Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра оптики и биофотоники

Влияние методики синтеза апконверсионных наночастиц на их свойства

АВТОРЕФЕРАТ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРА

Студента 4 курса 434 группы

Направления 03.03.02 «Физика»

Физического факультета

Цвыка Владислава Викторовича

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

Зав.кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

21.06.12 полниси

В.И.Кочубей инициалы,

1 miles

21 06.17

ara

фамилия

ALC: NO.

инициалы,

фамилия

В.В Тучин

Саратов 2017

Введение. Одним из перспективных направлений биомедицинских исследований является использование ап-конверсионных люминофоров видимого диапазона света для различных применений: иммуногистохимия; иммуноцитохимия; комплексные иммунологические, ферментативные, флюоресцентные биоаналитические анализы, проточная цитометрия и in vivo, in situ, ex situ биомедицинская визуализация. В последнее время активно развивается применение ап-конверсионных наноматериалов в маркировке биологических материалов, гомогенном анализе, а также в ДНК-микрочипинге, доставке лекарственных средств, диагностике и терапии рака, в т. ч. фотодинамической терапии.

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

Успехи в научном исследовании и использовании различных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки.

Методики синтеза, описанные разными научными группа, схожи. Результаты синтеза близки в определенном пределе: получают кристаллы гексагональной фазы различной морфологии от стержней до пластинок

различных размеров. Это выявляет проблему повторяемости синтезов, т.е. возможно наличие неучтенных факторов, влияющих на конечный продукт синтеза, например, скорость добавления компонентов при синтезе, температура окружающей среды и др.

Структура работы выглядит следующим образом:

Введение

1 Теоретическая часть

1.1.Апконверсионные частицы, их свойства и применение

1.2. Методы синтеза апконверсионных частиц

2 Экспериментальная часть

2.1. Материалы и методы эксперимента

2.2.Характеризация частиц

2.3. Прогрев частиц при различных температурах

Заключение

Список использованных источников

Целью настоящей работы заключалась в определении влияния методики синтеза апконверсионных наночастиц и последующей их обработки на их свойства.

Поставлены следующие задачи: определить зависимость люминесцентных характеристик от температуры отжига после синтеза. Оценить как изменяется соотношение интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции после отжига. Как изменяется температурная чувствительность люминесценции и зависимость от плотности мощности возбуждения от температуры отжига.

Основное содержание работы. В нашей работе синтез был реализован следующим образом. 2 ммоль цитрата натрия и 114 ммоль хлорида натрия растворяли в 16,7 мл дистиллята при перемешивании. Медленно добавляли раствор солей редкоземельных металлов YCl3·6H2O (0,5 M),

Yb(CH3COO)3·4H2O (0,5 M) и ErCl3·5H2O (1 M) (с молярным отношением Y/Yb/Er = 0,5/0,33/0,05) и перемешивали в течение 30 минут до образования нерастворимого комплекса металл-цитрат. Затем добавляли 20 мл водного раствора NaF (1 M). После перемешивания в течение 60 минут полученную смесь перелили в тефлоновую емкость, которую поместили в автоклав и выдержали в течение 20 часов при температуре 200°C. После того, как автоклав остыл до комнатной температуры, полученный белый осадок отделили центрифугированием и три раза отмыли в слабом растворе цитрата натрия (5g/L). В 36 мл изопропанола добавляли полученные частицы NaYF4:Yb3+/Er3+, 1 мл водного раствора аммиака (12%) и 80 мкл TEOS и оставляли перемешиваться в течение 1 часа. Затем центрифугированием отделяли частицы, отмывали три раза дистиллятом и просушивали при 75°C в течение 12 часов. Полученные частицы NaYF4:Yb3+/Er3+@SiO2 были отожжены при различных температура 200°C.

На рисунке 1 представлены изображения частиц NaYF4:Er,Yb, полученные при помощи электронного сканирующего микроскопа. Частицы представляют собой шестигранные призмы с диагональю шестигранника порядка 1,5-1,7 мкм и толщиной порядка 1-1,2 мкм.



