

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

На правах рукописи



Сагайдачная Елена Александровна

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АПКОНВЕРСИОННЫХ
ЧАСТИЦ $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В
КАЧЕСТВЕ ТЕРМОДАТЧИКОВ**

01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Кочубей Вячеслав Иванович

Саратов

2020 г.

Работа выполнена на кафедре оптики и биофотоники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского».

Содержание работы

Список использованных сокращений	5
Введение	6
1 Аналитический обзор научной литературы по теме исследования	11
1.1 Апконверсионные частицы.....	11
1.1.1 Физические основы апконверсионной люминесценции	11
1.1.2 Состав апконверсионных частиц.....	17
1.2 Синтез апконверсионных частиц	21
1.2.1 Методы синтеза апконверсионных частиц	21
1.2.2 Механизм роста апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ при гидротермальном синтезе	23
1.3 Формирование апконверсионной люминесценции в кристаллах $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$	27
1.4 Изменение интенсивности и формы спектра апконверсионной люминесценции при различных условиях.....	35
1.4.1 Влияние интенсивности возбуждающего излучения	36
1.4.2 Влияние температуры частиц.....	39
1.5 Возможности использования апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ в качестве датчиков температуры	41
Выводы по главе	45
2 Теоретическое описание механизмов апконверсии	47
Выводы по главе	50
3 Синтез и характеристика апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$	51
3.1 Методика синтеза частиц.....	51
3.2 Характеристика частиц	54
Выводы по главе	58
4 Экспериментальное исследование люминесцентных свойств апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$	59
4.1 Влияние интенсивности возбуждающего излучения на интенсивность и форму спектра люминесценции	60

4.2 Влияние температуры частиц на интенсивность и форму спектра люминесценции.....	69
4.3 Влияние температуры отжига частиц на формирование люминесценции	75
Выводы по главе	76
5 Перспективы применения апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ в качестве термодатчиков	77
5.1 Определение температуры апконверсионных частиц.....	79
5.2 Определение температуры частиц в биологическом объекте	84
5.3 Коррекция спектров апконверсионной люминесценции частиц в биологической ткани	87
Выводы по главе	90
Заключение.....	91
Список использованных источников	94
Приложение А	108
Приложение Б.....	109
Приложение В	112
Приложение Г	114

Список использованных сокращений

АКЛ – апконверсионная люминесценция

АКЧ – апконверсионные частицы

БИК – ближнее инфракрасное излучение

RE (rare earth) – редкоземельные металлы

GSA (ground state absorption) – поглощение из основного состояния

ESA (excited state absorption, ESA) – поглощение из возбужденного состояния

ETU (energy transfer upconversion) – передача энергии с повышением

CSU (cooperative sensitization upconversion) – кооперативное возбуждение с повышением

CR (cross relaxation) – перекрестная релаксация

MPR (multiphonon relaxation) – мультифононная релаксация

PA (photon avalanche) – фотонная лавина

EMU (energy migration upconversion) – механизм миграция энергии

Введение

Актуальность работы

Явлением апконверсии называют излучение фотона с более высокой энергией при возбуждении люминофора несколькими фотонами с более низкой энергией. Апконверсионные частицы, т.е. частицы, обладающие способностью к апконверсионной люминесценции, вызывают особый интерес благодаря широким перспективам, открывающимся в различных областях науки и техники (хранение данных, многоцветные дисплеи, фотоэлектрические устройства, солнечные батареи) [1]. Особое место занимают исследования в области биомедицины. Это определяется, попаданием длины волны возбуждающего излучения в так называемое «окно прозрачности» (650-1300 нм), т.е. в спектральный диапазон, в котором ослабление света биологической тканью минимально. При регистрации апконверсионной люминесценции может регистрироваться только, антистоксова автофлуоресценция биологических тканей, вероятность которой мала [2]. Это приводит к отсутствию фоновой люминесценции и к уменьшению погрешности регистрации апконверсионной люминесценции. Возможность применения частиц в биологии и медицине подтверждается результатами исследования их токсичности, как проведенные нами, так и представленные в работах других авторов [3, 4, 5]. В силу упомянутых свойств апконверсионные частицы являются многообещающим материалом для исследования свойств биологических тканей [6], фотодинамической терапии, визуализации клеток и тканей, создания микро-наноразмерных температурных сенсоров [7], а также для локальной гипертермии с контролем температуры [8].

Целью работы является изучение люминесцентных характеристик апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ и возможности их применения для измерения температуры в глубине биологических объектов. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. Разработаны методики синтеза апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ с воспроизводимыми свойствами, регулируемым размером и высокой интенсивностью люминесценции.

2. Проведен теоретический анализ механизмов формирования апконверсионной люминесценции при различных условиях.

3. Исследованы зависимости интенсивности и формы спектра люминесценции синтезированных частиц от интенсивности возбуждающего излучения и температуры.

4. Исследовано влияния оптических свойств биологической ткани на определение температуры частиц в глубине биологического объекта.

5. Разработаны методики коррекции спектров люминесценции для уменьшения погрешности определения температуры частиц в глубине биологического объекта.

Научная новизна

1. Разработана методика синтеза частиц с высокой интенсивностью апконверсионной люминесценции и возможностью управляемого варьирования размеров частиц в диапазоне 150 - 4450 нм с относительным стандартным отклонением 9%. Методика защищена патентом РФ.

2. Получены данные о влиянии температуры частиц на механизм формирования люминесценции и на ее спектр.

3. Получены данные о влиянии температуры отжига частиц на механизм формирования люминесценции.

4. Впервые исследовано влияние процессов поглощения и рассеивания люминесценции апконверсионных наночастиц в биологических тканях на точность определения температуры биологической ткани по спектрам люминесценции частиц.

5. Разработана методика коррекции регистрируемых спектров люминесценции апконверсионных частиц, позволяющая уменьшить погрешность определения их температуры.

Практическая значимость

В результате исследования разработана методика синтеза частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ с высокой интенсивностью люминесценции. Исследовано влияние режима обработки полученных частиц для повышения эффективности их люминесценции. Разработаны рекомендации по получению калибровочной температурной зависимости. Разработан алгоритм коррекции спектров апконверсионной люминесценции частиц, необходимой при определении температуры частиц в биологической ткани.

Полученные в работе результаты использовались при выполнении научных исследований по следующим грантам: «УМНИК» № 12719ГУ/2017, РФФИ № 18-32-00202, РНФ (№19-12-00118).

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. При увеличении температуры частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ механизм генерации апконверсионной люминесценции изменяется, а именно увеличивается вероятность трехступенчатого процесса генерации люминесценции за счет уменьшения вероятности двухступенчатого, т.е. увеличивается количество фотонов возбуждающего излучения, необходимое для испускания одного фотона люминесценции.

2. Поглощение и рассеяние апконверсионной люминесценции в образце биологической ткани искажает расчетное значение температуры частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ в глубине биологического объекта, полученное из их спектра люминесценции. Разработанная методика коррекции спектра люминесценции с учетом оптических свойств биологической ткани при определении температуры частиц в глубине биологического объекта позволяет уменьшить погрешность определения температуры от 5 °С до 0,5 °С в случае брюшной жировой ткани.

3. Использование блокирующей поверхности роста насыщенного раствора цитрата натрия при приготовлении реакционной смеси позволяет получить частицы $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ регулируемого размера с распределением частиц по размеру

в среднем 9% в виде шестигранных призм с воспроизводимыми свойствами, с малой дефектностью поверхности, с высокой интенсивностью люминесценции.

Личный вклад соискателя заключается в разработке методики синтеза апконверсионных частиц NaYF_4 с воспроизводимыми свойствами, проведении экспериментальных исследований их люминесцентных характеристик при различных условиях, обработке и обобщении полученных результатов, формулировании выводов, написании статей. Постановка исследовательских задач и обсуждение результатов проведены под руководством профессора В.И. Кочубея.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 научных работ: 1 патент РФ, 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 – в сборниках трудов конференций, из них 8 – в сборниках международных конференций входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science.

Апробация работы

Работа выполнена на кафедре оптики и биофотоники Саратовского государственного университета им Н.Г. Чернышевского. Основные результаты представлены на 16 всероссийских и международных научных конференциях:

1. Saratov Fall Meeting - 2016, г. Саратов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 27–30 сентября 2016;
2. 4th International School and Conference "Saint-Petersburg OPEN 2017", г. Санкт-Петербург, 3-6 апреля 2017;
3. VIII Съезд Российского фотобиологического общества, пос. Шепси, 10–15 сентября 2017;
4. Saratov Fall Meeting - 2017, г. Саратов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 26–30 сентября 2017;
5. X международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2017», г. Санкт-Петербург, 16-20 октября 2017;

6. Всероссийская научная школа-семинар «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине 2017», г. Саратов, 15-16 ноября 2017;
7. «УМНИК-2017» в рамках XXX Международной научной конференции Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ-30, СГТУ, Саратов, 31 октября - 2 ноября 2017;
8. Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care VI; SPIE Photonics Europe, Strasbourg, France, 2018;
9. Nanoscale Imaging, Sensing, and Actuation for Biomedical Applications XV; SPIE BiOS, San Francisco, California, United States, 2018;
10. 5th International A.M. Prokhorov Symposium on Lasers in Medicine and Biophotonics, , г.Санкт-Петербург, 4-8 июня 2018;
11. Saratov Fall Meeting - 2018, г. Саратов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 24–29 сентября 2018;
12. Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами», г. Саратов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 16–17 мая 2019;
13. Dynamics and Fluctuations in Biomedical Photonics XVI; SPIE BiOS, San Francisco, California, United States, 2019;
14. Saratov Fall Meeting - 2019, г. Саратов, Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 23–27 сентября 2019.
15. SPIE Photonics Europe, 2020, Online Only, France.
16. Saratov Fall Meeting – 2020.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, 4 приложений, библиографического списка (125 наименований). Работа изложена на 117 листах, включает 15 таблиц и 36 рисунков.

1 Аналитический обзор научной литературы по теме исследования

1.1 Апконверсионные частицы

Обычно апконверсионный материал представляет собой неорганическую кристаллическую основу, матрицу, с внедренными ионами легирующего вещества. Свойства решетки матрицы оказывают значительное влияние на такие процессы, как мультифононная релаксация, перенос энергии и, как следствие, на интенсивность и спектр апконверсионной люминесценции (АКЛ). Изменение типа и концентрации легирующих ионов во многом определяет эмиссионные свойства вещества. Возможность выбора состава матрицы и легирующих примесей открывает широкий спектр возможностей в разработке материалов, обладающих определенными люминесцентными свойствами [9].

Матрица может быть легирована одним и более элементом, что определяет механизмы формирования АКЛ. В случае сенсibilизированной люминесценции один из ионов является донором (часто называемый сенсibilизатором), а другой ион, испускающий АКЛ, является акцептором (активатором).

1.1.1 Физические основы апконверсионной люминесценции

Физика АКЛ исследуется с 1960-х годов. В новаторской работе [10] сообщается о теоретических и экспериментальных исследованиях, на основании которых предложены несколько механизмов, играющих роль в формировании АКЛ: поглощение из основного состояния (GSA), поглощение из возбужденного состояния (ESA), передача энергии с повышением (ETU), перекрестная релаксация (CR), мультифононная релаксация (MPR), фотонная лавина (PA). В 2011 году с помощью специально разработанных наноструктур был исследован, а затем описан механизм миграции энергии (EMU) [11].

При поглощении из основного состояния (GSA) ион переходит из состояния G в состояние E1 (рисунок 1), поглощая фотон возбуждающего излучения. GSA возможно при условии соответствующей резонансной энергии фотона возбуждающего излучения, причем как для иона-донора, так и для

иона-акцептора. Непосредственно GSA не приводит к излучению фотона, но является одним из этапов формирования АКЛ.



Рисунок 1 – Схема поглощения из основного состояния (GSA)

В случае **поглощения из возбужденного состояния (ESA)** возбуждение принимает форму последовательного поглощения фотонов возбуждающего излучения ионом Ln^{3+} основного состояния. Общая энергетическая схема процесса ESA приведена на рисунке 2 для простой трехуровневой системы. После того, как ион, поглотивший фотон, возбудится из основного состояния до уровня E1 (процесс GSA, стрелка 1), второй фотон возбуждающего излучения переводит ион в состояние E2 (стрелка 2). Возможность поглощения второго фотона определяется временем жизни уровня E1 (от десятков микросекунд до миллисекунд). Апконверсионное излучение происходит при переходе $\text{E2} \rightarrow \text{G}$ (стрелка 3). Высокая эффективность ESA возможна для некоторых ионов (например, Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} и Nd^{3+}), имеющих характерную «лестничную» структуру энергетических уровней. При этом значимую роль играет подбор длины волны возбуждающего излучения, обеспечивающего энергию, необходимую для переходов. Следует отметить, что ESA играет важную роль в случае относительно малой концентрации ионов лантаноидов, когда безызлучательная передача энергии между двумя ионами маловероятна [12].



Рисунок 2 – Схема поглощения из возбужденного состояния (ESA)

Как и в случае ESA, при **передаче энергии с повышением (ETU)** происходит последовательное поглощение двух фотонов для заполнения метастабильного уровня. Существенное различие между ETU и ESA заключается в том, что ESA работает в пределах одного иона лантаноида, в то время как в ETU участвует два соседних иона. В процессе ETU (рисунок 3) ион, выступающий в роли донора (ion 1), сначала возбуждается из основного состояния до метастабильного уровня E1 путем поглощения фотона возбуждающего излучения (стрелка 1). Затем ион донора передает энергию иону акцептора, переводя его в возбужденное состояние E1 (стрелка 2) и переходя в основное состояние. Повторное возбуждение иона донора и передача энергии иону акцептора приводит ион акцептора в возбужденное состояние E2 (стрелка 3), при переходе из которого в основное состояние происходит апконверсионное излучение (стрелка 4). При этом донор и акцептор могут являться ионами разных химических элементов. На эффективность процесса ETU оказывают сильное влияние концентрации ионов легирующих примесей, поскольку они определяют среднее расстояние между ионами [12].

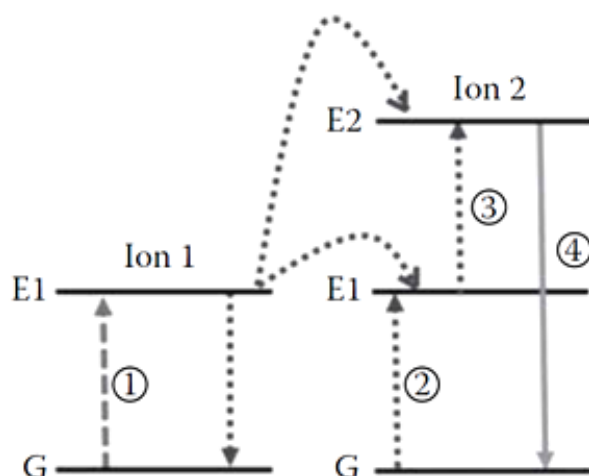


Рисунок 3 – Схема передачи энергии с повышением (ETU)

Процесс **перекрестной релаксации (CR)** состоит в перераспределении энергии между ионами (рисунок 4). Взаимодействие может происходить как между одинаковыми ионами, так и между ионами донора и акцептора. Стрелками 1 обозначены изменения состояний ионов непосредственно в результате CR. Затем, при переходе иона 2 из состояния E2 в основное G, возможна люминесценция (стрелка 2). С одной стороны, CR может приводить к уменьшению интенсивности люминесценции, с другой – позволяет настроить цвет излучения кристалла и играет важную роль в следующем механизме [12].

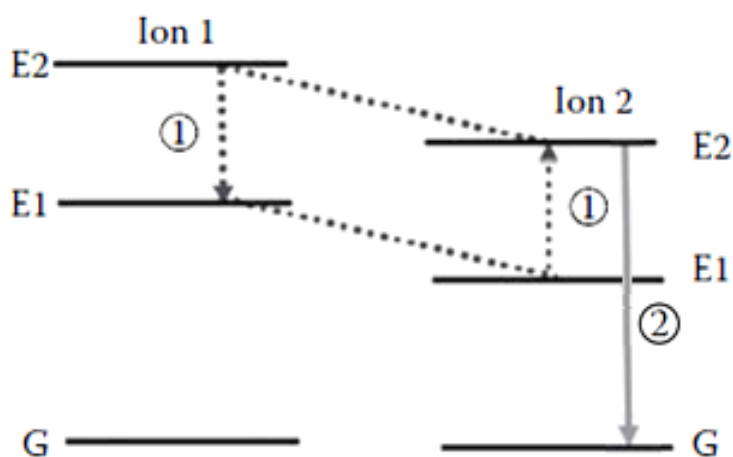


Рисунок 4 – Схема перекрестной релаксации (CR)

Мультифононной релаксацией (MPR) называют процесс перехода иона из возбужденного состояния E2 в состояние E1 (стрелка 1) или в основное состояние

G (стрелка 2), который сопровождается излучением нескольких фононов. MPR не приводит непосредственно к излучению люминесценции, но является этапом перераспределения энергии и оказывает влияние на процесс формирования АКЛ.

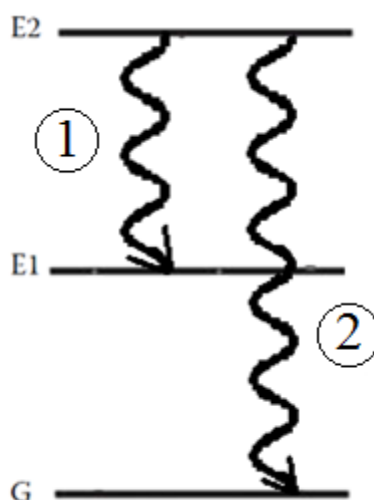


Рисунок 5 – Схема мультифононной релаксации (MPR)

Механизм **фотонной лавины (РА)** (рисунок 6) представляет собой циклический процесс. РА инициируется заселением уровня E1 иона акцептора поглощением из основного состояния GSA или передачей энергии ETU от иона донора. Затем происходит процесс ESA или ETU (стрелка 1), в результате которого ион акцептора переходит в возбужденное состояние E2. На следующем этапе в результате процесса перекрестной релаксации (CR) между ионами акцептора (стрелки 2) появляются два иона в промежуточном состоянии E1. Затем каждый из них может переходить в возбужденное состояние E2 через ESA или ETU (стрелки 3) и снова участвовать в процессе CR с переводом других ионов в возбужденное состояние E1. В определенный момент вместо участия в CR ионы могут излучать АКЛ (стрелка 4), обеспечиваемую лавинным процессом накопления энергии. Механизм РА возможен только в некоторых апконверсионных системах (ограничен соотношением энергетических уровней) и требует высокой интенсивности возбуждающего излучения [12, 13].

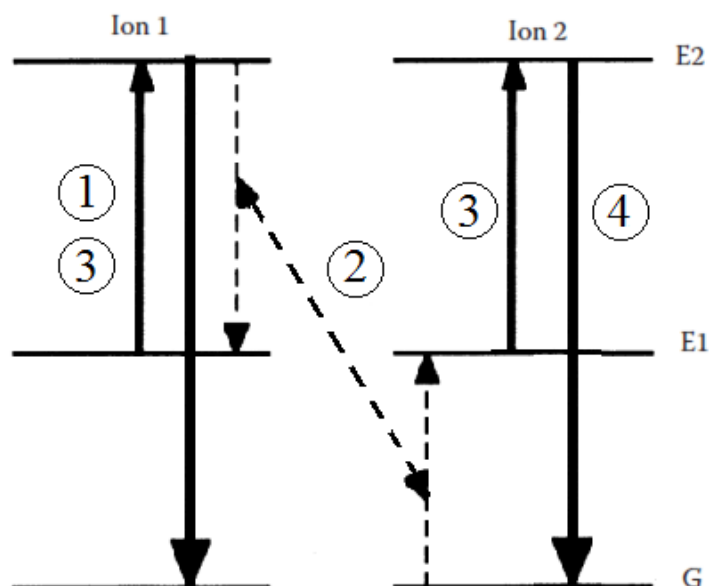


Рисунок 6 – Схема процесса фотонной лавины (РА)

Механизм **миграция энергии (ЕМУ)** играет роль в формировании АКЛ в определенных типах структур [11, 13]. Было подтверждено, что энергия возбуждения может без значительных потерь передаваться на довольно большое расстояние (5-10 нм) через подрешетку ионов-посредников Gd^{3+} или Yb^{3+} (рисунок 7). Энергия возбуждения переводит ион-донор в состояние E1 (стрелка 1), который передает энергию иону-посреднику (стрелка 2). Энергия передается по подрешетке ионов-посредников и затем, в зависимости от того, на каком уровне он будет в момент переноса (стрелка 3), возбуждает ион-акцептор в состоянии E1 или E2, который излучает АКЛ (стрелка 4). Механизм ЕМУ является дальнедействующим, поскольку энергия может быть захвачена акцепторами на большом расстоянии от доноров. Этот процесс может играть важную роль в механизме возбуждения АКЛ в системах совместного допирования при условии формирования подрешетки ионами-посредниками.

