang X. et al. // *Nano Micro Small*. 2019. V. 15. No. 43. Art. No. 1904298.
15. Wey S., Shang X., Huang P. et al. // *Sci. China Mater.* 2021. V. 65. No. 1. P. 220.
16. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // *Laser Phys. Lett.* 2020. V. 17. No. 7. Art. No. 075901.
17. Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1719; Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1463.
18. Жарков Д.К., Никифоров В.Г., Шмелев А.Г. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2022. Т. 86. № 12. С. 1727; Zharkov D.K., Nikiforov V.G., Shmelev A.G. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. V. 86. No. 12. P. 1470.
19. Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston: Springer US, 2006. P. 353.
20. Кафеева Д.А., Гладких И.А., Дададжанов Д.Р. и др. // *Опт. и спектроск.* 2023. Т. 131. № 7. С. 999.

NaYbF₄:Er luminescence anisotropy in a large ensemble and single nanoparticles

A. G. Shmelev^{a,*}, E. O. Mityushkin^a, L. A. Nurtdinova^a, A. V. Leontyev^a,
D. N. Petrov^a, D. K. Zharkov^a, V. G. Nikiforov^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center "Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences",
Kazan, 420000 Russia

*e-mail: sgartjom@gmail.com

The upconversion NaYbF₄:Er nanorods were synthesized by the hydrothermal method at the temperature of 190°C for 24 h. The luminescence spectrum exhibits intense luminescence lines in the visible and near-IR ranges under 977 nm laser diode excitation. The polarization of the upconversion luminescence of a large ensemble of nanoparticles is isotropic. Considering the pronounced rod structure of nanoparticles, the presence of several subensembles with different polarization characteristics of the luminescence was assumed.

Keywords: nanoparticle, upconversion nanoparticle, luminescence anisotropy