Рис. 1. – ТЕМ-изображение частиц NaYF4:Er, Yb

Результаты рентгенофазового анализа частиц до и после прогрева представлены на рисунке 2. По рентгеновским рефлексам определяется

гексагональная β -фаза неотожженых частиц. После отжига наблюдается уменьшение полуширин рефлексов и увеличение их интенсивности, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности частиц. Так же обнаруживаются слабые рефлексы кубической α -фазы, что свидетельствует о $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации, происходящей при отжиге.



Рис. 2. – Рентгендифракционные спектры отожженных и неотоженных частиц NaYF4:Er,Yb

Апконверсионную люминесценцию ионов Er3+ при облучении частиц NaYF4:Er,Yb@SiO2 ИК лазером (980 нм) наблюдали с помощью спектрометра QE65000, OceanOptics.

Стоит образцы, отметить, что отожженные при различных температурах, обладают люминесценцией различной интенсивности. Также с возбуждающего увеличением излучения закономерно мощности люминесценции. Измерение спектров увеличивается интенсивность люминесценции проводилось без внешней засветки при достаточно большом времени накопления (от 200 мс до 30 с) с охлаждением фотоприемника и вычетом темнового тока. Время накопления подбиралось для каждого измерения отдельно с последующим приведением к 1 с. Измерения каждого образца проведены в двух точках, при увеличении и затем уменьшении плотности мощности лазера. Измеренные данные позволяют анализировать люминесцентные свойства частиц в зависимости от температуры отжига и от мощности возбуждающего излучения.

Незначительная, но присутствующая разница в полученных результатах для двух точек одного образца может быть объяснена отличием в геометрии насыпного слоя.

Сравнение результатов измерений люминесценции при увеличении и затем уменьшении плотности мощности лазера позволяет сделать вывод о стабильности частиц.



На рисунке 3 представлены спектры люминесценции частиц,

a



Рис. 3.- Спектры люминесценции частиц, отожженных при разных температурах (За и Зг – 200°С, Зб и Зд – 450°С), полученные при различных плотностях мощности возбуждающего излучения (цветная шкала, Bт/см²).

Для частиц, отожженных при низкой температуре (200°С, 250°С), наблюдается полоса в ультрафиолетовой области спектра, сравнимая по интенсивности с зелеными и красной полосами. С увеличением температуры отжига ее интенсивность не увеличивается, в отличие от зеленых и красной. Анализ поведения полосы показал, что это сигнал, соответствующий третьему порядку дифракции возбуждающего света. При этом после отжига интенсивность полосы люминесценции на 410 нм заметно увеличилась (рисунок 3в, 3г). В спектрах люминесценции частиц, отожженных при промежуточных температурах, наблюдается промежуточное поведение люминесценции.

Зависимости интенсивности полос люминесценции, соответствующих различным электронным переходам, представлены на рисунке 4. Видно сильное влияние отжига на интенсивность зеленых и красной полос. При этом изменения для зеленых и красной люминесценции носят схожий характер: интенсивность увеличивается с увеличением температуры отжига, а при отжиге при 300°C наблюдается локальный максимум.



Рис. 4. – Зависимости интенсивности полос люминесценции от температуры отжига частиц: а – 525нм, б - 543, в – 655нм

Отношение интенсивностей green/red, согласно полученным данным (рисунок 5а), минимально при отжиге при 350°С-400°С. При дальнейшем увеличением температуры отжига отношение green/red увеличивается, что согласуется с данными [1, 2]. Это является результатом уменьшения скорости тепловых релаксаций, что, в свою очередь, может быть следствием уменьшения количества дефектов и увеличения области кристаллитов.

На рисунке 56 представлена зависимость отношения green/red от плотности мощности возбуждающего излучения. Видно, что при незначительном увеличении мощности отношение green/red увеличивается, что свидетельствует об эффективной конверсии ИК энергии в видимое излучение. При дальнейшем увеличении плотности мощности (>1Bt/cm2) наблюдается плавное уменьшение отношения green/red, что может быть результатом увеличения тепловых релаксаций вследствие возможного нагревания частиц.