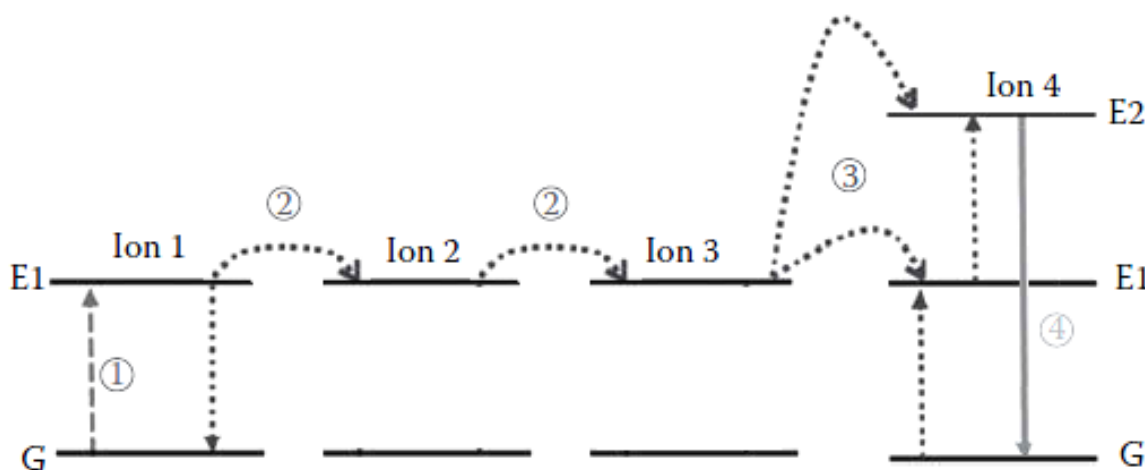


Рисунок 7 – Схема процесса миграции энергии (EMU)

В зависимости от состава АКЧ, в том числе от легирующих элементов, различные механизмы играют большую или меньшую роль в формировании АКЛ, оказывая влияние на люминесцентные характеристики частиц.

1.1.2 Состав апконверсионных частиц

В качестве матрицы может быть использовано большинство кристаллических материалов. АКЛ может наблюдаться в системах с различными комбинациями донор-акцептор. Несмотря на это, эффективная апконверсия происходит лишь при использовании небольшого числа подобранных комбинаций легирующего вещества и матрицы [14].

Легирующими элементами являются ионы лантаноидов, как правило, стабильные в трехвалентной форме. Ионы Ln^{3+} имеют электронную конфигурацию $5s^25p^64f^n$ (n изменяется от 0 до 14) и характеризуются существенно долгоживущими (до 0,1 с) возбужденными состояниями [14]. Если в энергетической диаграмме иона существуют несколько пар уровней с близким энергетическим зазором, то энергия соответствующего возбуждающего излучения эффективно поглощается и передается, в том числе и со ступенчатым возбуждением электрона. Однако, многие ионы лантаноидов не подходят для

использования в качестве акцептора из-за отсутствия соответствующей лестничной структуры энергетических уровней.

Другим фактором, определяющим потенциал иона как излучателя АКЛ, является скорость фононной релаксации возбуждения, которая играет значимую роль в заселенности промежуточных и излучающих уровней. Большая вероятность многофононной релаксации возбуждения уровня уменьшает время жизни возбуждения. Это приводит к уменьшению вероятности процессов передачи энергии с участием этого уровня и, как следствие, к уменьшению интенсивности люминесценции.

В настоящее время наиболее распространенными акцепторами с лестничной структурой уровней и относительно большими энергетическими промежутками между ними являются Er^{3+} , Tm^{3+} и Ho^{3+} [15, 16, 17]. Стоит отметить, что такая структура энергетических уровней определяет возможность возбуждения АКЛ излучением различной длины волны. Например, АКЛ ионов Er^{3+} может быть возбуждена излучением 1490 нм, 980 нм, 808 нм, а ионов Tm^{3+} - 980 нм, 808 нм. На рисунке 8 приведены схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} и Tm^{3+} и показаны механизмы возбуждения АКЛ при возбуждении различным излучением.

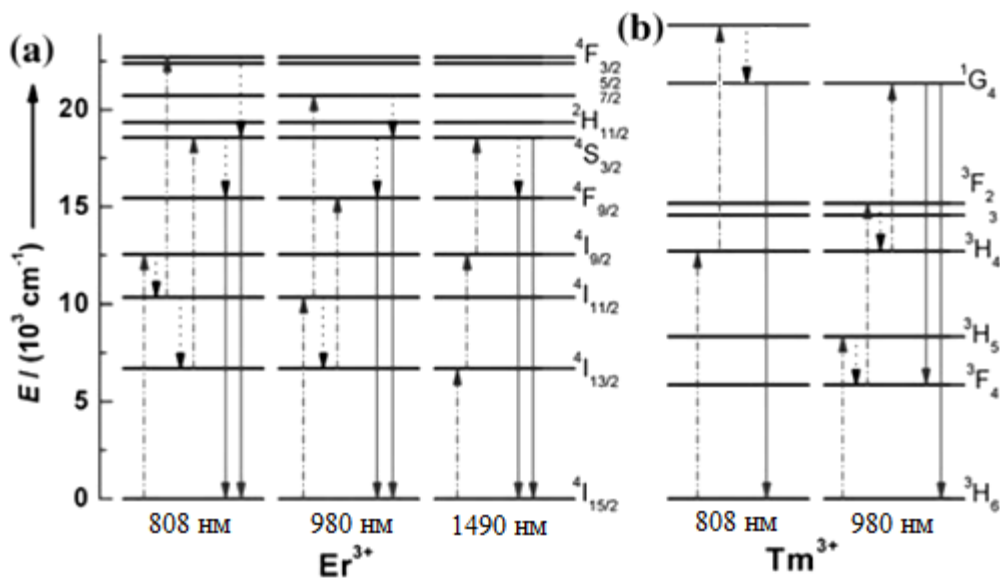


Рисунок 8 – Схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} , Tm^{3+} и механизмы возбуждения АКЛ

Диапазон используемых концентраций легирующих веществ сильно ограничен из-за перекрестной релаксации, которая в случае высоких концентраций приводит к безызлучательной потере энергии возбуждения. Поэтому концентрацию ионов акцептора следует поддерживать низкой и точно регулировать. Однако при низком уровне легирования поглощение возбуждающего излучения также мало, что приводит к малоэффективной апконверсии. Эффективность апконверсии может быть значительно повышена путем дополнительного легирования материала ионами донора, который имеет достаточное поглощение в области ближнего инфракрасного (БИК) возбуждающего излучения. В этом случае низкоэнергетическое излучение ближнего инфракрасного диапазона возбуждает ионы донора, которые каскадно передают энергию ионам акцептора посредством нескольких механизмов [18]. Суммирование энергии нескольких квантов возбуждения приводит к тому, что ионы акцептора переходят в возбужденные состояния, а затем излучают в видимом диапазоне. Спектр АКЛ определяется ионами акцептора. В таблице 1 приведены некоторые из возможных ионов легирующей примеси и полосы их люминесценции. Поскольку у иона Yb^{3+} всего одно возбужденное состояние, т.е. структура энергетических уровней не является каскадной, он не может являться источником АКЛ. При этом он может быть ионом донора, передавая энергию возбуждающего излучения иону акцептора. Наиболее часто используемыми является пара донор-акцептор: Yb-Er , Yb-Tm , Yb-Ho и др. [19].

Таблица 1 – Ионы легирующей примеси и длины волн их люминесценции

Акцептор	Длины волн люминесценции, нм	Ссылки
Pr^{3+}	489, 526, 548, 618, 652, 670, 732, 860	20
Sm^{3+}	555, 590	11
Eu^{3+}	590, 615, 690	11
Tb^{3+}	490, 540, 580, 615	21
Dy^{3+}	570	21
Ho^{3+}	542, 645, 658	22
Er^{3+}	411, 523, 542, 656	23
Tm^{3+}	294, 345, 368, 450, 475, 650, 700, 800	24

Структура решетки матрицы определяет расстояние между ионами примеси, их относительное пространственное положение, координационные числа и тип окружающих анионов. Поэтому свойства кристаллической матрицы и ее взаимодействие с ионами примесных элементов оказывают сильное влияние на процесс апконверсии. Есть два важных фактора, которые определяют выбор состава матрицы. Во-первых, снижение эффективности апконверсии может быть вызвано потерями энергии на тепловые колебания решетки – фононы. Поэтому решетка матричного материала должна характеризоваться низкой энергией фононов. Во-вторых, важным требованием является минимальное различие между такими параметрами ионов примеси и решетки, как заряд и размер иона, т.к. ионы примеси должны встраиваться в узлы матричной решетки с минимальными нарушениями ее структуры. Это позволяет избежать наличия дополнительных дефектов кристаллической структуры, оказывающих негативное влияние на процесс апконверсии [14, 19].

Выбор материала матрицы с точки зрения минимизации потерь за счет фононов решетки обсуждается в ряде работ [14, 19]. Как правило, соединения тяжелых галогенидов (например, хлоридов, бромидов и йодидов) проявляют низкую энергию фононов, менее 300 см^{-1} . Однако они гигроскопичны, что определяет ограниченные возможности их применения. Оксиды проявляют высокую химическую стабильность, но обладают относительно высокой энергией фононов, обычно больше 500 см^{-1} . Часто в качестве основного материала для АКЧ используются фториды с энергией фононов около 350 см^{-1} и высокой химической стабильностью. Также используют полупроводниковые нанокристаллы, такие как ZnS [25]. Однако значительное несоответствие размера ионов лантаноидов и решетки матрицы ставит под вопрос равномерность распределения ионов примеси в кристалле.

С точки зрения соответствия размера ионов примеси и решетки матрицы идеальными материалами являются неорганические соединения на основе ионов трехвалентных лантаноидов. В матрицах на основе катионов с ионными радиусами, близкими к радиусам легирующих ионов лантаноидов (например, Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и

Ba^{2+}), минимизируется образование кристаллических дефектов и напряжений решетки. Например, эффективность апконверсии $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ в 20 раз выше, чем у $La_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ и в шесть раз выше, чем у $La_2(MoO_4)_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ [19]. Благодаря низкой энергии фононов, отсутствию необходимости компенсации заряда при легировании трехвалентными редкоземельными ионами, высокой химической прочности и термической стабильности перспективными и активно исследуемыми являются также частицы с матрицей Gd_2O_3 [26, 27]. Кроме того, известно, что на оптические свойства апконверсионных частиц может существенно влиять кристаллическая структура матрицы. Например, эффективность апконверсии частиц $NaYF_4:Yb,Er$ в гексагональной фазе (β - $NaYF_4:Yb,Er$) примерно в 10 раз выше, чем у частиц $NaYF_4:Yb,Er$ в кубической фазе [23].

1.2 Синтез апконверсионных частиц

Процесс синтеза оказывает значительное влияние на свойства АКЧ: их размер и морфологию, интенсивность и соотношение амплитуд полос люминесценции. Изменяя методику и условия синтеза можно получить частицы с заданными параметрами. Для этого необходимо учитывать механизмы роста кристаллов и влияние условий синтеза на получаемые АКЧ. В нашей работе [28] обобщены существующие способы синтеза АКЧ, их преимущества и недостатки.

1.2.1 Методы синтеза апконверсионных частиц

Существует несколько широко распространенных методов синтеза АКЧ [29], каждый из которых имеет ряд своих особенностей, определяющих их преимущества и недостатки.

Метод термического разложения [29, 30, 31] позволяет синтезировать за относительно короткое реакционное время частицы с высокой степенью монодисперсности с возможностью контроля размера частиц. Основными недостатками метода являются необходимость поддержания высокой температуры реакции (250-330 °C) в бескислородной среде, что обеспечивает высокие

требования к оборудованию. Еще одним значимым недостатком являются токсичные отходы [30]. Кроме того, синтезированные частицы обычно стабилизируются поверхностно-активным веществом, что создает трудности в биологическом применении и требует поверхностной модификации [31].

Метод соосаждения [29, 30] отличается отсутствием токсичных побочных продуктов, не столь высокой температурой синтеза и относительной простотой. Однако данный метод не позволяет получить частицы высокой степени монодисперсности. Также стоит отметить содержание большого количества адсорбированной воды на получаемых частицах, что негативно сказывается на их люминесцентных свойствах [29, 30].

Золь-гель метод [18, 29] отличается от других методов синтеза АКЧ большим выходом продуктов синтеза. Основными недостатками метода является отсутствие возможности управлять размером частиц и их значительная агрегация. При применении частиц для биомедицинских целей размер частиц является критически важным параметром. Слишком крупные частицы и агрегаты частиц трудно выводимы из организма и способны привести к закупорке капилляров, в то время как слишком мелкие обладают клеточной проницаемостью и, как следствие, токсичностью [32]. Поэтому золь-гель метод синтеза АКЧ редко используется для создания частиц для биомедицинских применений.

Одним из распространенных методов синтеза является сольвоотермальный синтез [30]. В основе метода лежит высокая растворимость неорганических веществ при повышенных температуре и давлении и последующий рост кристаллов из жидкой фазы. Необходимыми компонентами системы является растворитель, минерализатор и прекурсоры выращиваемых кристаллов. При использовании органических растворителей получают мелкие однородные частицы. Однако, при синтезе в органических растворителях, токсичность веществ, образующихся в результате, повышает требования к оборудованию и условиям синтеза.

Частным случаем сольвоотермального синтеза является гидротермальный метод, растворителем в котором является вода. Такой метод синтеза широко

распространен благодаря простоте реализации и невысокой стоимости исходных веществ. При этом прохождение синтеза в водной среде упрощает процесс поверхностной модификации для биомедицинских приложений [29, 33].

Для создания АКЧ гидротермальный метод является перспективным, поскольку открывает широкие возможности получения частиц с заданными параметрами при управлении влияющими условиями синтеза. Данные научных групп [34, 35] показывают, что изменяя условия гидротермального синтеза можно получить частицы разных морфологий от стержней до пластинок и разных размеров от 10 нм до 5 мкм. Гидротермальный метод представляется наиболее перспективным, вследствие отсутствия токсичных продуктов синтеза и возможности синтеза интенсивно люминесцирующих частиц заданных размеров [28].

1.2.2 Механизм роста апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ при гидротермальном синтезе

При гидротермальном синтезе АКЧ могут быть использованы различные прекурсоры. Источниками редкоземельных металлов являются их соли, например, нитраты или хлориды. В качестве источника натрия применяются различные соли натрия: фторид, цитрат и др. Источниками фтора может служить раствор фторида натрия, фторида аммония [36]. Стоит отметить, что реагенты могут оказывать двойное действие. Например, известно, что цитрат и фторид натрия также оказывают воздействие на процесс роста кристаллов, в результате чего варьируются размер и морфология наночастиц [34, 36].

Процесс образования частиц в гидротермальных условиях представлен на рисунке 9 и может быть описан следующим образом. При повышении температуры и давления в растворе прекурсоров по причине изменения их растворимости происходит зародышеобразование, или нуклеация. При этом уменьшается концентрация ядрообразующего вещества. Постепенно система переходит на следующий этап – рост кристаллов на образовавшихся зародышах, который продолжается до тех пор, пока раствор пересыщен. Затем наступает этап

созревания, при котором более мелкие частицы растворяются, становясь источником для продолжения роста более крупных кристаллов [18]. Поскольку этапы образования кристаллов распределены во времени, остановив синтез в определенный момент, можно получить частицы с заданными параметрами. Например, при прекращении синтеза в начале этапа созревания, будут получены полидисперсные частицы. Стоит отметить, что при быстрой нуклеации, но при медленном росте и созревании должны получаться монодисперсные частицы с высокой степенью кристалличности.

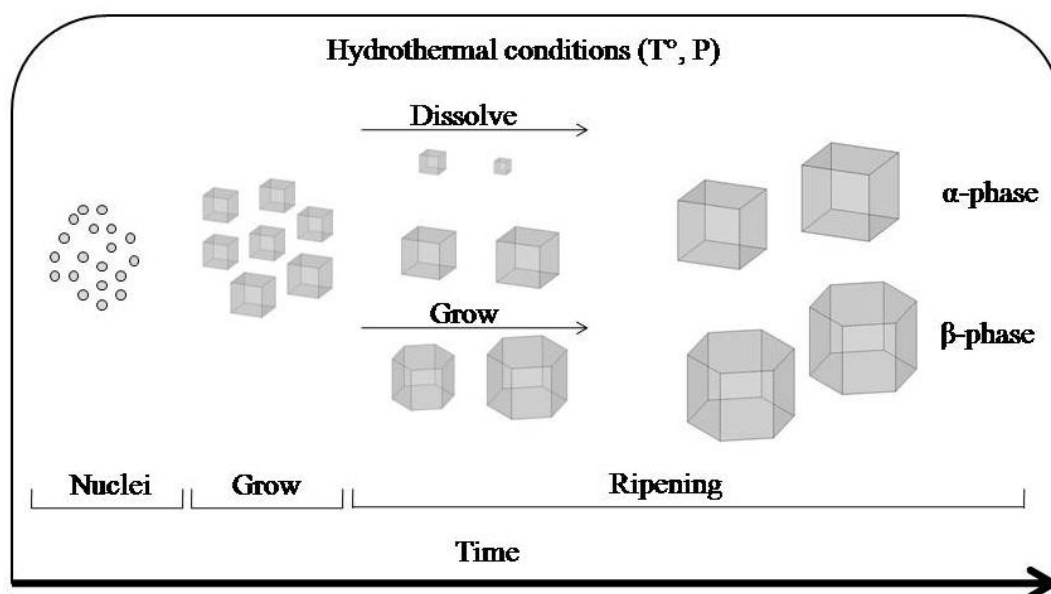


Рисунок 9 – Схематическая иллюстрация роста кристаллов NaYF₄ в гидротермальных условиях [28]

На параметры синтезированных частиц влияют температура, давление, время синтеза, соотношение концентраций реагентов и их общая концентрация, кислотность среды, скорость нагрева и остывания. Каждое из этих условий в определенной степени может быть проконтролировано, что позволяет обеспечить повторяемость синтезов и воспроизводимость люминесцентных свойств АКЧ. Однако анализ всех влияющих факторов является объемной и весьма трудоемкой задачей.

Одними из перспективных АКЧ являются частицы NaYF₄:Er,Yb, удовлетворяющие условиям: низкая энергия фононов матрицы и незначительное

различие между зарядом и размером ионов примеси и ионов решетки. Выполнение этих условий способствует эффективной АКЛ.

Механизм роста кристаллов $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ при гидротермальном синтезе обсуждается в ряде работ [33, 35, 37, 38], причем отмечается, что могут образоваться кристаллы как кубической α – фазы, так и гексагональной β – фазы или орторомбической [39] в зависимости от условий синтеза.

В пересыщенном растворе быстро образуются нанокристаллы NaYF_4 с кубической решеткой, которые могут вырастать до размеров в несколько десятков нанометров. Однако, в условиях гидротермального роста кубическая фаза данного кристалла менее устойчива, чем гексагональная. Менее устойчивые кубические наночастицы растворяются с образованием частиц с гексагональной структурой. Наряду с процессом растворения-перекристаллизации, вследствие большей энергии связи Y-F по сравнению с Na-F, происходит перестройка решетки сформированных наночастиц с вовлечением в процесс дополнительных ионов фтора. Поэтому процессом перестройки решетки можно управлять, варьируя избыток фтора в процессе синтеза. В результате можно избирательно получать частицы с кубической или гексагональной кристаллической решеткой.

Дополнительно, на процесс роста и фазового превращения можно влиять изменением pH среды, количеством покрывающего поверхности роста агента (например, цитрата натрия). При этом в зависимости от величины pH, меняются условия блокирования роста различных граней. В результате можно управлять морфологией наночастиц, изменяя их форму от пластинок до наностержней [40].

В ряде статей описаны результаты исследований факторов, влияющих на свойства АКЧ [33 — 38]. Стоит отметить, что условия синтеза и соотношение концентраций реагентов часто отличаются в работах различных научных групп, что не позволяет установить количественную связь между условиями синтеза и параметрами частиц. Например, время синтеза варьируется в пределах 1 - 24 часов, температура в пределах 160 - 220 °С, pH среды - от 3 до 11. Также практически отсутствует информация о давлении при гидротермальном синтезе, скоростях смешивания компонентов, нагрева и остывания реактора. Однако, согласно

данным, приведенным в этих работах, могут быть сделаны следующие качественные обобщения.

Температура синтеза определяет скорость процессов нуклеации, роста и созревания. Как следствие, она определяет время, необходимое для синтеза монодисперсных кристаллов. При этом температура является одним из факторов, определяющих возможность образования гексагональных кристаллов. Частицы β – фазы могут быть синтезированы при температуре от 180 °С и выше при синтезе длительностью от 2 часов [33, 38, 41]. Как отмечалось ранее, высокая скорость роста кристаллов приводит к большой дефектности, поэтому превышение температуры синтеза выше необходимого нежелательно.

Фторид-анионы в избытке служат в качестве реагента и минерализатора. Они снижают температуру нуклеации и роста нанокубов α - NaYF_4 и температуру, необходимую для образования частиц β - NaYF_4 [41, 42]. В работе [33] показано, что при синтезе в течение 2 часов при 200 °С получают α - NaYF_4 или β - NaYF_4 при отношении NaF/RE равном 8/1 и 12/1 соответственно. Избыток фторида натрия способствует также увеличению размеров кристаллов. При этом, поскольку количество синтезированного вещества определяется количеством редкоземельных элементов, увеличение частиц может происходить за счет уменьшения их количества. Таким образом, избыток фторида натрия, вероятно, способствует лучшему растворению мелких частиц на этапе созревания.