Рис. 5 – Зависимость отношения интенсивностей зеленой и красной люминесценции (green/red) от температуры отжига частиц (а) и от плотности мощности возбуждения (б)

По спектрам люминесценции с увеличением мощности возбуждения помимо закономерного увеличения интенсивности люминесценции наблюдается сдвиг синей полосы люминесценции в длинноволновую область (рисунок 3в и 3г).

На рисунке 6 представлены зависимости люминесценции полос от возбуждающего двойном плотности мощности излучения В образцов. Коэффициенты логарифмическом масштабе для различных наклона аппроксимирующих прямых были рассчитаны для каждой зависимости в начале и в конце исследуемого диапазона плотностей мощности (таблица 1).

При низкой плотности мощности возбуждающего излучения, полученные коэффициенты для красной (655 нм) и зеленой (543 нм) люминесценции близки к 2, что соответствует двухфотонному процессу. Интересно, что для зеленой люминесценции 525 нм угол наклона превышает 2, хотя, согласно существующей теории этот процесс также является двухфотонным. С увеличением плотности мощности возбуждающего излучения наблюдается уменьшение угла наклона, что соответствует

переходу к пределу высокой мощности в рамках теоретической модели [3]. Сравнивая полученные коэффициенты, можно сделать вывод о том, что для каждой полосы люминесценции предел высокой мощности свой.



б



Рис. 6 – Зависимости интенсивности люминесценции полос(а – 525 нм, б – 543 нм, в – 655 нм) от плотности мощности возбуждающего излучения в двойном логарифмическом масштабе, полученные для образцов с различными температурами отжига

Taxananana	Зеленая люм. (525нм)		Зеленая люм. (543нм)		Красная люм. (655 нм)	
отжига	Низкие PD	Высокие PD	Низкие PD	Высокие PD	Низкие PD	Высокие PD
200°C	2.36163	1.63695	1.92602	1.17242	2.01357	1.58391
250°C	2.20895	1.63463	1.9294	1.20798	1.95356	1.57652
300°C	2.2	1.63888	2.01938	1.25369	1.87049	1.55367
350°C	2.1315	1.38598	1.87996	0.92226	1.80025	1.43907
400°C	2.30197	1.29704	2.13417	0.81878	1.94647	1.36687
450°C	1.88646	1.30563	1.72215	0.83845	1.64722	1.24989

Таблица 1. Углы наклона аппроксимирующих прямых

Одновременно с измерением спектров люминесценции измерялась температура частиц с помощью тепловизора IRI4010. На рисунке 7

представлены зависимости температуры частиц от мощности возбуждающего излучения. Каждый образец измеряли в двух точках.



Рис. 7. Зависимость температуры частиц от плотности мощности возбуждающего излучения для образцов, отожженных при разных температурах.

Связь температуры с отношением интенсивности люминесценции на длинах волн 525 нм и 543 нм определяется уравнением 1:

$$\frac{I_{H}}{I_{s}} = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) + B, \qquad (1)$$

где I_H и I_S – интенсивности люминесценции полос, соответствующих переходам ${}^{4}\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^{4}\text{I1}_{5/2}$ (525 нм) и ${}^{4}\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^{4}\text{I1}_{5/2}$ (543 нм), ΔE – разность энергий между переходами, k – постоянная Больцмана, A и B – постоянные, характеризующие частицы и условия эксперимента. Согласно этому уравнению с увеличением температуры частиц уменьшается отношение I_{H}/I_{S} .

Спектры люминесценции, нормированные на интенсивность в максимуме на 538 нм, представлены на рисунке 8а. Относительное увеличение полосы люминесценции на 525 нм, согласуется с фактом нагрева частиц. Наблюдаемый эффект нагрева частиц определяется тем, что фотоны

возбуждающего излучения только частично участвуют в конверсии энергии в видимую область, другая часть преобразуется в тепло вследствие релаксационных процессов.

Согласно формуле (1) связь $\ln(I_H/I_S)$ и 1/Т является линейной и определяется уравнением 2.

$$\ln \frac{I_H}{I_S} = C \left(\frac{1}{T}\right) + B \qquad (2)$$

На рисунке 86 представлена эта зависимость для одного из образцов. В таблице 2 приведены параметры прямых, аппроксимирующих данные, где угловому коэффициенту C соответствует Slope, слагаемому В – Intercept.