Цитрат натрия играет важную роль ограничителя плоскостей роста кристаллов. Ионы цитрата адсорбируются на грани растущих кристаллов, причем с различной эффективностью по разным направлениям, что приводит к анизотропии роста кристалла. Отметим, что рН среды влияет на селективную адсорбцию ионов цитрата на зародыши β – фазы. В кислой среде ионы цитрата более эффективно блокируют рост боковых граней кристаллов, в то время как в щелочной среде – торцевых [36]. При этом с увеличением значения рН в целом увеличивается укрывающая способность цитрата, что приводит к замедлению роста кристаллов по всем направлениям [38]. Это приводит к тому, что, варьируя концентрацию

цитрата натрия и кислотность среды, можно синтезировать частицы различной геометрии от пластинок до стержней [28].

Таким образом, варьируя такие параметры гидротермального синтеза, как температура и время синтеза, pH среды, соотношение исходных веществ могут быть получены частицы различной морфологии и размеров. Эти параметры частиц оказывают влияние на формирование АКЛ, открывая широкое поле для исследования их люминесцентных свойств.

1.3 Формирование апконверсионной люминесценции в кристаллах NaYF₄:Er,Yb

На рисунке 10 представлена схема энергетических уровней ионов Er³⁺ и Yb³⁺, которая демонстрирует, как пара донор-акцептор определяет спектральный диапазон люминесценции и возбуждения. Основным механизмом формирования АКЛ в таких частицах является передача энергии с повышением ETCU, также имеют место поглощение возбуждающей энергии и перекрестная релаксация (таблица 2).

Эффективность апконверсии ионов Er³⁺ особенно высока из-за близкой разницы энергии между некоторыми энергетическими уровнями. Например, разность энергий между уровнями ⁴I_{11/2} и ⁴I_{15/2} (~10350 см⁻¹) близка разности энергий между уровнями ⁴F_{7/2} и ⁴I_{11/2} (~10370 см⁻¹) (рисунок 10). Кроме того, разность энергий между уровнями ⁴F_{9/2} и ⁴I_{13/2} также близка приведенным значениям. Таким образом, по меньшей мере три различных перехода в ионах Er³⁺ могут быть индуцированы БИК излучением (980 нм).

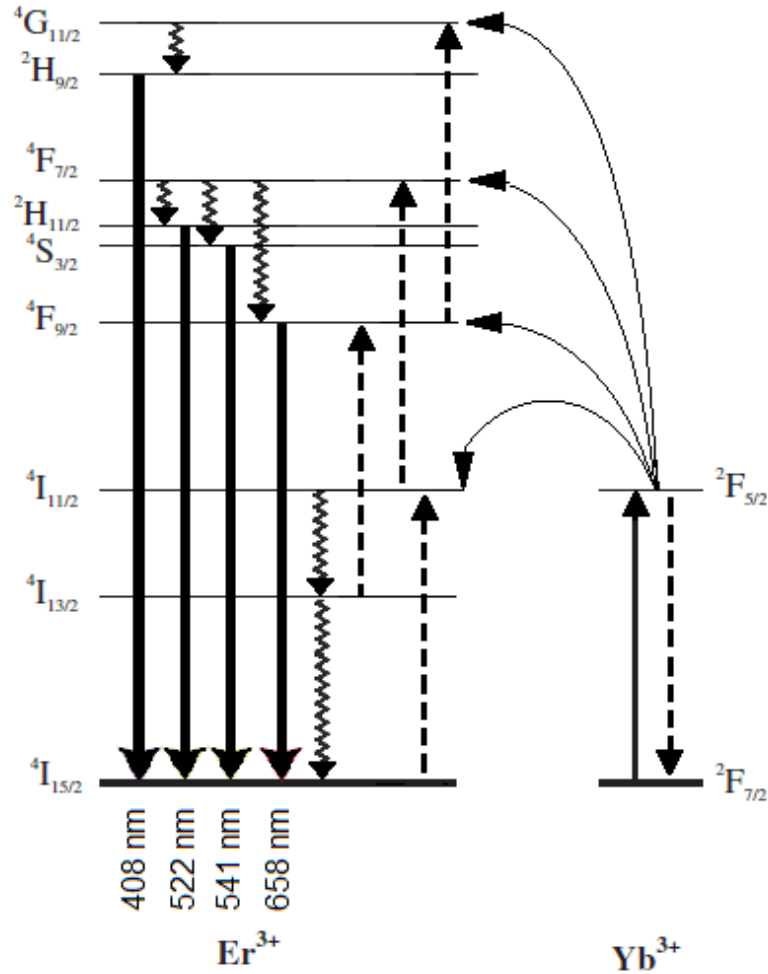


Рисунок 10 – Схема передачи энергии от иона донора Yb^{3+} к иону акцептора Er^{3+}

Таблица 2 – Механизмы формирования АКЛ и соответствующие переходы между электронными уровнями

Поглощение из основного состояния (GSA)	${}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}) + \text{фотон } 980 \text{ нм} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb})$ ${}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}) + \text{фотон } 980 \text{ нм} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er})$
Передача энергии с повышением (ETU)	$[{}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})]: [{}^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er})]$ $[{}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})]: [{}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er})]$ $[{}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})]: [{}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er})]$ $[{}^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}) \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb})]: [{}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}(\text{Er})]$
Поглощение из возбужденного состояния (ESA)	${}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}) + \text{фотон } 980 \text{ нм} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}(\text{Er})$ ${}^4\text{I}_{11/2}(\text{Er}) + \text{фотон } 980 \text{ нм} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er})$ ${}^4\text{I}_{13/2}(\text{Er}) + \text{фотон } 980 \text{ нм} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er})$
Мультифононная релаксация (MPR)	${}^4\text{G}_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}(\text{Er}) + \text{тепло}$ ${}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}(\text{Er}) + \text{тепло}$ ${}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}) + \text{тепло}$ ${}^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}) + \text{тепло}$

	${}^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er}) + \text{тепло}$
Перекрестная релаксация (CR)	$[{}^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})]:[{}^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4F_{7/2}(\text{Er})]$ $[{}^4F_{7/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er})]:[{}^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er})]$ $[{}^4I_{15/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{13/2}(\text{Er})]:[{}^2H_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{9/2}(\text{Er})]$ $[{}^4I_{13/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4F_{9/2}(\text{Er})]:[{}^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})]$
Люминесценция	408 нм: ${}^4G_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})$ 522 нм: ${}^2H_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})$ 541 нм: ${}^4S_{3/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})$ 658 нм: ${}^4F_{9/2}(\text{Er}) \rightarrow {}^4I_{15/2}(\text{Er})$

Ион Yb^{3+} обладает простой схемой энергетических уровней с одним возбужденным состоянием ${}^2F_{5/2}$. Разность энергий между основным ${}^2F_{7/2}$ и возбужденным ${}^2F_{5/2}$ состояниями близка энергиям переходов ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} , что позволяет эффективно передавать энергию между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} . Последовательность актов поглощения возбуждающего излучения и передачи энергии приводит к АКЛ на длинах волн 408 нм, 522 нм, 541 нм и 658 нм. Типичный спектр АКЛ частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ приведен на рисунке 11. Эффективность возбуждения люминесценции на 408 нм мала, поэтому в используемом масштабе интенсивностей данная полоса не видна.

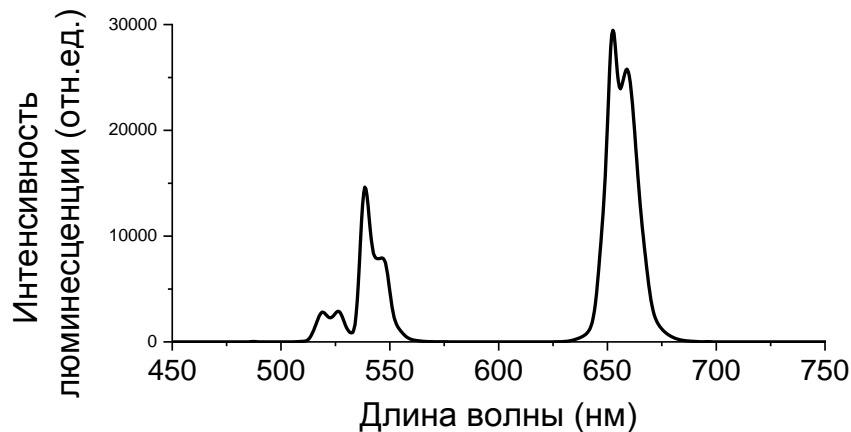


Рисунок 11 – Спектр апконверсионной люминесценции частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$

Интенсивность и форма спектра АКЛ определяется различными факторами: тип решетки, размер, форма частиц, концентрация легирующих элементов, наличие и тип оболочки и температура отжига дефектов частиц.

Влияние размера и морфологии

Влияние размеров и формы частиц на интенсивность люминесценции обсуждается в ряде работ [37, 38, 41, 43, 44, 45]. Например, при возбуждении АКЛ частиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ лазером 980 нм с уменьшением размера частиц происходит уменьшение интенсивности синей полосы люминесценции [46]. Сонг и его коллеги наблюдали и описали [47], что отношение интенсивности полосы красной люминесценции к зеленой возрастает с уменьшением размера частиц $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Er}^{3+},4\%\text{Yb}^{3+}$. В работе [48] описано, что спектры АКЛ наночастиц $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ различного размера (15, 20 и 30 нм) практически идентичны при покрытии оболочкой NaGdF_4 , в то время как без покрытия наблюдаются значительные отличия интенсивности некоторых полос люминесценции. Существующие данные о спектрах и интенсивности люминесценции, размерах и морфологии кристаллов свидетельствуют о том, что интенсивность АКЛ связана с удельной поверхностью частиц. С уменьшением размера частиц и увеличением их удельной поверхности происходит образование большого количества поверхностных дефектов, которые могут представлять собой безызлучательные каналы релаксации электронных возбуждений. Это приводит к тушению люминесценции. Роль лигандов и растворителя также становится более значимой, способствуя управлению спектром АКЛ. Увеличение объема частиц также может способствовать формированию подрешетки ионов Yb, посредством которой происходит миграция возбуждающей энергии к ионам Er (механизм EMU). Влияние удельной поверхности частиц и их объема определяет увеличение интенсивности люминесценции при увеличении размера частиц [38, 49]. При этом отличия в спектре частиц различных морфологий могут быть связаны еще и с влиянием морфологии на электрон-фононное взаимодействие в частицах.

Увеличение отношения поверхности к объему в наночастицах приводит к образованию большого количества поверхностных дефектов, которые могут представлять собой безызлучательные каналы релаксации электронных возбуждений.

Влияние структуры кристаллической решетки

Известно, что на оптические свойства апконверсионного материала существенно влияет кристаллическая структура вещества матрицы. Однако стоит отметить, что при сравнении АКЛ частиц α – и β – фаз не всегда учитывают их размер, а значит объем и удельную поверхность, влияющие на эффективность апконверсии. Для корректного сравнения влияния фазы частиц на интенсивность люминесценции необходимы частицы близких размеров. Стоит отметить, что существуют статьи об интенсивно излучающих частицах как кубической фазы, так и гексагональной [34, 50, 51], но квантовый выход люминесценции оценивают далеко не всегда, что делает невозможным сравнение данных различных научных групп. В многочисленных работах отмечается, что интенсивность АКЛ частиц гексагональной β – фазы в несколько раз больше, чем частиц кубической α – фазы [14, 16, 30, 35, 41, 42, 49, 52, 53]. Например, эффективность конверсии гексагональных частиц β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ примерно в 10 раз выше, чем у кубических частиц α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$ [43]. Fuyou Li и сотрудники исследовали люминесцентные свойства частиц кубической [54] и гексагональной [55] фазы размерами порядка 10 нм. Согласно данным [55] интенсивность люминесценции АКЧ $\text{NaLuF}_4:\text{Yb,Er}$ размера 17-18 нм β – фазы в 3-3,5 раза больше в области зеленой люминесценции и в 1,3 раза меньше в области красной люминесценции.

В матрицах различной симметрии вокруг ионов акцептора формируется различное кристаллическое поле, что определяет влияние фазы кристалла на люминесцентные свойства. В низкосимметричных матрицах обычно формируется кристаллическое поле, которое усиливает электронную связь между уровнем энергии $4f$ и более высоким уровнем. Это приводит к увеличению вероятности перехода $f-f$ и увеличению интенсивности АКЛ в кристаллах гексагональной фазы. Также в кристаллах гексагональной фазы обеспечивается более плотная упаковка, что способствует эффективной передаче энергии от донора к акцептору [18, 52].

Влияние концентрации легирующих элементов

Учитывая широкий диапазон длин волн излучаемых ионами лантаноидов (таблица 1) комбинация легирующих веществ может способствовать генерации АКЛ заданного широкого диапазона, что представляет особенный интерес при разработке мультиспектральных систем. При этом концентрация легирующих элементов в кристалле (или среднее расстояние между соседними ионами примеси) оказывает сильное влияние на люминесцентные свойства кристалла, особенно на отношения интенсивностей пиков АКЛ [56, 57, 58, 59]. В частицах $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ при высоких концентрациях ионов Er^{3+} с увеличением относительной концентрации Er и Yb соотношение интенсивностей красного и зеленого излучения может увеличиваться благодаря эффективным процессам перекрестной релаксации между ионами Er^{3+} . Оптимальным количеством ионов донора Yb^{3+} и акцептора Er^{3+} считается 18-20 моль% и < 2 моль% соответственно (рисунок 12) [60].

При увеличении концентрации легирующих ионов Er^{3+} увеличивается вероятность процесса CR (${}^4\text{S}_{3/2} + {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$), что приводит к уменьшению населенности уровня ${}^4\text{S}_{3/2}$ и увеличению населенности уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$. В результате уровень ${}^4\text{F}_{9/2}$ дополнительно заселен с уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$, что приведет к увеличению интенсивности красной люминесценции [61]. Вероятность CR ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$ также определяется временами жизни соответствующих уровней и концентрацией ионов Er^{3+} и влияет на интенсивность красной люминесценции [47]. В работах [62, 63] также отмечается, что с увеличением концентрации ионов Er^{3+} и уменьшением расстояния между ними в решетке кристалла увеличивается вероятность и других процессов CR: ${}^2\text{H}_{11/2} + {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} + {}^4\text{I}_{15/2}$. Это приводит к уменьшению интенсивности зеленой люминесценции и, наоборот, к увеличению интенсивности красной и, как следствие, к уменьшению отношения gr/red. При увеличении концентрации легирующих ионов Yb^{3+} механизм перекрестной релаксации (${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} + {}^4\text{F}_{9/2}$)

приводит к усилению интенсивности красной люминесценции относительно зеленой (уменьшению gr/red) [64].

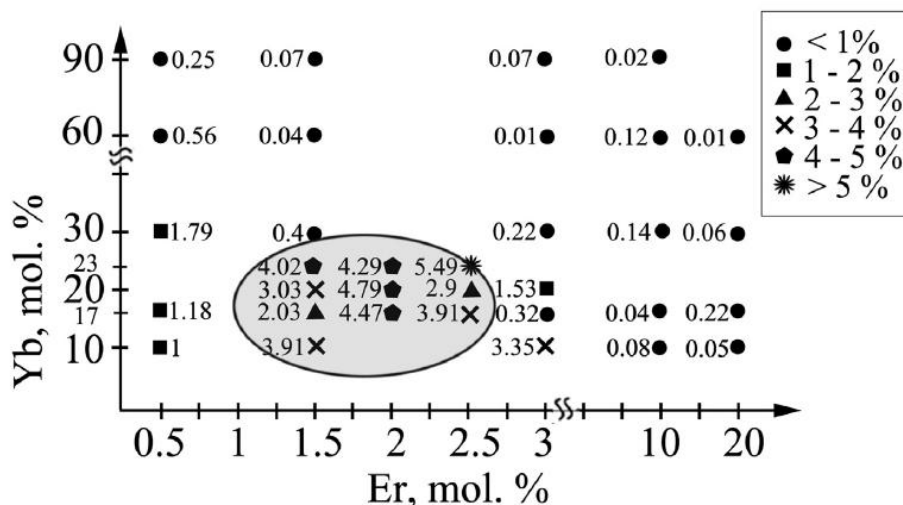


Рисунок 12 – Зависимость квантового выхода апконверсионной люминесценции частиц NaYF₄: Er, Yb от концентрации легирующих ионов [60]

В работе [65] показано, что добавление третьего легирующего элемента в структуру с донором и акцептором позволяет регулировать соотношение интенсивностей полос люминесценции за счет перераспределения энергии возбуждения между ионами. Это может происходить в случае близости энергетических уровней ионов легирующих веществ. При этом наличие энергетических уровней дополнительного иона приводит к появлению новых возможных путей передачи энергии. Например, добавление Ho³⁺ в концентрации 0,2-2,0 % в частицы NaYF₄:Yb/Tm приводит к изменениям в зеленой (²H_{11/2}/⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}) и красной (⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}) спектральных областях люминесценции. Аналогичное явление наблюдалось также в частицах NaYF₄:Yb/Er [66, 67], Lu₂O₃:Yb,Er,Tm [68], Y₂O₃:Yb/Er [64], ZrO₂:Yb/Er [69], Y₂O₃:Yb, Ho, Tm [70] и др.

Влияние оболочки

Покрытие АКЧ дополнительной оболочкой является эффективным методом управления спектром люминесценции. Для увеличения эффективности апконверсии и интенсивности АКЛ частицы покрывают оболочкой из вещества с

большой шириной запрещенной зоны, которая предотвращает выход энергии на поверхность. Созданный оболочкой энергетический барьер предотвращает безызлучательную передачу энергии в окружающую среду. Кроме того, оболочка обеспечивает пространственную изоляцию люминесцирующего ядра от окружающих лигандов и растворителей, которые могут оказывать тушащее действие [12]. Широко распространенным вариантом покрытия является создание кристаллической оболочки из нелегированного матричного материала, например $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}@\text{NaYF}_4$, причем количество оболочек может быть более одной [51, 71]. Сообщается об эффективности создания гетерогенных структур ядро/оболочка, таких как $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{NaGdF}_4$, $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}@\text{CaF}_2$, которые приводят к увеличению интенсивности АКЛ более чем в 300 раз [12].

Стратегия покрытия частиц активной оболочкой заключается во введении в кристаллическую оболочку из матричного материала донорной примеси (например, $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}, \text{Er}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}$). Ионы примеси в оболочке создают каналы передачи возбуждающего излучения от поверхности к ионам акцептора в ядре. Такая оболочка не только является энергетическим барьером, но и способствует более эффективному возбуждению люминесценции [12, 71, 72].

Существуют и другие подходы к увеличению эффективности возбуждения АКЧ. Например, использование комплексов АКЧ – металлическая плазмонная наночастица способствует перераспределению энергии возбуждающего излучения за счет плазмонных резонансов [53].

Влияние отжига

Эффективным и достаточно простым методом увеличения интенсивности АКЛ является дополнительный прогрев частиц – отжиг. При этом в результате отжига интенсивность люминесценции может увеличиться в 4000 раз [41]. Повышение эффективности апконверсии частиц может быть связано с удалением с поверхности частиц цитратных и ОН-групп, препятствующих люминесценции, а так же с термически стимулированной диффузией дефектов на поверхность частиц, т.е. уменьшением дефектности кристаллов [41, 73]. Отжиг также оказывает

влияние на кристаллическую структуру частиц, что приводит к изменению их люминесцентных свойств. Результаты исследований о влиянии отжига частиц на фазу кристалла, представленные в работах [41, 74, 75], противоречат друг другу и не дают достоверных представлений о фазовых переходах. В работе [74] описано, что отжиг гексагональных частиц, согласно результатам рентгеновской дифракции, приводит к $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации при температуре отжига выше 400°C . При этом в случае частиц, не покрытых дополнительной оболочкой, наблюдается спекание частиц с образованием крупных агрегатов. В тоже время в работах [Ошибка! акладка не определена., 75] говорится, что отжиг частиц кубической фазы при температуре до $500 - 600^\circ\text{C}$ приводит к образованию гексагональных кристаллов, в то время как отжиг при большей температуре провоцирует обратную $\beta \rightarrow \alpha$ трансформацию. При этом интенсивность люминесценции изменяется в соответствии с изменениями фазы: интенсивность люминесценции частиц кубической фазы меньше, чем гексагональной. А в работе [41] отмечают, что частицы, синтезированные в цитрате, не претерпевают фазовых трансформации даже при температуре отжига 700°C , указывая на то, что цитрат противодействует такой трансформации.

Обобщая противоречивые данные о результатах отжига частиц α – и β – фаз, можно заключить, что процессы, происходящие при отжиге, на сегодняшний день не в полной мере ясны. Однако однозначно наблюдается увеличение интенсивности АКЛ при определенной температуре отжига, которую, в силу отсутствия теоретических представлений о процессах, вероятно, необходимо подбирать экспериментально.

1.4 Изменение интенсивности и формы спектра апконверсионной люминесценции при различных условиях

Такие внешние условия, как интенсивность возбуждающего излучения, температура, оптические свойства среды оказывают влияние на люминесцентные свойства АКЧ. Существует несколько параметров, характеризующих свойства

люминесценции: интенсивность, форма полосы, спектральное положение, поляризация, время жизни. Под изменением формы полосы понимается изменение отношения интенсивностей различных полос АКЛ.

1.4.1 Влияние интенсивности возбуждающего излучения

Интенсивность АКЛ обычно имеет нелинейную зависимость от интенсивности возбуждающего света [12, 76, 77]. При рассмотрении зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения можно использовать следующее выражение:

$$I_{UC} \propto I_P^n \quad (1)$$

где I_{UC} - интенсивность АКЛ, I_P - интенсивность возбуждающего излучения, n - число возбуждающих фотонов, необходимых для получения одного кванта АКЛ. Коэффициент n определяется всей совокупностью процессов, играющих роль в формировании апконверсионной люминесценции: GSA, ESA, ETU, CR, MPR, PA. Представление зависимости (1) в двойном логарифмическом масштабе полезно при определении значения n для отдельных полос люминесценции и анализа эффективности механизмов апконверсии [78, 76, 77].

В работе [76] приведено теоретическое обоснование изменения значения n при различной интенсивности возбуждения с допущениями, что поглощение не зависит от интенсивности лазера, а нагрева образца возбуждающим излучением не происходит. В области низкой интенсивности возбуждения $n = 2$ для двухфотонных процессов, результатами которого являются красная и зеленая полосы АКЛ. При повышении интенсивности значение n уменьшается (и может быть не целым числом) по причине конкуренции процессов безызлучательной деактивации и последующего возбуждения промежуточных состояний. В пределе высокой интенсивности наблюдается насыщение, $n = 1$ для всех полос, т.е. зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения становится линейной [12]. Это происходит в результате того, что число ионов, находящихся в промежуточных метастабильных состояниях, приближается к

равновесному. Дополнительная энергия переводит ионы в более высокие энергетические состояния. При промежуточных интенсивностях имеет место сложное взаимодействие процессов переноса энергии, перекрестной релаксации, безызлучательного распада. Поскольку в этом случае существует большое количество возможных параметров подгонки, моделирование степенной зависимости интенсивности излучения при промежуточной интенсивности не проводилось. В предложенной модели учитываются основные, но не все механизмы, участвующие в формировании АКЛ: GSA, ESA, ETU. Это объясняет отклонение фактических экспериментальных значений n от прогнозируемых моделью [77]. Например, значение $n > 2$ может наблюдаться в условиях, когда слишком велика вероятность безызлучательных переходов, дезактивирующих возбужденные состояния [47].

Зависимость значения n от размера частиц

В работе [47] показано, что с увеличением размера частиц $Y_2O_3:Er^{3+}(1\%)/Yb^{3+}(4\%)$ значение n для полосы зеленой люминесценции уменьшается: $n = 2,66$ для частиц размером 13 нм, $n = 2,01$ для частиц размером 55 нм. Авторы отмечают, что при высокой концентрации Yb^{3+} и маленьком размере частиц формирование зеленой люминесценции является трехфотонным процессом, а уменьшение n до 2,66 объясняется тепловым эффектом. При этом с увеличением интенсивности возбуждения наблюдается «насыщение», уменьшение значения n . При этом вероятность безызлучательной релаксации ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ зависит от размера. По мере уменьшения размера частиц вследствие увеличения удельной поверхности возникает ряд поверхностных дефектов, что приводит к значительному увеличению безызлучательной релаксации.

Зависимость значения n от концентрации ионов Er, Yb

В случае увеличения концентрации легирующих ионов Yb^{3+} возможен процесс обратной передачи энергии от Er^{3+} к Yb^{3+} : ${}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} + {}^4F_{5/2}$. Это приводит к дальнейшему заселению уровня ${}^4F_{9/2}$ и также уменьшению gr/red . При

этом описанные процессы способствуют насыщению уровня ${}^4I_{13/2}$, что приводит к уменьшению необходимого количества возбуждающих фотонов. Т.е. значение n уменьшается от 2 до 1 с увеличением концентрации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} [61].

В работе [79] показано, что при высокой концентрации ионов Er^{3+} (2-5 ат.%) в условиях самоапконверсии, т.е. при легировании матрицы только ионами Er^{3+} , может наблюдаться $n > 2$. Для зеленых полос люминесценции значение $n = 2,9$ объясняется каскадным возбуждением (последовательными процессами GSA, ETU и MPR): ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \sim {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} \sim {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ или ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \sim {}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^2G_{9/2}$. Это возможно в том случае, если безызлучательная релаксация из ${}^4F_{5/2}$ или ${}^2G_{9/2}$ на ${}^2H_{11/2} / {}^4S_{3/2}$ доминирует над двухфотонным возбуждением ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2} \sim {}^2H_{11/2} / {}^4S_{3/2}$. Другая возможная причина такого значения n как для зеленой люминесценции, так и для красной полос люминесценции – перекрестная релаксация. Значение $n > 2$ (трехступенчатая генерация зеленой люминесценции) может объясняться безызлучательной релаксацией ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ведущей к дополнительному заселению состояния ${}^4F_{9/2}$. При высокой населенности уровня ${}^4F_{9/2}$ может происходить возбуждение электронов ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ путем передачи энергии от иона Yb^{3+} (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) [47, 64].

Лазерно-индуцированный нагрев частиц

При возбуждении АКЛ происходит лазерно-индуцированный нагрев частиц. Наиболее выражен он при высокой интенсивности лазерного возбуждения [80]. Тепловой эффект возрастает с увеличением концентрации легирующих ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в образце [81], а также зависит от среды, окружающей АКЧ. В то время, как для образцов нано/микрочастиц порошков наблюдаются значительные изменения температуры, нагревание суспензий нано/микрочастиц ничтожно мало (толуол, $< 250 \text{ Вт/см}^2$; дейтериевая вода, олеиновая кислота, диметилсульфоксид, $3,2 - 11,1 \text{ Вт/см}^2$) [82, 83]. Отсутствие значительного нагрева объясняется лучшим теплопереносом в среде растворителя по сравнению с воздухом и меньшей объемной долей АКЧ в суспензии. Локальный нагрев АКЧ в воде при лазерном возбуждении, описанный в работе [83], был объяснен поглощением

возбуждающего света молекулами воды. В ряде работ было предложено использовать лазерно-индуцированный нагрев апконверсионных наночастиц в биомедицине и для перфорации нанотверстий в металлах и органических объектах, таких как клеточные мембраны [80, 84, 85, 86]. При необходимости уменьшения эффекта лазерного нагрева рекомендуется уменьшение интенсивности возбуждающего излучения и использование импульсного возбуждения [87].

1.4.2 Влияние температуры частиц

Две близкорасположенные спектральные линии люминесценции АКЧ являются результатом переходов электронов из возбужденных состояний 1 и 2 в основное (рисунок 13). Уровни 1 и 2 называют «термически связанными», поскольку энергетический зазор ΔE между ними соизмерим с тепловой энергией kT , соответствующей температуре частиц. В этом случае нагрев частиц приводит к изменению соотношения населенностей термически связанных возбужденных уровней.

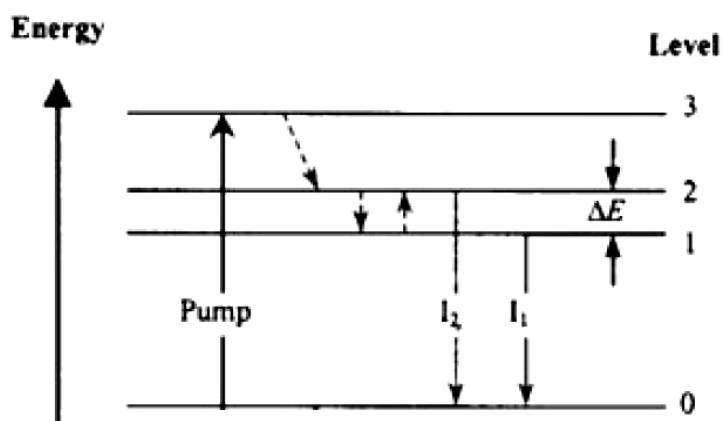


Рисунок 13 – Схема энергетических уровней иона акцептора

Отношение населенностей двух возбужденных состояний определяется принципом Больцмана в соответствии с выражением

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

где ΔE - разность энергий между возбужденными состояниями, k - постоянная Больцмана, N_i - населенность состояния i . Интенсивность люминесценции линейно связана с населенностью энергетического состояния, поэтому отношение интенсивностей полос люминесценции связано с температурой и определяется выражением

$$\frac{I_1}{I_2} = A \cdot \frac{N_1}{N_2}, \text{ где}$$

$$A = \frac{w_1 g_1 h \nu_1}{w_2 g_2 h \nu_2}. \quad (3)$$

Соответственно:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w_1 g_1 h \nu_1}{w_2 g_2 h \nu_2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

где I_i - интенсивность люминесценции, w_i - скорость спонтанного излучения с соответствующего уровня, g_i - степень вырождения уровня излучения, ν_i - частота перехода из состояния i в основное состояние. Согласно этому выражению соотношение интенсивностей полос люминесценции чувствительно к изменению температуры.

Для иона акцептора Er^{3+} термосвязанными являются уровни ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$ (рисунок 10). На рисунке 14 представлены полученные нами спектры АКЛ частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ зеленого диапазона при различных температурах. Согласно рисунку 14 а) интенсивность всех полос уменьшается вследствие температурного тушения. На рисунке 14 б) представлены спектры, нормированные на максимальную интенсивность зеленой полосы (539 нм). Видно, что отношение интенсивностей полос люминесценции, соответствующих термически связанным возбужденным уровням, чувствительно к температуре.

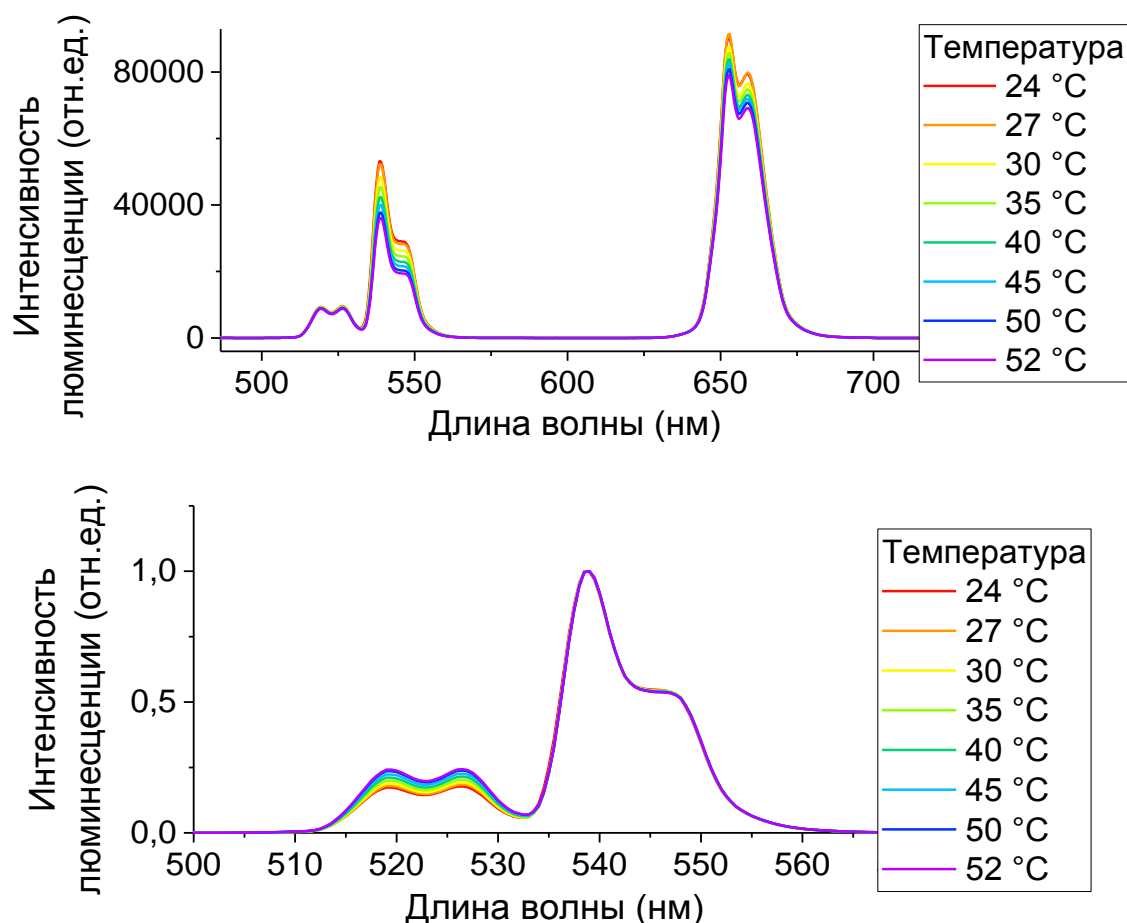


Рисунок 14 – Спектр люминесценции апконверсионных частиц NaYF₄:Er,Yb при различных температурах: а) исходный, б) нормированный на максимальную интенсивность зеленой полосы (539 нм).

На зависимости формы спектра АКЛ от температуры частиц может быть основан метод измерения их температуры, о чем более подробно пойдет речь в следующем разделе.

1.5 Возможности использования апконверсионных частиц NaYF₄:Er,Yb в качестве датчиков температуры

Как описано выше, форма спектра люминесценции АКЧ изменяется при изменении температуры частиц. Это лежит в основе метода определения температуры, для которого в англоязычной литературе применяется аббревиатура

FIR (fluorescence intensity ratio) [1]. Поскольку для иона акцептора Er^{3+} термосвязанными являются уровни ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$, FIR определяется выражением

$$FIR = \frac{I_H}{I_S} = \frac{\varphi_H N_H}{\varphi_S N_S} = \frac{w_H g_H h\nu_H}{w_S g_S h\nu_S} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

$$\Delta E = E_H - E_S$$

$$A = \frac{w_H g_H h\nu_H}{w_S g_S h\nu_S}$$

где I_H и I_S – интенсивности люминесценции полос, соответствующих энергетическим переходам ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (525 нм) и ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (543 нм), ΔE соответствует энергетическому зазору между уровнями I_H и I_S .

При проведении экспериментальных исследований могут быть получены спектры АКЛ частиц при различных температурах, а, значит, экспериментально получена зависимость $FIR(T^{-1})$. Значения A и ΔE рассчитываются путем линейной аппроксимации зависимости натурального логарифма $\ln FIR(1/T)$:

$$\ln FIR = \ln A - \frac{\Delta E}{kT} = B - C \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Такая зависимость является калибровочной прямой, позволяющей определять температуру частиц по спектру апконверсионной люминесценции, зная величины B и C для используемых частиц и условий эксперимента [88]. Отметим, что поскольку термочувствительные полосы люминесценции близко расположены, АКЧ дают маленькую ошибку определения температуры. Для примера мы сравнили широкоиспользуемые частицы ZnCdS и АКЧ $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ [89]. Получено, что совпадение зависимости, определяющей температуру биологической ткани, с калибровочной кривой значительно ближе в случае АКЧ.

Для оценки качества работы частиц в качестве термодатчиков применяют такие параметры, как чувствительность S и температурное разрешение r .

Чувствительность S показывает скорость изменения величины FIR при изменении температуры и имеет наибольшее значение в случае больших изменений FIR при небольшом изменении температуры:

$$S = \frac{dFIR}{dT} = FIR \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \left(\frac{\Delta E}{kT^2}\right) \quad (6)$$

Относительная чувствительность S' определяется выражением

$$S' = \frac{S}{FIR} = \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (7)$$

Важно отметить, что использование пары энергетических уровней с большим энергетическим зазором приводит к увеличению чувствительности, согласно выражению (6). С другой стороны, величина зазора ограничена тем, что уровни должны оставаться термически связанными [90].

Иногда оценивают так же температурное разрешение r - наименьшее изменение температуры, которое может быть зарегистрировано системой.

$$r = \frac{\sigma_T}{S} \quad (8)$$

где σ_T - стандартное отклонение нескольких измерений температуры, S - чувствительность при данной температуре.

Обычно FIR определяют как отношение **интегральных** интенсивностей полос люминесценции [91, 92, 93]. Поскольку в каждой полосе люминесценции наблюдаются локальные максимумы, возникающие из-за штарковского расщепления уровней на подуровни, могут быть также получены разные значения FIR при использовании интенсивности разных максимумов. При увеличении разрешения регистрирующего прибора может наблюдаться до восьми локальных максимумов в каждой полосе люминесценции. В работе [94] представлены результаты расчета по шести попарным соотношениям полос люминесценции и показано, что расчет может быть произведен по любой паре соотношений без изменения погрешности измерения (в среднем 0,9 °С). В работе [95] получена бóльшая точность: погрешность определения температуры путем вычисления среднеквадратического значения полученных шести значений температуры не превосходит 0,2 °С.

Чувствительность спектра АКЛ к изменению температуры зависит от различных факторов. Известно, что легирующие ионы, лиганды на поверхности частиц и оболочка влияют на чувствительность и температурное разрешение частиц как термодатчиков. Например, в работе [96] описаны результаты исследования люминесцентных свойств частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Температурное

разрешение покрытых цитратом частиц составило 2,1 °С, а покрытых EDTA – 3,4 °С. Также отмечается, что с добавлением пассивной оболочки NaYF₄ удается получить разрешение ~0,5 °С в физиологически важном диапазоне 20 – 45 °С за счет повышения эффективности апконверсии [96]. Оболочка препятствует безызлучательной релаксации возбужденных состояний ионов, близких к поверхности. Это приводит к тому, что за счет изменения w_H и w_S увеличивается величина A и чувствительность S согласно формуле (6).

В работе [97] описаны результаты исследования влияния размера и морфологии частиц NaYF₄:Er,Yb на их чувствительность к изменению температуры. Анализировали влияние удельной поверхности на температурную чувствительность, поскольку исследуемые частицы имели различные размеры (нанонити – 4,8 мкм × 160,8 нм; наностержни – 1,1 мкм × 140,5 нм; нанопластины – 48,2 нм × 62,2 нм). Наибольшая чувствительность оказалась у нанопластинок ($0,45 \cdot 10^{-3} K^{-1}$), у наностержней меньше, у нанонитей самая маленькая.

Чувствительность к температуре также может зависеть от температуры отжига частиц, поскольку отжиг влияет на состояние кристаллической решетки и, следовательно, на энергетический зазор между двумя возбужденными уровнями [98]. Наблюдается увеличение чувствительности к температуре при увеличении температуры отжига.

Обобщающие данные ряда работ приведены в таблице 3. Видно, что отличия в синтезе, морфологии, размере частиц ассоциируются с различиями в величине энергетического зазора ΔE , а также в параметрах, определяющих A . При этом чувствительность S изменяется незначительно.

Таблица 3 – Параметры частиц и их свойств

Морфология, размер, фаза	Метод синтеза	ΔE , см-1	A	$S (T) \cdot 10^{-3} K^{-1}$	Ссылка
нанонити, 4800×160 нм, β	гидротермальный	908,9	14,0	2,44	99
наностержни, 1100×140 нм, β	Сольвотермальный, Er/Yb=2/18	926,8	12,1	1,96	99
нанопластинки, 100×62 нм, β	Термического разложения	964,2	18,0	2,53	99

наночастицы, 18 нм, α	Термического разложения	709,3	5,7	2,06	91
Микрочастицы, 95-110 нм, $\alpha + \beta$	Соосаждения	725,3	8,2	2,8	96
Наночастицы, 26-30 нм, β	Термического разложения, Er/Yb=2/20	776,2	11,1	3,18	96
Наностержни, 49×23 нм, β	Термолиз, Er/Yb=3/23	654,1	6,5	2,84	100

Таким образом, можно сделать вывод, что изменение спектра АКЛ при изменении температуры частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ определяет перспективы их применения в качестве люминесцентных датчиков температуры. При всей простоте идеи определения температуры по спектру, существует значительная сложность на пути реализации датчиков температуры на основе АКЧ: нагрев частиц возбуждающим излучением [101]. В случае, когда эффект нагрева является нежелательным, его можно избежать, используя импульсное возбуждение люминесценции. С другой стороны нагрев частиц определяет возможность их применения для создания локальной гипертермии с целью подавления жизнедеятельности опухолевых клеток при одновременном контроле температуры.

Выводы по главе

Апконверсионный материал представляет собой неорганическую кристаллическую основу с внедренными ионами легирующего вещества. Согласно широкораспространенному представлению АКЛ формируется в результате действия нескольких механизмов: поглощение из основного состояния (GSA), поглощение из возбужденного состояния (ESA), передача энергии с повышением (ETU), перекрестная релаксация (CR), мультифононная релаксация (MPR), фотонная лавина (PA), механизм миграции энергии (EMU). В зависимости от состава АКЧ, в том числе от легирующих элементов, различные механизмы играют большую или меньшую роль в формировании АКЛ, оказывая влияние на

люминесцентные характеристики частиц. Одними из перспективных АКЧ являются частицы $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$, т.к. характеризуются достаточно интенсивной люминесценцией видимого диапазона при возбуждении несколькими длинами волн (1490 нм, 980 нм, 808 нм). Высокая интенсивность люминесценции определяется структурой энергетических уровней ионов донора Yb^{3+} и акцептора Er^{3+} , низкой энергией фононов решетки (т.е. минимизирует потери энергии), высокое соответствие размера ионов примеси и решетки матрицы.

Обобщены и проанализированы различные методы синтеза АКЧ: методы термического разложения и соосаждения, золь-гель метод, сольвоотермальный и, в частности, гидротермальный. Гидротермальный метод является одним из наиболее перспективных, поскольку простой в реализации, не дорогой по себестоимости, не токсичен, позволяет получить частиц с заданными параметрами при управлении условиями синтеза. Варьируя такие параметры гидротермального синтеза, как температура и время синтеза, pH среды, соотношение исходных веществ могут быть получены частицы разных морфологий от стержней до пластинок и разных размеров от 10 нм до 5 мкм.