оминесценции при различнои ло плотности мощности интен возбуждающего излучения

ис. во. температурная зависимости логарифма отношения интенсивностей полос зеленой люминесценции

Таблица 2. Параметры линейной аппроксимации температурной зависимости логарифма отношения интенсивностей полос зеленой люминесценции

Температура	Intercept		Slope	
отжига	Точка1	Точка 2	Точка 1	Точка 2
200	2.85514	2.81006	-1347.60161	-1338.83184
250	2.897	3.01525	-1347.86731	-1399.93922

300	3.87939	4.31223	-1616.59534	-1753.91895
350	3.6974	3.72325	-1560.29298	-1576.37656
400	4.43969	5.62722	-1783.57075	-2153.80146
450	2.99594	3.08672	-1364.3153	-1392.78671

По рисунку 10 и таблице 2 видно, что изменение температуры зависит от точки измерения, что может быть объяснено толщиной и плотностью насыпного слоя. Сделать выводы о влиянии температуры отжига частиц на их способность нагреваться не представляется возможным.

Заключение

В результате работы показано, что люминесцентные характеристики синтезированных апконверсионных частиц нелинейно зависят от температуры отжига после синтеза.

В результате отжига изменяется соотношение интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции, что позволяет получать частицы с преимущественно зеленой или красной люминесценцией.

Интенсивность люминесценции зависит от температуры отжига. При температурах выше 450 градусов частицы начинают сплавляться, однако можно достичь относительно высокой интенсивности без сплавления частиц, прогрев их при температуре 300 градусов.

Температурная чувствительность люминесценции и зависимость от плотности мощности возбуждения также зависят от температуры отжига.

Следует учитывать, что частицы нагреваются при облучении возбуждающим излучением, поэтому они могут являться одновременно средством для локального нагрева окружающей среды и нанотермометрами.

Список использованных источников.

1. Junwei Zhao Controlled Synthesis, Formation Mechanism, and Great Enhancement of Red Upconversion Luminescence of NaYF4:Yb3+, Er3+ Nanocrystals/Submicroplates at Low Doping Level / Junwei Zhao, Yajuan Sun, Xianggui Kong, Lijin Tian, Yu Wang, Langping Tu, Jialong Zhao, Hong Zhang // J. Phys. Chem. B 2008, 112, 15666–15672

2. Wang, L. Y; Li, Y. D. Chem. Mater. 2007, 19, 727.

3. Ghosh, P.; Patra, A. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 3223.

4. Estermann, M.; Mclusker, L. B.; Baerlocher, C; Merrouche, A.; Kessler, H. Nature 1991, 352, 320.

5. Bukovec, P.; Bukuvel, N.; Demsar, A. J. Therm. Anal. 1990, 36, 1751.

6. Zhao, C. Y.; Feng, S. H.; Chao, Z. C.; Shi, C. S.; Xu, R. R.; Ni, J. Z. Chem. Commun. 1996, 14, 1641.

7. Li, C. X.; Quan, Z. W.; Yang, J.; Yang, P. P.; Lin, J. Inorg. Chem. 2007, 46, 6329. (b) Li, C. X.; Quan, Z. W.; Yang, P. P.; Yang, J.; Lian, H. Z.; Lin, J. J. Mater. Chem. 2008, 18, 1353.

 Chunxia Li Different Microstructures of β-NaYF4 Fabricated by Hydrothermal Process: Effects of pH Values and Fluoride Sources / Chunxia Li, Jun Yang, Zewei Quan, Piaoping Yang, Deyan Kong, Jun Lin // Chem. Mater. 2007, 19, 4933-4942
 Kramer, K. W.; Biner, D.; Frei, G.; Gudel, H. U.; Hehlen, M. P.; Luthi, S. R. Chem. Mater. 2004, 16, 1244.

0. Heer, S.; Kampe, K.; Gudel, H. U.; Haase, M. AdV. Mater. 2004, 16, 2102.

11. Chunxia Li Highly Uniform and Monodisperse β -NaYF4:Ln3+(Ln = Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) Hexagonal Microprism Crystals: Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties / Chunxia Li, Zewei Quan, Jun Yang, Piaoping Yang, Jun Lin // Inorganic Chemistry, Vol. 46, No. 16, 2007

12. Mingye Ding, Shilong Yin, Yaru Ni, Chunhua Lu, Daqin Chen, Jiasong Zhong, Zhenguo Ji, Zhongzi Xu, Controlled synthesis of β-NaYF4:Yb3þ/Er3þ microstructures with morphology- and size-dependent upconversion luminescence, Ceramics International, http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.054 13.X. Luo, K. Akimoto, Upconversion properties in hexagonal-phase NaYF4:Er3+/NaYF4 nanocrystals by off-resonant excitation, Appl. Sur. Sci. 273 (2013) 257-260.

14. X. Xue, S. Uechi, R.N. Tiwari, Z. Duan, M. Liao, M. Yoshimura, T. Suzuki, Y. Ohishi, Size-dependent upconversion luminescence and quenching mechanism of LiYF4: Er3+/Yb3+ nanocrystals with oleate ligand adsorbed, Opt. Mater. Express 3 (2013) 989-999.

15. Tao Jiang Hydrothermal Synthesis and Aspect Ratio Dependent Upconversion Luminescence of NaYF4:Yb3+/Er3+ Microcrystals / Tao Jiang, Weiping Qin, and Jun Zhou // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016, Vol. 16, No. 4

16. Nathan C. Dyck Size-Dependent Maximization of Upconversion Efficiency of Citrate-Stabilized β -phase NaYF4:Yb3+,Er3+ Crystals via Annealing / Nathan C. Dyck, Frank C. J. M. van Veggel, George P. Demopoulos / dx.doi.org/10.1021/am403100t ACS Appl. Interfaces Mater. 2013, 5, 11661-11667

17.Hassane Assaaoudi Annealing-induced ultra-efficient NIR-to-VIS upconversion of nano-/micro-scale a and b NaYF4:Er3+,Yb3+ crystals3 / Hassane Assaaoudi, Guo-Bin Shan, Nathan Dyck and George P. Demopoulos // CrystEngComm, 2013, 15, 4739–4746

 Yajuan Sun Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of NaYF4:Yb, Er nanocrystals / Yajuan Sun, Yue Chen, Lijin Tian, Yi Yu, Xianggui Kong, Junwei Zhao, Hong Zhang // Nanotechnology 18 (2007) 275609 (9pp)

19. Tao Jiang Citric acid-assisted hydrothermal synthesis of a-NaYF4:Yb3+,Tm3+ nanocrystals and their enhanced ultraviolet upconversion emissions / Tao Jiang, Weiping Qin, Weihua Di, Renyuan Yang, Deming Liu, Xuesong Zhai, Guanshi Qin // CrystEngComm, 2012, 14, 2302–2307

20. Liangliang Liang Highly Uniform, Bifunctional Core/Double-Shell-Structured -NaYF 4 :Er 3, Yb 3 + @SiO2@TiO 2 Hexagonal Sub-microprisms for High-Performance Dye Sensitized Solar Cells / Liangliang Liang, Yumin Liu, Chenghao Bu, Kaimo Guo, Weiwei Sun, Niu Huang, Tao Peng, Bobby Sebo, Mengmei Pan,
Wei Liu, Shishang Guo, Xing-Zhong Zhao / Adv. Mater. 2013, 25, 2174–2180
21. Tao Jiang Greatly enhanced Raman scattering and upconversion luminescence of Au–NaYF4 nanocomposites / Tao Jiang, Junpeng Li, Weiping Qin, Jun Zhou // Journal of Luminescence 156 (2014) 164–169

22. Chen, W. / Using nanoparticles to enable simultaneous radiation and photodynamic therapies for cancer treatment. / W. Chen, J. Zhang. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2006. - V.6. - P. 1159-1166.

23. Chatterjee, D.K. / Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm. / D.K. Chatterjee, L.S. Fong, Y. Zhang. // Advanced Drug Delivery Reviews. - 2008. - V.60. - P.1627-1637.

24. Chatterjee, D.K. / Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals. / D.K. Chatterjee, A.J. Rufaihah, Y.Zhang. // Biomaterials. - 2008. - V.29. - P. 937-943.