В спектре люминесценции частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ наблюдаются две полосы зеленой люминесценции и одна красной. При этом интенсивность люминесценции и форма спектра определяются размером и морфологией синтезированных частиц, структурой кристаллической решетки, концентрацией легирующих элементов, наличием оболочки и условиями дополнительного прогрева частиц. Также на люминесцентные свойства частиц оказывают сильное влияние такие факторы, как интенсивность возбуждающего излучения, температура частиц. Это открывает большое поле для исследований частиц и перспективы их применения для различных задач в биологии и медицине, например, в качестве термодатчиков.

2 Теоретическое описание механизмов апконверсии

Теоретическое описание механизмов апконверсии может быть проведено с помощью балансных уравнений и их анализа [61, 102].

В упрощенном виде схема энергетических уровней иона Er^{3+} может быть представлена в следующем виде (рисунок 15), где введены соответствия:

уровень 1 – основное состояние $^4\text{I}_{15/2}$;

уровень 2 – возбужденное состояние $^4\text{I}_{11/2}$;

уровень 3 – возбужденное состояние $^2\text{H}_{11/2}$;

уровень 4 – возбужденное состояние $^4\text{I}_{13/2}$;

уровень 5 – возбужденное состояние $^4\text{F}_{9/2}$;

A – коэффициенты Эйнштейна соответствующих переходов;

B – вероятности заселения соответствующих уровней как вследствие процессов переноса энергии от ионов иттербия, так и вследствие прямого возбуждения иона эрбия;

P – вероятности безызлучательных переходов;

I – интенсивность возбуждающего света.

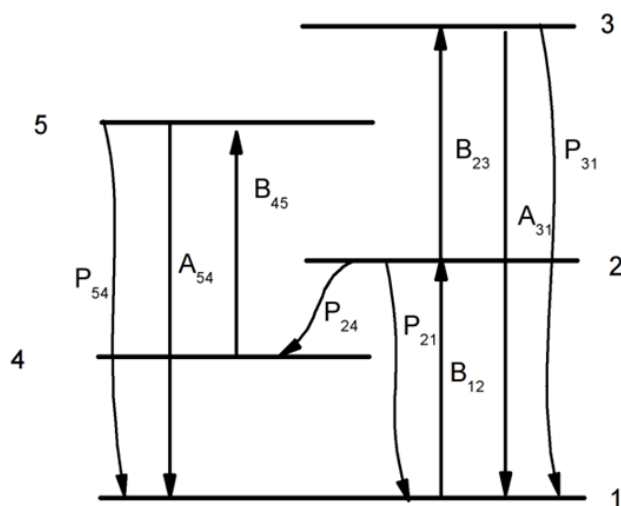


Рисунок 15 – Упрощенная схема энергетических уровней иона Er^{3+}

Система балансных уравнений (с учетом того, что в стационарном режиме люминесценции скорость изменения населенностей уровней равна нулю):

$$dN_1/dt = 0 = -N_1IB_{12} + N_2P_{21} + N_3P_{31} + N_5P_{51} + N_3A_{31} + N_5A_{51} \quad (9)$$

$$dN_2/dt = 0 = N_1IB_{12} - N_2IB_{23} - N_2P_{24} - N_2P_{21} \quad (10)$$

$$dN_3/dt = 0 = N_2IB_{23} - N_3P_{31} - N_3A_{31} \quad (11)$$

$$dN_4/dt = 0 = N_2P_{24} - N_4IB_{45} \quad (12)$$

$$dN_5/dt = 0 = N_4IB_{45} - N_5P_{51} - N_5A_{51} \quad (13)$$

Интегральная интенсивность люминесценции красного диапазона соответствует переходу с 5 уровня на 1 и определяется выражением

$$I_k = N_5A_{51} = N_4IB_{45} - N_5P_{51}.$$

Интегральная интенсивность люминесценции зеленого диапазона соответствует переходу с 3 уровня на 1 и определяется выражением

$$I_3 = N_3A_{31} = N_2IB_{23} - N_3P_{31}$$

Зависимость отношения gr/red от интенсивности возбуждения.

Из выражения (11):

$$N_3 = (N_2IB_{23})/(P_{31} + A_{31}),$$

$$I_3 = N_3A_{31} = A_{31} (N_2IB_{23})/(P_{31} + A_{31}).$$

Из выражения (13):

$$N_5 = N_4IB_{45}/(P_{51} + A_{51}),$$

$$I_k = N_5A_{51} = A_{51} N_4IB_{45}/(P_{51} + A_{51}).$$

Отношение интенсивности зеленой и красной люминесценции:

$$I_3/I_k = (A_{31}/A_{51}) * (N_2IB_{23}/N_4IB_{45}) * ((P_{51} + A_{51})/(P_{31} + A_{31})).$$

Из выражения (12):

$$N_2 = (N_4IB_{45})/P_{24}.$$

Подставляя в формулу для отношения, получаем:

$$I_3/I_k = (A_{31}/A_{51}) * (IB_{23}/P_{24}) * ((P_{51} + A_{51})/(P_{31} + A_{31})) = I^* ((A_{31}/A_{51}) * (B_{23}/P_{24}) * ((P_{51} + A_{51})/(P_{31} + A_{31}))). \quad (14)$$

Согласно выражению (14) отношение gr/red при постоянной температуре прямо пропорционально $I^*(B_{23}/P_{24})$, и, следовательно, должно линейно зависеть от интенсивности возбуждающего излучения. Это справедливо в том случае, если коэффициенты B постоянны и температура частиц не меняется, т.е. постоянны

коэффициенты P . Если же рассматривать изменение коэффициентов B вследствие преобладания тех или иных процессов возбуждения, то зависимость станет отличаться от линейной и будет зависеть от соотношения вероятностей B_{23}/P_{24} . Если мощность возбуждения постоянна, а меняется температура, то изменение данного отношения описывается выражением $(B_{23}/P_{24}) * ((P_{51} + A_{51}) / (P_{31} + A_{31}))$. Учитывая зависимость безызлучательной релаксации от числа фононов, участвующих в ней, следует ожидать, что определяющим зависимость отношения интенсивностей полос от температуры будет вероятность процесса P_{24} , т.е. с ростом температуры отношение будет уменьшаться, что и наблюдается в проведенных экспериментах.

Зависимость интенсивности зеленой люминесценции от интенсивности возбуждения.

Из уравнения (10):

$$N_2(IB_{23} + P_{24} + P_{21}) = N_1IB_{12},$$

$$N_2 = N_1IB_{12} / (IB_{23} + P_{24} + P_{21}).$$

Тогда интенсивность зеленой люминесценции:

$$I_3 = N_3A_{31} = ((A_{31}B_{23} N_1B_{12}) / (P_{31} + A_{31})) * (I^2 / (IB_{23} + P_{24} + P_{21})) \quad (15)$$

Предполагая, что возбуждается малая часть ионов эрбия (что стандартно предполагается для описания люминесценции кристаллофосфоров), получаем, что при постоянной температуре первый множитель – константа. Тогда зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждения описывается вторым множителем. При малой интенсивности возбуждения ($IB_{23} \ll (P_{24} + P_{21})$) второй множитель преобразуется в $I^2 / (P_{24} + P_{21})$. Т.е. зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения является квадратичной. При повышении мощности пренебрегать первым слагаемым в знаменателе нельзя, что приводит к отклонению зависимости от квадратичной. Если интенсивность возбуждения велика, то, пренебрегая вторым и третьим слагаемым, получаем, что второй множитель преобразуется в выражение I/B_{23} , т.е. зависимость становится линейной. Отклонения от квадратичной и линейной зависимостей обусловлены изменениями вероятностей процессов B .

При увеличении температуры частиц при постоянной интенсивности возбуждения увеличивается вероятность безызлучательных релаксаций, т.е. увеличиваются значения P_{31} , P_{24} , P_{21} в выражении интенсивности зеленой люминесценции (15). В этом случае интенсивность зеленой люминесценции уменьшается.

Выводы по главе

Показано, что на основании балансных уравнений может быть смоделировано изменение люминесцентных характеристик при различных условиях:

1. При постоянной температуре частиц с увеличением интенсивности возбуждения соотношение интенсивностей полос люминесценции gr/red увеличивается линейно. В случае нагрева частиц зависимость отклоняется от линейной, а соотношение gr/red может уменьшаться.

2. При малой интенсивности возбуждения зависимость интенсивности зеленой люминесценции от интенсивности возбуждения является квадратичной. При увеличении интенсивности возбуждения зависимость отклоняется от квадратичной и, затем, становится линейной.

3. При увеличении температуры частиц интенсивность зеленой люминесценции уменьшается из-за увеличения вероятности безызлучательных релаксаций.

3 Синтез и характеристика апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$

3.1 Методика синтеза частиц

Синтез частиц проводили гидротермальным методом. Нами был проведен ряд синтезов при различных условиях с целью получения частиц с разными размерами и морфологией. В таблице 4 выборочно приведены условия и результаты синтезов, полные данные представлены в приложении А. Методика гидротермального синтеза АКЧ $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ с цитратом натрия в качестве лиганда, ограничивающего рост кристалла, состоит из нескольких этапов. Водный раствор хлоридов редкоземельных металлов (RE) смешивали с водным раствором цитрата натрия (CitNa) при постоянном перемешивании до образования белого осадка Cit-RE. Во всех вариантах синтеза редкоземельные металлы взяты в соотношении $\text{Y}/\text{Yb}/\text{Er} = 80/17/3$. Затем добавляли водный раствор NaF или NH_4F в качестве фторирующего агента. В ряде синтезов (11-16) pH среды регулировали концентрированным раствором HCl или NaOH. После перемешивания раствор помещали в автоклав и выдерживали при повышенных температуре и давлении в течение некоторого времени. После остывания до комнатной температуры полученную смесь центрифугировали и отмывали несколько раз в дистиллированной воде, затем просушивали. Готовые частицы покрывали оболочкой SiO_2 . Для этого 80 мг синтезированных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ заливали 1 мл изопропилового спирта и обрабатывали ультразвуком. В 31 мл изопропилового спирта добавляли 7 мл дистиллированной воды, 1 мл 13 % аммиака NH_3 , 1 мл взвеси частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ в этиловом спирте и 20-120 мкл тетраэтоксисилана (ТЭОС). Количество ТЭОС определяет толщину оболочки SiO_2 . Полученную смесь оставляли при перемешивании на 2,5 часа. Затем белый осадок отделяли центрифугированием и три раза отмывали в воде, просушивали частицы при температуре 70 °C в течение 20 часов. Полученные частицы отжигали в течение 1 часа при различной температуре в диапазоне 330-450°C.

Таблица 4 – Условия синтеза и параметры ряда частиц

Синтез	Молярность раствора цитрата натрия, М	Молярное соотношение веществ			Условия синтеза		Форм-фактор (ширина/высота)	Размер частиц, нм	
		NaF	CitNa	RE	Время, ч.	Температура, °С		Ширина	Высота
1. E	0,8	14,5	9,6	1	20	200	1,8	1617±112	885±120
2. H2	0,8	14,5	9,6	1	2	200	1,5	3075±402	2009±270
3. H3	0,8	14,5	9,6	1	3	200	1,7	3734±422	2190±277
4. KL160	2,98	18,6	36,8	1	2	160	1	440±36	445±42
5. KL180	2,98	18,6	36,8	1	2	180	1	449±33	451±43
6. KL200	2,98	18,6	36,8	1	2	200	1,1	459±37	428±38
7. M3	2,98	8	28,8	1	2	200	1,5	262±21	174±20
8. M2	2,98	4	28,8	1	2	200	>1,2	206±12	<170
9. M23	2,98	4	28,8	1	20	200	0,9	263±20	295±37
10. T	2,98	14,5	28,8	1	2,5	180	0,8	293±33	360±40
11. X8	2,98, pH=8	14,5	28,6	1	2,5	180	0,8	310±30	375±25
12. X10	2,98, pH=10	14,5	28,6	1	2,5	180	0,8	310±19	385±25
13. X3	2,98, pH=3	14,5	28,6	1	2,5	180	0,7	315±25	460±40
14. Z3	2,98, pH=3	NH ₄ F, 14,5	28,6	1	2,5	180	0,1	480±50	4450±400
15. X8	2,98, pH=8	NH ₄ F, 14,5	28,6	1	2,5	180	0,9	295±23	340±20
16. Z10	2,98, pH=10	NH ₄ F, 14,5	28,6	1	2,5	180	1	270±14	280±7

В процессе синтеза частиц с различными параметрами (часть которых представлена нами в статье [103]) была разработана методика синтеза АКЧ, позволяющая получить частицы размером от 200 нм с относительным стандартным отклонением размеров частиц одного синтеза 9% с низкой дефектностью поверхности (синтезы 4 – 13 в таблице 4). Это достигается при доведении раствора цитрата натрия до состояния насыщенного раствора, т.е. при увеличении молярности раствора. При этом частицы имеют высокую интенсивность люминесценции, как будет показано в 4 главе на примере синтезов KL160 и T. Новизна этого метода синтеза подтверждается патентом РФ [104].

Важно обратить внимание, что поскольку растворимость цитрата натрия зависит от температуры, максимальная молярность раствора также зависит от температуры (при комнатной температуре 2,89 М).

Избыточное количество цитрата натрия обуславливает наличие большого количества ионов цитрата, которые адсорбируются на грани растущих кристаллов, оказывая ограничивающее воздействие. Поэтому избыток цитрата натрия позволяет синтезировать частицы меньшего размера. Количество избыточного цитрата натрия определяется общей площадью поверхности частиц и размером иона цитрата. Наибольшее описанное в литературе количество цитратных групп относительно ионов редкоземельных металлов использовано при синтезе равно 8 ($\text{CitNa}/\text{RE} = 8/1$) [105]. При таком количестве цитратных групп поверхность растущих кристаллов полностью ими «укрыта» и дальнейшее увеличение концентрации и количества цитрата натрия не должно оказывать какого-либо действия. Однако, проведенные нами синтезы апконверсионных частиц демонстрируют эффект от добавления большого количества концентрированного раствора цитрата натрия, а именно уменьшение размера частиц, уменьшение возможного времени синтеза частиц при сохранении низкодефектной поверхности кристаллов. Это может объясняться тем, что ионы цитрата соединяются с поверхностью растущего кристалла не тремя имеющимися свободными связями, а только одной. В этом случае при концентрации $\text{CitNa}/\text{RE} = 8/1$ не происходит полное укрывание поверхности частиц, а дальнейшее увеличение количества цитрата натрия влияет на размер частиц. Значение pH при синтезах с фторидом натрия (синтезы 11-13) не оказало значимого влияния на форму и размер частиц.

Реакционную смесь в автоклаве выдерживали при температуре в диапазоне 160 – 200 °С. Температуры ниже 160 °С недостаточно для формирования люминесцирующих кристаллов гексагональной фазы. Повышение температуры более 200 °С приводит к излишней затрате энергии с одной стороны и к стремительному росту кристаллов с другой. В результате стремительного роста образуются кристаллы с высокодефектной поверхностью, что приводит к дополнительному тушению люминесценции.

Время синтеза в наших экспериментах составляло 2 – 20 часов. При этом формируются кристаллы с поверхностью без значительных дефектов, что положительно влияет на интенсивность люминесценции, т.к. дефекты поверхности оказывают тушащее действие на люминесценцию.

3.2 Характеризация частиц

Структуру кристаллической решетки частиц устанавливали с помощью прибора для рентгеноструктурного фазового анализа ARLX'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) и программы Jana2006. Результаты рентгенофазового анализа частиц синтеза E до и после прогрева представлены на рисунке 16. Дифрактограммы образцов соответствуют гексагональной β -фазе частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$. Из построенных графиков Уильямсона – Холла для образцов 11-16 следует, что размер области когерентного рассеяния в кристаллах значительно меньше их геометрических размеров (таблица 5). Это может быть вызвано дефектами кристаллов и их поликристаллическостью. Пики дифрактограммы отожженных частиц имеют меньшие полуширины и большие интенсивности, чем пики дифрактограммы не отожженных частиц. Это свидетельствует об увеличении степени кристалличности частиц в процессе отжига (размер кристаллитов увеличился в 2-4 раза). Так же обнаруживаются слабые рефлексии кубической α -фазы, что свидетельствует о $\beta \rightarrow \alpha$ трансформации, происходящей при отжиге. Полное превращение гексагональной структуры в кубическую при отжиге блокируется цитратными группами, расположенными на поверхности частиц.

Размеры, форму и химический состав частиц определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии при использовании микроскопа MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия). Изображения синтезированных частиц представлены на рисунке 17 и в приложении Б.

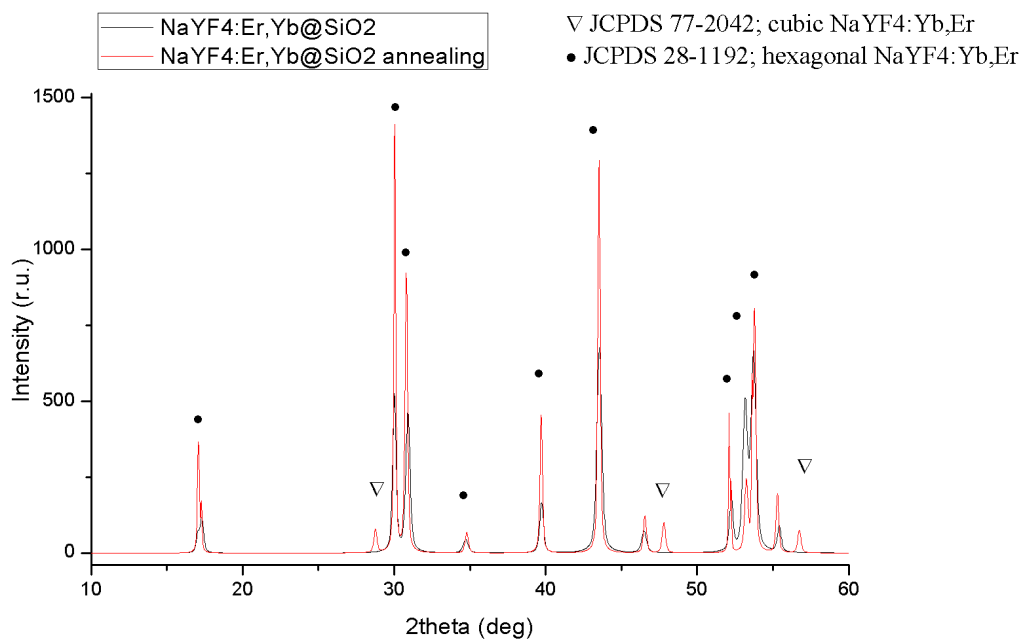


Рисунок 16 – Дифрактограммы частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$

Таблица 5 – Размеры частиц и областей когерентного рассеяния

Образец	Ширина, нм	Высота, нм	Область когерентного рассеяния, нм
11. X8	310±30	375±25	154
12. X10	310±19	385±25	256
13. X3	315±25	460±40	170
14. Z3	480±50	4450±400	>1000
15. X8	295±23	340±20	36
16. Z10	270±14	280±7	45

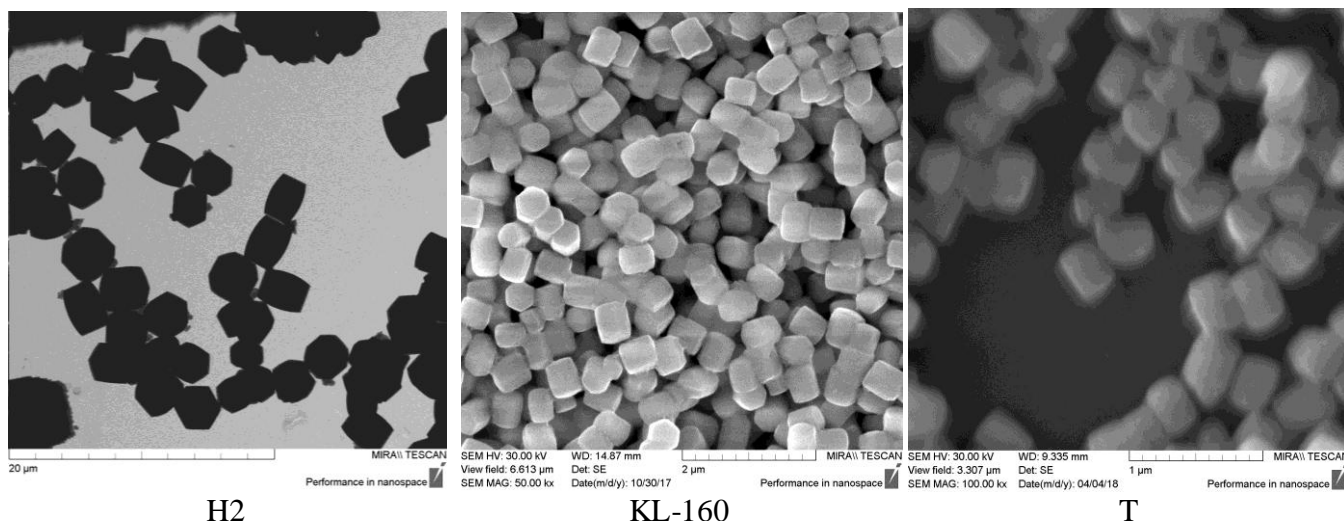


Рисунок 17 – Изображения синтезированных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$

Нормализованные спектры комбинационного рассеяния света неотожженных образцов показаны на рисунке 18 а. Спектры комбинационного рассеяния соответствуют β -фазе кристаллов NaYF_4 [106, 107]. В области $\nu = 225\text{-}450\text{ см}^{-1}$ расположены фоновые полосы нанокристаллов NaYF_4 . Средневзвешенное значение фоновых мод объемного чистого монокристалла NaYF_4 составляет 360 см^{-1} , в то время как для нанокристаллов, легированных Yb и Er, - 304 см^{-1} [106, 108]. Положение пиков, то есть частота фоновых колебаний, может изменяться из-за связывания цитрата с поверхностью; однако для исследуемых образцов положения пиков одинаковы и не изменяются при отжиге (рисунок 18 б). Спектры комбинационного рассеяния света образца Z3 являются наиболее интенсивными. Это объясняется меньшей дефектностью частиц и лучшей кристалличностью [109].

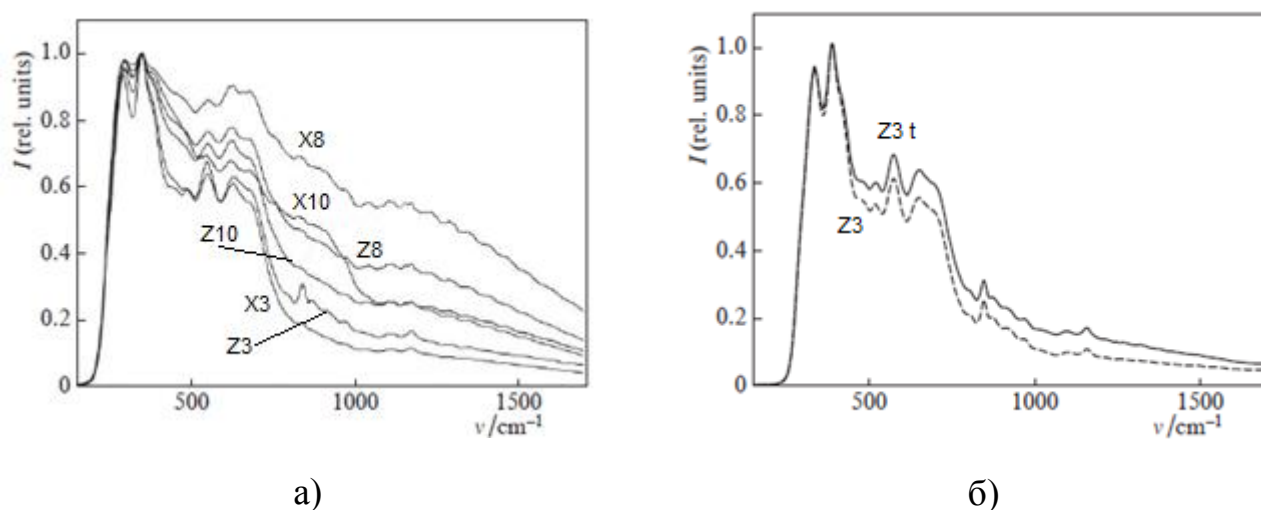


Рисунок 18 – Спектры комбинационного рассеяния частиц $\text{NaYF}_4\text{:Er,Yb}$

В диапазоне $\nu = 800 - 1200\text{ см}^{-1}$ спектры частиц, синтезированных при $\text{pH} = 3$, содержат шесть полос различной интенсивности. Природа этих полос объясняется по-разному. В частности, предполагается, что колебательные полосы при $\nu > 500\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями цитрата [108]. По мнению авторов работы [108], на присутствие цитрата на поверхности частицы указывают сильные полосы неплоских деформационных колебаний COOH в области $786 - 908\text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний C-O в области $998 - 1112\text{ см}^{-1}$. Но в нашем случае отсутствие

ряда полос, связанных с цитратными группами, и тот факт, что наблюдаемые полосы не исчезают для частиц, отожженных при высоких температурах, когда цитратные группы должны быть удалены с поверхности, позволяют усомниться в этом утверждении.

В работе [110] природа этих полос анализируется, с одной стороны, путем сравнения их со спектрами комбинационного рассеяния света других типов кристаллов и, с другой стороны, путем расчета колебательных характеристик кристаллической матрицы NaYF_4 . Сделан вывод, что наличие полос в диапазоне $750 - 1500 \text{ см}^{-1}$ не может быть объяснено собственными колебаниями решетки кристалла NaYF_4 или наличием кристаллической фазы типа Y_2O_3 , YOF или $\text{Y}(\text{OH})_3$. Авторы объясняют такую форму спектра наличием гидролизованных поверхностных областей сложного состава, например $\text{Re} - \text{X} - \text{OH}$, где $\text{X} = \text{O}, \text{F}$. Однако, это не может объяснить увеличение интенсивности АКЛ одновременно с увеличением интенсивностей этих полос (о чем сообщается в работе [111]), поскольку в случае наночастиц эти гидроксильные группы, связанные с поверхностью, способствуют передаче энергии возбуждения в окружающую среду, т.е. гасят люминесценцию. Тем не менее, в нашем случае частиц субмикронного размера можно ожидать, что из-за более высокого значения отношения объема частиц к площади поверхности влияние гидроксильных групп, расположенных на поверхности, должно быть небольшим.

Все синтезированные частицы достаточно интенсивно люминесцируют после отжига. Частицы, синтезированные при использовании в качестве источника фтора раствор фторида аммония, обладают интенсивностью люминесценции на 2-3 порядка больше, чем другие. Однако их размеры и форма (микроиглы) определяют их вероятную токсичность для биологических объектов.

Синтезированные частицы имеют различные размеры (150 - 4450 нм) и морфологию (от шестигранных пластинок и столбцов до игл). Управление условиями синтеза позволило регулировать параметры частиц, т.е. синтезировать частицы с заданными параметрами. При этом показано, что оптимальным является синтез при молярном соотношении CitNa/RE больше 20/1. Варьирование размеров

в этом случае осуществляется изменением отношения концентраций NaF/CitNa: с уменьшением отношения размер частиц также уменьшается. Дополнительно размер синтезированных частиц можно в некоторых пределах увеличивать увеличением времени синтеза.

Выводы по главе

Показано, что варьируя условия синтеза (температуру 160 – 200 °С, время 2 - 20 часов, соотношение исходных компонентов и pH среды 3 - 10) можно синтезировать частицы различного размера 150 - 4450 нм и морфологии от шестигранных пластин и призм до игл. Предложена методика синтеза АКЧ, позволяющая получить частицы размером 200-500 нм с низкой дефектностью поверхности и высокой интенсивностью люминесценции за счет доведения раствора цитрата натрия до состояния насыщенного раствора. При этом увеличение времени синтеза приводит к увеличению размеров частиц. Частицы с максимальной интенсивностью люминесценции синтезированы при pH=3 с использованием фторида аммония, однако, размер и морфология (микроиглы) накладывают ограничения на возможность их применения для биологических и медицинских задач.

4 Экспериментальное исследование люминесцентных свойств апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$

Для регистрации спектра апконверсионной люминесценции синтезированных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ использовали установку, схема которой представлена на рисунке 19. Образцы фиксировали на термостабилизируемом столике с помощью термопасты для создания теплового контакта. Термостабилизируемый столик с элементом Пельтье оснащен регулятором температуры (Perkin Elmer PTP 1, США) и позволяет поддерживать температуру в широком диапазоне температур с точностью $0,1^\circ\text{C}$. Апконверсионную люминесценцию частиц возбуждали излучением лазера STLE-M-980-W010 (980 нм) с волоконным выходом. Люминесценцию частиц регистрировали при помощи люминесцентного спектрофлуориметра с волоконным вводом QE6500 FL (Ocean Optics, США). Формирование пучка лазерного излучения и сбор люминесценции проводили коллиматорами 74-VIS (Ocean Optics, США). Лазерное излучение, рассеянное образцом, подавляли фильтром СЗС-23.

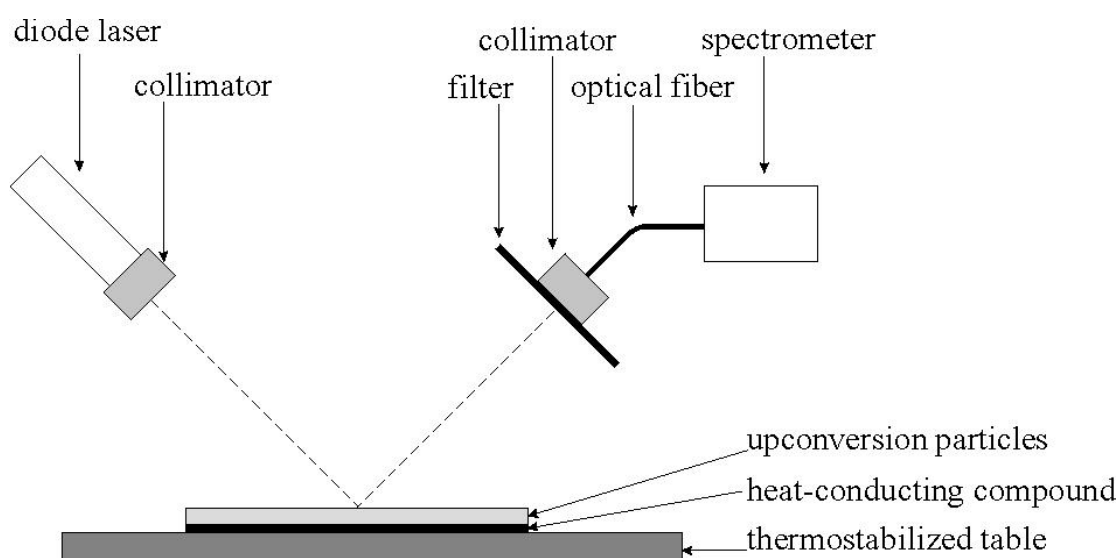


Рисунок 19 – Схема экспериментальной установки для регистрации спектра апконверсионной люминесценции частиц

Интенсивность возбуждающего излучения составляла $0,7 - 9,4 \text{ Вт/см}^2$ в зависимости от серии экспериментальных исследований. Регистрацию спектров

осуществляли при различной температуре в диапазоне 22 – 55 °С. В качестве образцов использовали плотно упакованные частицы в виде порошка или пленка на основе ацетата целлюлозы толщиной 12 мкм, содержащей частицы.

Исследование люминесцентных свойств частиц состояло в анализе изменения интенсивности полос люминесценции, изменения формы спектра и установлением связи с процессами возбуждения АКЛ. Так как увеличение интенсивности полосы люминесценции происходит из-за увеличения заселенности соответствующего энергетического уровня, интересны механизмы этих изменений при различных условиях, которые будут обсуждаться в следующих разделах. Изменения формы спектра АКЛ могут быть определены по изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции.

4.1 Влияние интенсивности возбуждающего излучения на интенсивность и форму спектра люминесценции

Нами было проведено исследование влияния интенсивности возбуждающего излучения на интенсивность и форму спектра люминесценции [87]. В качестве образцов использовали пленки на основе ацетата целлюлозы, содержащие частицы синтезов KL160 и H2 (частицы KL160 имеют размер порядка 440 нм и форм-фактор 1, частицы H2 – размер порядка 2-3 мкм, форм-фактор 1,5; частицы обоих синтезов имеют форму шестигранных призм). Регистрацию спектров АКЛ проводили при интенсивности возбуждающего излучения в диапазоне 0,7 - 9,4 Вт/см² и **стабилизированной температуре частиц 35°С.**

На рисунке 20 представлены спектры АКЛ пленок с частицами при интенсивности возбуждающего излучения в диапазоне 0,7 - 9,4 Вт/см². Увеличение интенсивности возбуждающего излучения закономерно ведет к увеличению интенсивности полос люминесценции за счет увеличения заселенности соответствующих энергетических уровней. Были рассчитаны интегральные интенсивности для трех полос люминесценции, обозначенные здесь и далее gr1 (505 - 532,5 нм), gr2 (532,5 - 575 нм), red (625 - 700 нм).

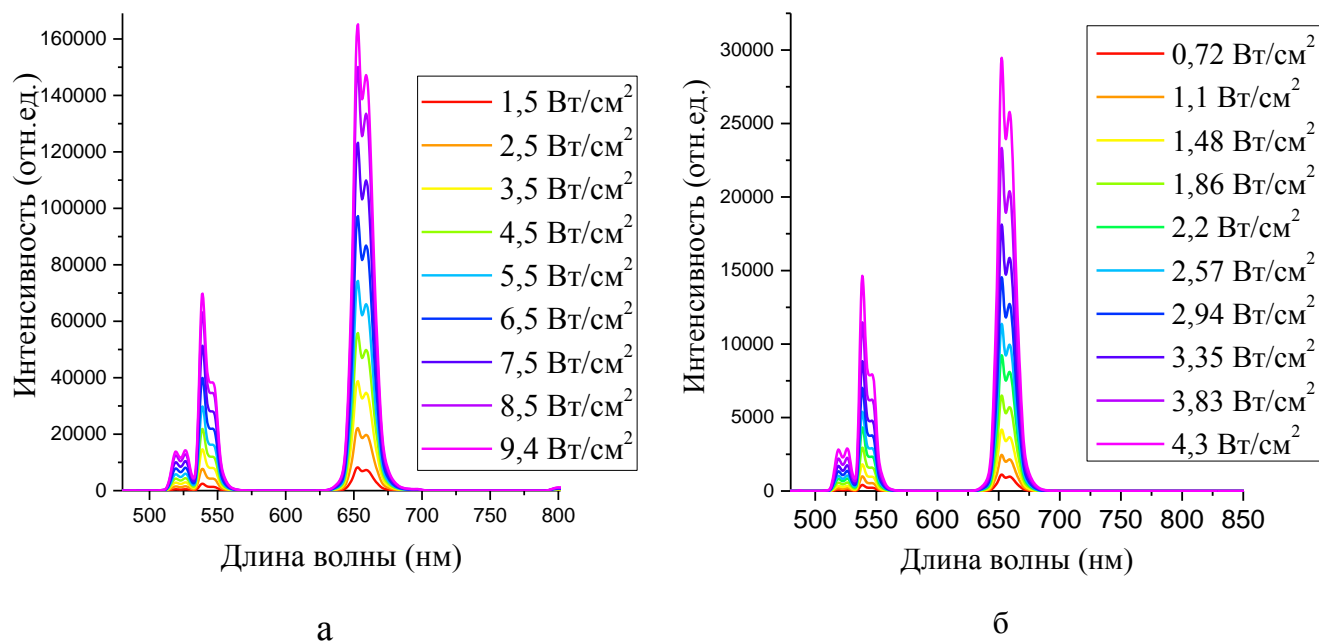


Рисунок 20 – Спектры люминесценции частиц синтезов KL160 (а) и H2 (б) в пленках при различной интенсивности возбуждающего излучения

На рисунке 21 а) представлена зависимость отношения интегральной интенсивности полос зеленой люминесценции к интегральной интенсивности полосы красной люминесценции (здесь и далее обозначено gr/red) от интенсивности возбуждения. Полученное отношение gr/red для крупных частиц H2 во всем исследуемом диапазоне интенсивностей возбуждения больше, чем для частиц KL160. Это согласуется с описанными ранее теоретическими представлениями. Поскольку частицы KL160 меньше, чем H2, то их удельная поверхность больше. Влияние поверхностных дефектов проявляется в увеличении вероятности безызлучательных релаксаций, что приводит к увеличению интенсивности красной полосы люминесценции относительно зеленой.

Увеличение интенсивности возбуждающего излучения приводит к увеличению отношения gr/red . При этом изменение значения gr/red носит нелинейный характер в исследуемом диапазоне интенсивностей возбуждения для обоих образцов. В области низкой интенсивности возбуждения незначительное ее увеличение приводит к значительному увеличению эффективности апконверсии

зеленой люминесценции. Постепенно увеличение эффективности апконверсионной люминесценции замедляется, gr/red при этом стремится к значению насыщения. Такой характер изменения отношения gr/red наблюдается для обоих образцов.

На рисунке 21 б) приведено изменение значения gr/red , нормированное к значению gr/red при интенсивности возбуждения $2,5 \text{ Вт/см}^2$. Эти данные позволяют проанализировать скорость изменения отношения gr/red . Видно, что изменения gr/red значительнее в мелких частицах KL160, а крупные частицы H2 менее чувствительны к изменению интенсивности возбуждения (при увеличении интенсивности возбуждения с $2,5 \text{ Вт/см}^2$ до $4,5 \text{ Вт/см}^2$ у частиц H2 значение gr/red увеличилось на 5%, а у частиц KL160 – на 10%).

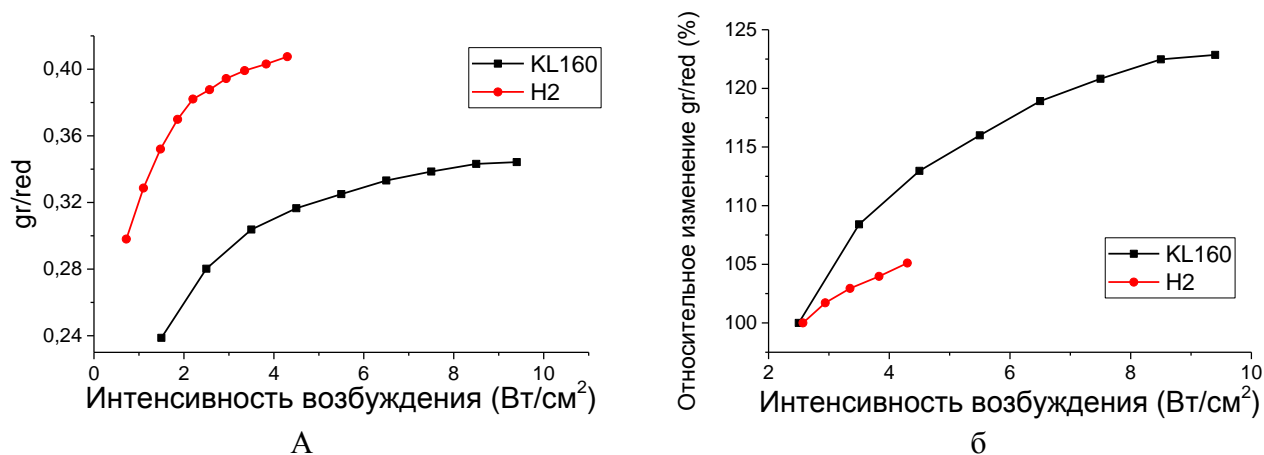


Рисунок 21 – а) Зависимости отношения gr/red от интенсивности возбуждающего излучения для частиц синтезов KL160и H2 в условиях стабилизации температуры;

б) и изменение значения gr/red , нормированное на значение gr/red при интенсивности возбуждения $2,5 \text{ Вт/см}^2$

Исходя из рассмотренной системы балансных уравнений (глава 2), отношение интенсивностей люминесценции полос должно линейно зависеть от интенсивности возбуждающего излучения при условии постоянства температуры и вероятностей переходов. Отклонение от линейности может объясняться или локальным нагревом частиц лазерным излучением вследствие недостаточного отвода тепла, или включением дополнительных механизмов возбуждения. Так как

частицы отличаются только размером, различие в механизмах возбуждения маловероятно. Следует сделать вывод о слабом локальном нагреве частиц, причем крупные частицы при равной интенсивности возбуждения нагреваются слабее мелких. Нагрев приводит к изменению вероятности безызлучательной релаксации возбуждения, в первую очередь, для перехода ${}^4I_{11/2} - {}^4I_{13/2}$. Это соответствует переходу 2-4 в схеме уровней, использованной для вывода системы балансных уравнений. Соответственно уравнениям, увеличение вероятности безызлучательного перехода между этими уровнями приводит к уменьшению отношения интенсивностей полос, что и наблюдается в эксперименте.

На рисунке 22 представлены полученные нами зависимости интегральной интенсивности полос люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения. При изображении зависимости в двойном логарифмическом масштабе они были аппроксимированы прямыми вида $LnI = n \cdot LnPD + b$. Данные для частиц KL160 были аппроксимированы отдельно в области низкой ($< 2 \text{ Вт/см}^2$) и высокой ($> 2 \text{ Вт/см}^2$) интенсивности возбуждения. Данные для частиц H2 аппроксимированы одной прямой в исследованном диапазоне. Угол наклона аппроксимирующих прямых соответствует значению n – количеству фотонов, необходимых для возбуждения люминесценции. Значения n для каждой полосы люминесценции приведены в таблице 6.

В области низкой интенсивности возбуждения значение n близко к 2. С увеличением интенсивности возбуждения значение n для частиц KL160 уменьшилось, что соответствует теоретическому представлению и другим экспериментальным данным [76, 112]. Значение $n > 2$ для частиц H2 может являться результатом влияния перекрестных релаксаций [79], которые не учитываются при описании процесса апконверсии как двухфотонного процесса [76].

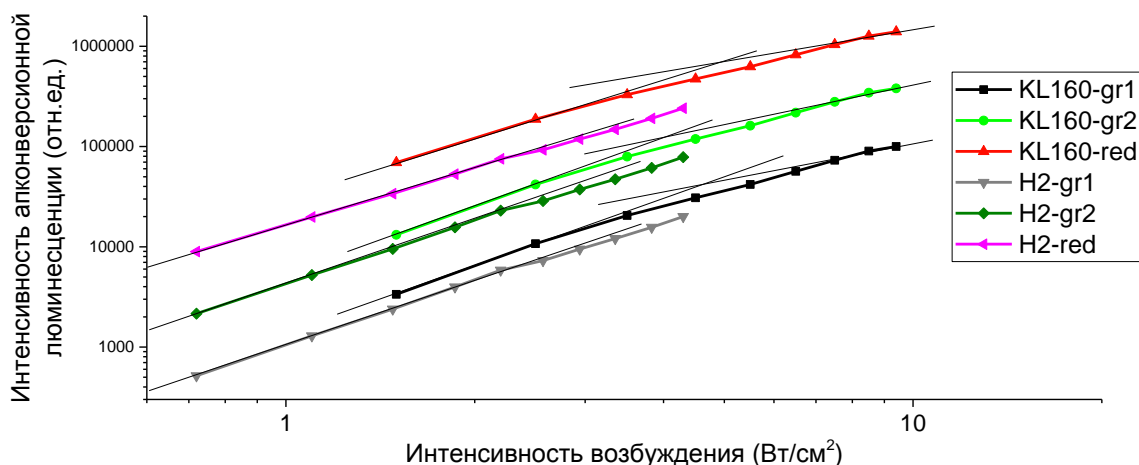


Рисунок 22 – Зависимости интегральной интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждающего излучения

Таблица 6 – Значения n , определенные путем линейной аппроксимации зависимостей интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения при стабилизации температуры частиц

Полоса люминесценции	KL160 (низкая интенсивность возбуждения)	KL160 (высокая интенсивность возбуждения)	H2 (низкая интенсивность возбуждения)
Gr1	$2,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,94 \pm 0,04$
Gr2	$2,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$1,93 \pm 0,04$
Red	$1,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	$1,80 \pm 0,03$

Для образца KL160 n уменьшается при переходе из области низкой интенсивности возбуждения к высокой. Для образца H2 данных для определения n в области высокой интенсивности возбуждения недостаточно. Однако, по рисунку 22 видно, что при значении интенсивности возбуждения 2 Вт/см^2 аппроксимирующая функция отклоняется от экспериментальной зависимости, т.е. n , так же, как и для образца KL160, уменьшается при увеличении интенсивности возбуждения. Это происходит по причине изменений механизма возбуждения, которые приводят к преобразованию зависимости интенсивности излучения от интенсивности возбуждения в линейную. Такой эффект «насыщения» является следствием закона сохранения энергии и объясняется тем, что при высокой интенсивности возбуждения увеличивается вероятность перехода электрона на

более высокий уровень, а вероятность релаксации в основное состояние – уменьшается [76].

На практике зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения может быть искажена не только в результате изменения механизма возбуждения при большой интенсивности, но и вследствие лазерно-индуцированного нагрева АКЧ. Степень нагрева зависит как от интенсивности возбуждения, так и от теплопередачи в окружающую среду. Анализ влияния этих факторов проведен нами на следующих объектах: частицы KL160 в составе тонкой пленки из ацетата целлюлозы толщиной 12 мкм и частицы KL160 в виде порошка. Регистрация спектров АКЛ проводилась при различной интенсивности возбуждения в диапазоне 2,5 – 9,5 Вт/см² **без стабилизации температуры.**

При изменении интенсивности возбуждающего излучения в отсутствие внешней стабилизации температуры мы наблюдали нагревающее действие ИК излучения лазера, что согласуется с данными [113]. Это приводит к изменению спектральных характеристик частиц в условиях, более приближенных к реальному эксперименту. По данным тепловизора температура частиц в виде порошка и в составе пленки увеличивалась линейно с увеличением интенсивности возбуждающего излучения. Температура частиц в пленке возросла от 22,0 °С до 23,8 °С, в то время как температура частиц в виде порошка возросла от 22,0 °С до 54,7 °С. Поскольку теплоемкость и теплопроводность материала пленки больше, чем воздуха, частицы в пленке нагрелись слабо. Значительный нагрев частиц в виде порошка лазером приводит к изменению люминесцентных характеристик.

Зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения при изображении в двойном логарифмическом масштабе были аппроксимированы двумя прямыми в областях низкой и высокой интенсивности возбуждения с получением значений угловых коэффициентов n . В таблице 7 приведены полученные значения n , характеризующие эффективность возбуждения апконверсионной люминесценции.

Для частиц в составе пленки при низкой интенсивности возбуждения полосы gr1 и gr2 имеют значение углового коэффициента близкое к 2, что соответствует двухфотонному процессу. С увеличением интенсивности возбуждающего излучения наблюдается уменьшение угла наклона, что соответствует переходу к пределу высокой интенсивности в рамках теоретических представлений [114]. Очевидно, что даже без термостабилизации изменение температуры частиц в пленке настолько мало, что температурное тушение люминесценции и температурно-стимулированные изменения процессов возбуждения отсутствуют. Для частиц в виде порошка значения в области низкой интенсивности возбуждения меньше 2, а в области высокой интенсивности зависимость для полосы люминесценции gr2 имеет наклон менее 1. Такие отклонения в величине наклона указывают на искажение зависимости за счет лазерно-индуцированного нагрева микрочастиц: уменьшение интенсивности люминесценции вследствие безызлучательных процессов преобладает над ростом интенсивности вследствие повышения интенсивности возбуждения.

Таблица 7 – Значения n , определенные путем линейной аппроксимации зависимостей интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения без стабилизации температуры частиц

Полоса люминесценции	Пленка		Порошок	
	Низкая интенсивность возбуждения	Высокая интенсивность возбуждения	Низкая интенсивность возбуждения	Высокая интенсивность возбуждения
Gr1	2,1±0,1	1,4±0,2	1,8±0,1	1,19±0,04
Gr2	2,1±0,1	1,4±0,2	1,4±0,1	0,74±0,04
Red	1,8±0,1	1,3±0,2	1,6±0,1	1,10±0,03

На рисунке 23 а представлены зависимости отношения интенсивностей полос зеленой люминесценции gr1/gr2 от интенсивности возбуждения. Отношение gr1/gr2 для частиц в виде порошка при одинаковой начальной температуре больше, чем для частиц в составе пленки. Это объясняется следующим образом. После излучения из места испускания люминесценция $I_{\text{люм}}$ проходит некоторый путь

внутри образца и ослабляется, а затем регистрируется спектрометром, т.е. регистрируемая люминесценция $I_{\text{рег}}$ определяется выражением

$$I_{\text{рег}}(\lambda) = k_{\text{осл}}(\lambda) \cdot I_{\text{люм}}(\lambda) \quad (16)$$

где $k_{\text{осл}}$ – спектральный коэффициент ослабления, который зависит от образца, а именно от поглощения и рассеяния. Таким образом, различие значений $gr1/gr2$ между частицами в порошке и в составе пленки при начальном значении интенсивности возбуждения показывает разницу в ослаблении испускаемой люминесценции в слое образца.

При увеличении интенсивности возбуждения отношение $gr1/gr2$ для пленки изменилось в пределах 5 % (уменьшение отношения $gr1/gr2$ определяется погрешностью), а для порошка увеличилось на 81 % от начального значения соотношения при 2,5 Вт/см². Поскольку соотношение интенсивностей полос зеленой люминесценции связано с температурой частиц, сильное изменение значения $gr1/gr2$ для частиц в порошке объясняется их значительным нагревом возбуждающим излучением. Слабое изменение температуры частиц в составе пленки отражается в незначительном изменении величины $gr1/gr2$.

На рисунке 23 б представлены зависимости отношения gr/red от интенсивности возбуждения. Отношение gr/red для частиц в виде порошка меньше, чем для частиц в составе пленки. Это так же, как и для отношения $gr1/gr2$, является результатом ослабления люминесценции в слое образца, а именно результатом большего рассеяния люминесценции на частицах в порошке (причем излучение зеленого диапазона рассеивается сильнее, чем красного). Значение gr/red для пленки увеличилось на 21 % от значения соотношения при 2,5 Вт/см², так же как и в условиях стабилизации температуры (рисунок 21). Значение gr/red для порошка уменьшилось на 19 % от значения соотношения при 2,5 Вт/см². Причиной уменьшения отношения gr/red является лазерно-индуцированный нагрев частиц. Нагревательный эффект обусловлен тем, что фотоны возбуждающего излучения лишь частично участвуют в преобразовании энергии в видимую область, другая часть преобразуется в тепло за счет релаксационных процессов. При этом

увеличивается вероятность мультифононной безызлучательной релаксации, в результате чего наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции.

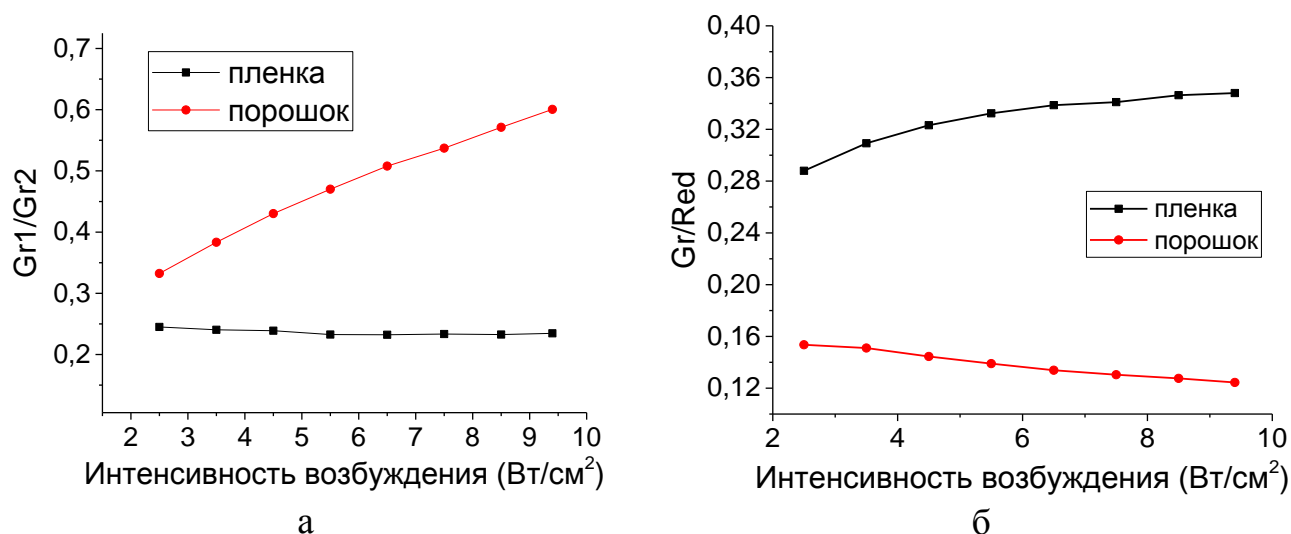


Рисунок 23 – Зависимости отношения $gr1/gr2$ (а) и gr/red (б) от интенсивности возбуждающего излучения для частиц KL160 в виде порошка и в составе пленок при нагреве возбуждающим излучением

В условиях отсутствия внешней стабилизации температуры изменение отношения gr/red определяется противодействующими факторами: увеличение интенсивности возбуждения способствует увеличению интенсивности полос люминесценции, а нагрев оказывает неравномерное тушащее воздействие на зеленые и красную люминесценцию. Это может приводить к немонотонной зависимости отношения gr/red от интенсивности возбуждения. Например, при низкой интенсивности возбуждения частиц E400 в виде порошка без стабилизации температуры были получены данные, приведенные на рисунке 24 а). Увеличение интенсивности возбуждения сопровождалось лазерно-индуцированным нагревом, детектируемым тепловизором (рисунок 24 б). В результате при низкой плотности мощности отношение gr/red увеличивается (как и в условиях стабилизации температуры, рисунок 21), а при превышении интенсивности возбуждения 1 $Вт/см^2$ отношение gr/red начало уменьшаться.

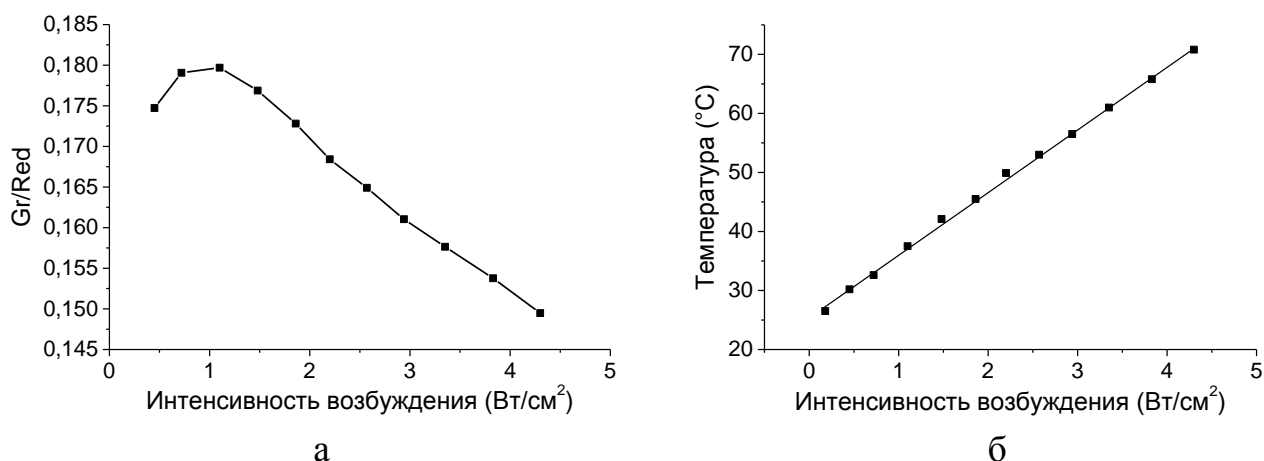


Рисунок 24 – а) Зависимость значения gr/red от интенсивности возбуждающего излучения для частиц E400 в виде порошка, б) зависимость температуры частиц E400 в виде порошка от интенсивности возбуждающего излучения [115]

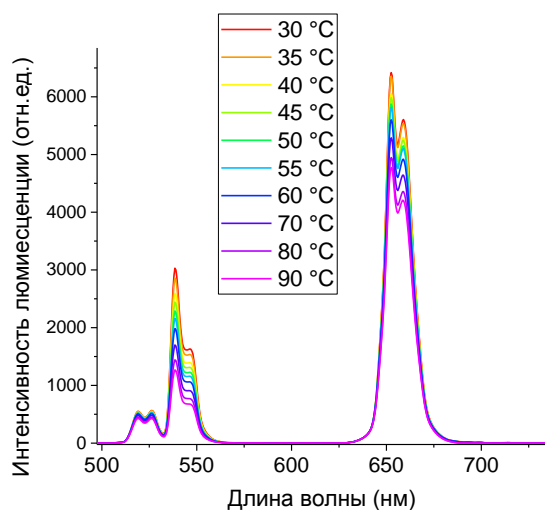
Полученные нами результаты указывают на то, что лазерно-индуцированный нагрев частиц возбуждающим излучением оказывает значительное влияние на спектральные характеристики АКЧ. Это может приводить, например, к искажению данных о температуре биологического объекта при использовании АКЧ в качестве термодатчика. Важно на этапе характеристики частиц и минимизировать эффект лазерно-индуцированного нагрева. Предложенная нами методика регистрации спектра люминесценции стабилизированных по температуре АКЧ отвечает этому требованию благодаря использованию (1) тонких полимерных пленок, в которые погружены частицы, обладающих достаточной теплопроводностью; (2) эффективному тепловому контакту пленки с термостабилизированным столом; и (3) относительно низкой интенсивности возбуждения [87].

4.2 Влияние температуры частиц на интенсивность и форму спектра люминесценции

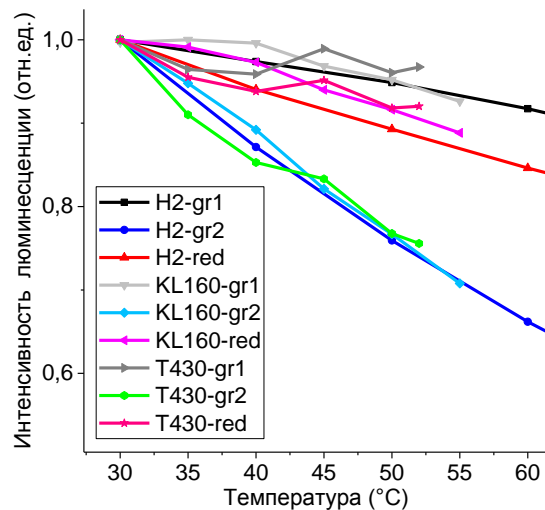
При исследовании влияния температуры частиц на интенсивность и форму спектра люминесценции в качестве образцов использовали пленки на основе

ацетата целлюлозы, содержащие частицы синтезов KL160 и H2, а также частицы T430 в виде порошка (частицы KL160 имеют размер около 440 нм и форм-фактор 1; частицы H2 – размер около 2 – 3 мкм, форм-фактор 1,5; частицы T430 – размер около 290 – 360 нм, форм-фактор 0,8; частицы всех синтезов имеют форму шестигранных призм). Регистрацию спектров АКЛ проводили в диапазоне температур 30 – 90 °С при интенсивности возбуждающего излучения в диапазоне 0,7 - 9,4 Вт/см².

На рисунке 25 а представлены спектры АКЛ частиц H2 при различной температуре при интенсивности возбуждающего излучения 4,5 Вт/см². При увеличении температуры наблюдается уменьшение интенсивности всех полос люминесценции. Наблюдается наиболее сильное изменение интенсивности полосы люминесценции gr2 при изменении температуры – она наиболее чувствительна к температуре (рисунок 25 б). В данном случае при температурном тушении возбужденных уровней происходит еще и температурное перераспределение энергии между двумя термосвязанными уровнями. В результате электронов на нижнем из них уровне становится меньше, а интенсивность люминесценции уменьшается значительно.



а



б

Рисунок 25 – а) Спектр апконверсионной люминесценции частиц при различной температуре; б) зависимость нормированной интегральной интенсивности АКЛ от температуры

На рисунке 26 приведены зависимости отношения gr/red от температуры. Отношение полос люминесценции gr/red уменьшается с увеличением температуры для частиц независимо от их размера и образца (в виде пленки или порошка). Относительные изменения значения gr/red близки для разных образцов. При нагреве частиц от 30 °С до 50 °С оно уменьшилось на 15 %, 11 % и 12 % для частиц H2, KL160 и T430, соответственно.

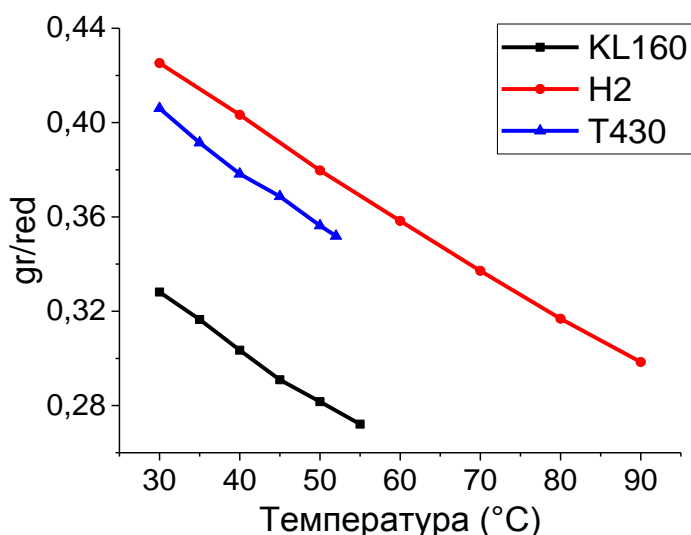


Рисунок 26 – Зависимость отношения gr/red от температуры

На рисунке 27 приведены зависимости отношения $gr1/gr2$ от температуры и зависимости логарифма этого отношения от обратной температуры. В исследуемом диапазоне температур зависимости $\ln \frac{gr1}{gr2} \left(\frac{1}{T} \right)$ аппроксимируются прямыми в соответствии с выражением 5. Параметры аппроксимирующих прямых приведены в таблице 8.

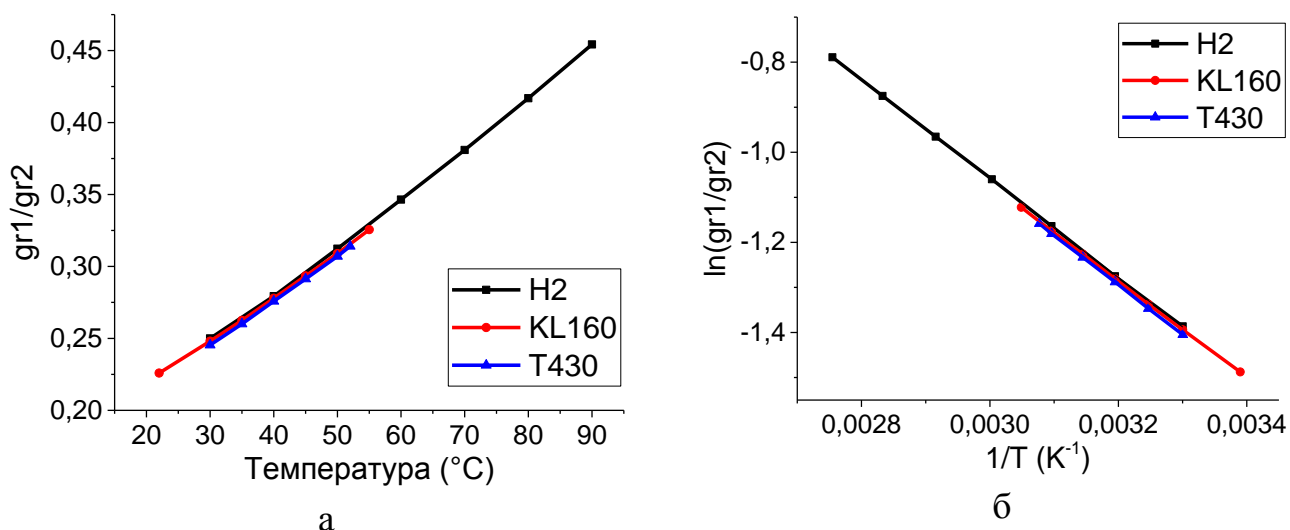


Рисунок 27 – а) Зависимость отношения $gr1/gr2$ от температуры; б) зависимости логарифма отношения $gr1/gr2$ от обратной температуры

Таблица 8 – Параметры прямых, аппроксимирующих зависимости логарифма отношения интенсивностей полос зеленой люминесценции от обратной температуры

Образец	$\ln A$	$\Delta E/k$
H2	$2,24 \pm 0,01$	$1098,2 \pm 3,5$
KL160	$2,15 \pm 0,01$	$1072,3 \pm 4,5$
T430	$2,23 \pm 0,01$	$1102,4 \pm 4,5$

В приложении В представлены зависимости интегральной интенсивности полос люминесценции от интенсивности возбуждения при различных температурах. Полученные нами зависимости были аппроксимированы линейными функциями. На рисунке 28 приведены зависимости полученного угла наклона n аппроксимирующих прямых от температуры частиц для образцов KL160 и H2 в области низкой интенсивности возбуждения. В качестве примера в таблице 9 приведены некоторые значения. Согласно рисунку 28 с увеличением температуры частиц значение n увеличивается. Значения n для частиц KL160 больше, чем для H2, что определяется разницей в их размере. Для частиц с меньшим размером за счет большей удельной поверхности больше вероятность безызлучательных релаксаций, приводящих к увеличению n . При этом значения

для KL160 увеличиваются сильнее, что видно по углам наклона (приведены на графике рядом с соответствующими прямыми). Для зеленых полос люминесценции значение n изменяется сильнее, чем для красной, потому что уровни $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$ подвержены температурному тушению – увеличивается вероятность безызлучательной релаксации с этих уровней.

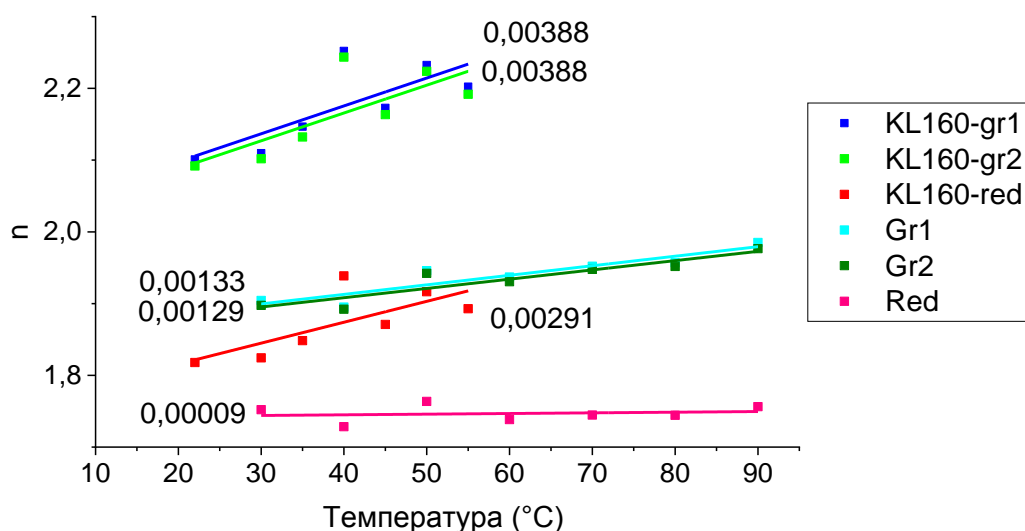


Рисунок 28 – Зависимость числа n от температуры частиц

Таблица 9 – Значения n для частиц H2, KL160 и T430, определенные путем линейной аппроксимации зависимостей интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения

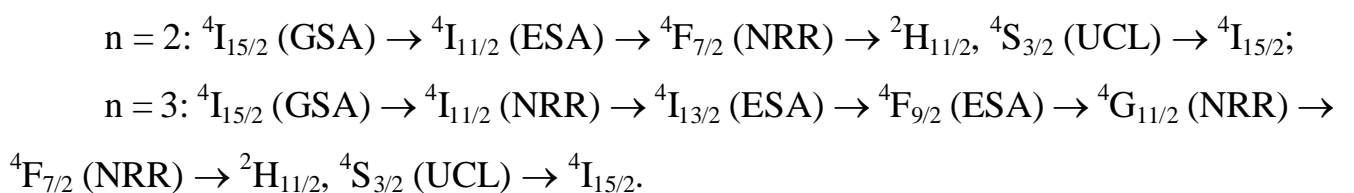
Образец и температура	Gr1		Gr2		Red	
	Низкая инт. возб.	Высокая инт. возб.	Низкая инт. возб.	Высокая инт. возб.	Низкая инт. возб.	Высокая инт. возб.
H2 30 °C	1,90±0,03		1,90±0,03		1,75±0,02	
H2 40 °C	1,9±0,3		1,89±0,03		1,73±0,02	
H2 50 °C	1,95±0,03		1,94±0,03		1,76±0,02	
KL160 22 °C	2,10±0,02	1,2±0,1	2,09±0,02	1,2±0,1	1,82±0,01	1,2±0,1
KL160 30 °C	2,11±0,04	1,2±0,1	2,10±0,04	1,2±0,1	1,82±0,03	1,2±0,1
KL160 35 °C	2,1±0,1	1,4±0,2	2,1±0,1	1,4±0,2	1,85±0,08	1,3±0,2
KL160 40 °C	2,25±0,05	1,42±0,09	2,24±0,04	1,39±0,09	1,94±0,03	1,32±0,08
KL160 45 °C	2,17±0,01	1,4±0,1	2,16±0,01	1,4±0,1	1,87±0,01	1,32±0,09
KL160 50 °C	2,23±0,01	1,4±0,1	2,22±0,05	1,4±0,1	1,92±0,01	1,31±0,09
KL160 55 °C	2,20±0,09	1,5±0,2	2,19±0,09	1,4±0,2	1,89±0,07	1,3±0,1
T430 20 °C	2,0±0,1	1,3±0,1	2,0±0,1	1,3±0,1	1,7±0,1	1,1±0,1
T430 30 °C	2,07±0,08	1,47±0,07	2,07±0,09	1,46±0,07	1,78±0,07	1,28±0,05

T430 35 °C	2,12±0,07	1,51±0,02	2,10±0,07	1,50±0,02	1,82±0,06	1,32±0,01
T430 40 °C	2,11±0,07	1,53±0,04	2,09±0,07	1,53±0,04	1,81±0,06	1,33±0,03
T430 45 °C	2,1±0,1	1,53±0,02	2,1±0,1	1,52±0,02	1,8±0,1	1,33±0,01
T430 50 °C	2,11±0,08	1,51±0,06	2,10±0,08	1,50±0,06	1,81±0,08	1,31±0,05
T430 52 °C	2,1±0,1	1,56±0,05	2,0±0,1	1,55±0,06	1,78±0,09	1,36±0,04

Для образцов KL160 и T430 зависимости интегральной интенсивности полос люминесценции от интенсивности возбуждения были аппроксимированы линейной функцией в области низкой и высокой интенсивности возбуждения. Полученные значения приведены в таблице 9.

Для частиц KL160 отмечается более сильное изменение значения n при интенсивности возбуждения в области высокой интенсивности - до 16 % (при увеличении температуры с 30 °C до 50 °C), в то время как в области низкой интенсивности - до 6 %. Для частиц T430 изменение при любой интенсивности возбуждения составляет 2 – 3 %.

Значение $n > 2$, как описано в разделе 1.4.1, объясняется увеличением вероятности безызлучательной релаксации ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$, ведущей к дополнительному заселению состояния ${}^4F_{9/2}$ и необходимости трех фотонов для возбуждения АКЛ зеленого диапазона излучения. Другими словами, фотоны люминесценции зеленой полосы могут генерироваться двух-и трехступенчатыми механизмами, представляющими собой соответствующую серию переходов:



Согласно полученным данным при увеличении температуры частиц механизм генерации апконверсионной люминесценции изменяется, а именно увеличивается вероятность трехступенчатого процесса при уменьшении вероятности двухступенчатого [116].

4.3 Влияние температуры отжига частиц на формирование люминесценции

В качестве объектов исследования использованы частицы (синтез G), отожженные при различной температуре в диапазоне 200 °C – 550 °C в виде порошка без стабилизации температуры. Регистрировали спектр АКЛ при различной интенсивности возбуждения в диапазоне 1 – 4,5 Вт/см², соответствующей диапазону слабого возбуждения.

Отожженные частицы люминесцируют значительно интенсивнее неотожженных [73]. Зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения излучения аппроксимированы линейными функциями в областях низкой и высокой интенсивности и получены углы их наклона n . На рисунке 29 представлены зависимости значения n для частиц, отожженных при разной температуре.

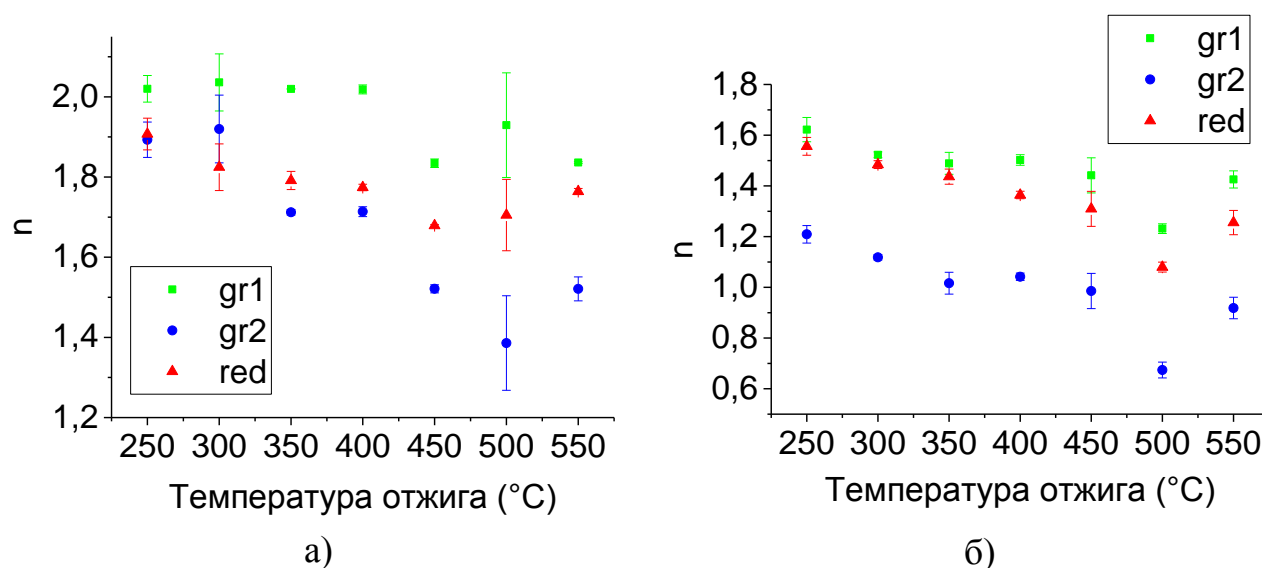


Рисунок 29 – Зависимость числа n от температуры отжига частиц при: а) низкой интенсивности возбуждения, б) высокой интенсивности возбуждения

Нами получено, что с увеличением температуры отжига значение n , характеризующее совокупность механизмов возбуждения апконверсионной люминесценции, уменьшается. При отжиге происходит уменьшение дефектности решетки, что приводит к уменьшению тушения люминесценции. Поскольку

дефекты решетки являются каналами безызлучательных релаксаций, их удаление при отжиге приводит к уменьшению вероятности безызлучательных релаксаций и уменьшению n . Также происходит удаление ОН-групп и цитратных групп с поверхности частиц, которые тоже тушат люминесценцию при наличии.

Выводы по главе

Проанализировано влияние интенсивности возбуждения на интенсивность и форму спектра люминесценции и сделаны выводы:

1. Зависимость отношения интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции от интенсивности возбуждения отклоняется от линейной даже в условиях термостабилизации, ожидаемой исходя из балансных уравнений. Если допустить слабый локальный нагрев, полученная зависимость соответствует теоретическому описанию уравнениями.

2. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения переходит из квадратичной к линейной с увеличением интенсивности возбуждения, что описано во второй главе на основе балансных уравнений.

В результате исследований частиц в виде порошка и в составе пленки без внешней стабилизации температуры получено, что лазерно-индуцированный нагрев частиц значительно влияет на форму спектра. Отношение интенсивностей полос зеленой люминесценции увеличивается, что объясняется термосвязанностью соответствующих энергетических уровней; отношение интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции уменьшается. Предложена методика характеристики люминесцентных свойств частиц и получения калибровочных зависимостей.

Выявлено, что при изменении температуры частиц меняется механизм формирования зеленой люминесценции, а именно увеличивается вероятность трехступенчатого механизма.

5 Перспективы применения апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ в качестве термодатчиков

Зависимость вида $\ln FIR(1/T)$ (выражение (5)) с параметрами B и C представляет собой калибровочную зависимость [117, 118]. Параметры B и C называют калибровочными коэффициентами. Калибровочная зависимость позволяет определять температуру частиц по спектру апконверсионной люминесценции по формуле

$$T = \frac{C}{B - \ln FIR} \quad (17)$$

Однако, в условиях реального эксперимента, интенсивность регистрируемой люминесценции дополнительно зависит от условий регистрации – пространственного распределения люминесценции, геометрии эксперимента, телесного угла сбора люминесценции, процессов поглощения и рассеяния люминесценции в образце. В результате спектры претерпевают некоторые искажения и значения параметров B и C могут отличаться от теоретических. Задача определения калибровочных коэффициентов становится нетривиальной.

В разделе 1.4.2 обсуждался вопрос искажения формы спектра АКЛ в следствие лазерно-индуцированного нагрева. Даже в условиях термостабилизации этот эффект может оказывать влияние на спектр частиц ввиду различной теплопередачи, например, в пленке с частицами и в порошке частиц. На рисунке 30 представлены полученные нами калибровочные зависимости при различной интенсивности возбуждения. Для частиц в составе пленки калибровочная зависимость нечувствительна к изменению интенсивности возбуждения, кривые практически совпадают. Калибровочная зависимость для частиц в порошке искажена, вероятно, неконтролируемым нагревом частиц. Отклонение калибровочной кривой неизбежно ведет в дальнейшем к погрешности определения температуры. Согласно проведенным нами расчетам, погрешность измерения интенсивности люминесценции в 1% дает погрешность определения температуры в 0,6%. Погрешность в 1% при определении наклона зависимости $\ln FIR(1/T)$, т.е. коэффициента C , дает погрешность в 3 °С при определении температуры.

Изменение параметра B на 1% приводит к ошибке в 2 °С. Коэффициент B зависит от условий эксперимента, например, от соответствия зарегистрированной люминесценции и люминесценции частиц, о чем более подробно речь пойдет в разделе 5.3.

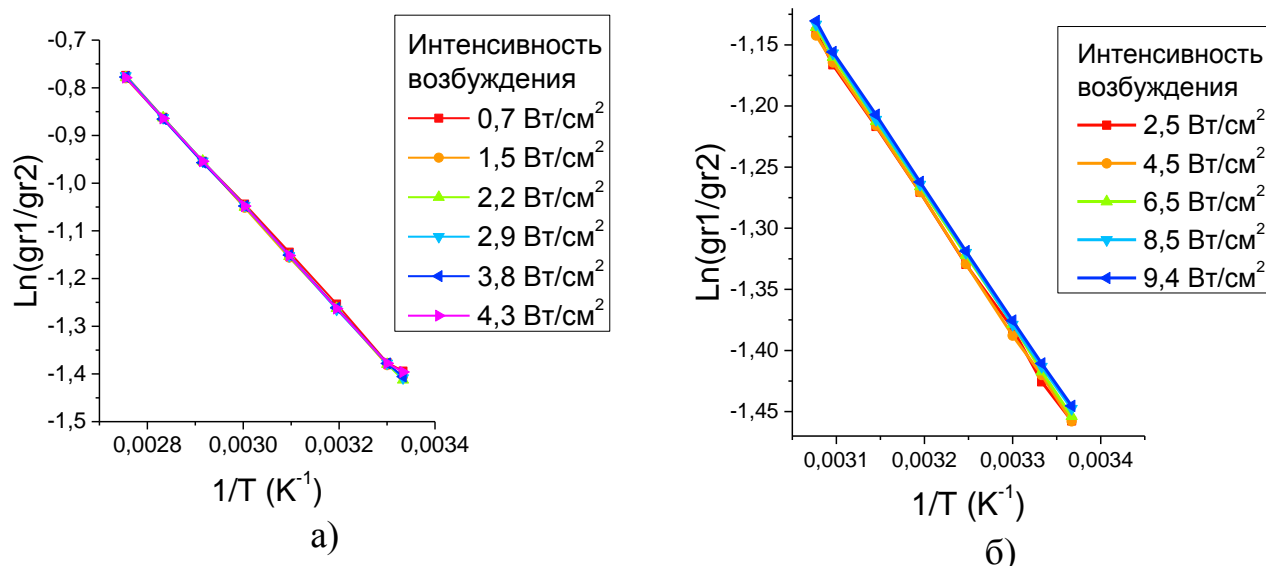


Рисунок 30 – Калибровочные зависимости при различной интенсивности возбуждения для частиц: а) в составе пленки, б) в виде порошка

Очевидна необходимость высокого контроля процесса получения калибровочной зависимости для обеспечения точности определения температуры частиц. Можно рекомендовать методику стабилизации температуры частиц, описанную нами в разделе 4.2 и статье [87], для получения калибровочных зависимостей вида $\ln FIR(1/T)$. Следует отметить, что от одного синтеза к другому неизбежны незначительные изменения характеристик частиц (наличие дефектов, распределение по размерам и концентрация внедренных примесей). Это приводит к изменению разности энергий между возбужденными уровнями примеси и, таким образом, изменяет наклон калибровочной кривой. Поэтому каждая партия синтезированных АКЧ, предназначенных для термометрии, нуждается в собственной калибровке.

5.1 Определение температуры апконверсионных частиц

При исследовании АКЧ в качестве термодатчиков использовались частицы T430. Регистрация спектров осуществлялась спектрометром QE6500 FL (Ocean Optics, США) с разрешением 0,81 нм при изменении их температуры в диапазоне 24 - 52 °С. На рисунке 31 представлены спектры люминесценции АКЧ NaYF₄:Er, Yb в диапазоне 510 - 570 нм. Для определенности максимумы в спектрах люминесценции обозначены по порядку: G1 – 519 нм, G2 – 526 нм, G3 – 538 нм, G4 – 546 нм.

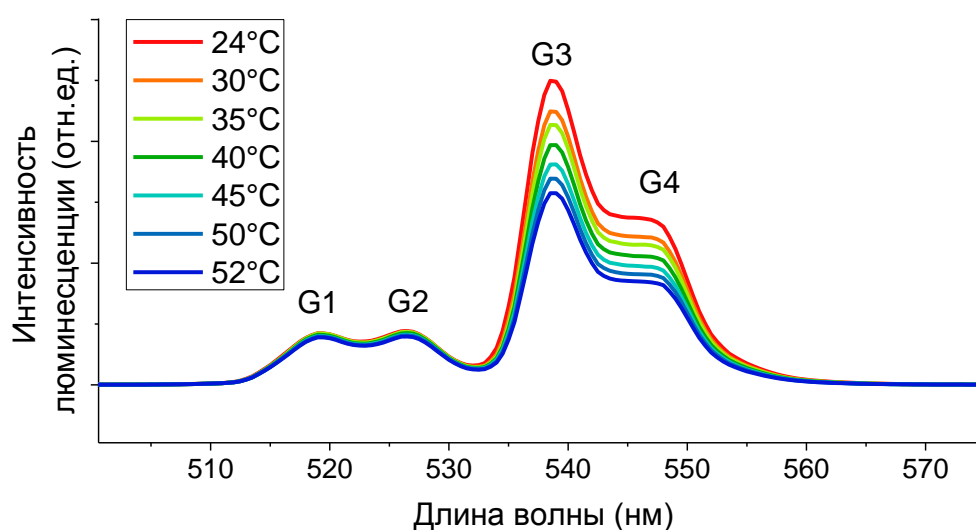


Рисунок 31 – Спектры апконверсионной люминесценции частиц при разной температуре

Как сказано ранее, традиционно для построения калибровочной зависимости используют интегральные значения интенсивностей полос люминесценции. Нами проведена калибровка на основе отдельных полос люминесценции.

На рисунке 32 представлены экспериментальные значения $\ln FIR$ в зависимости от обратной температуры и аппроксимирующие их калибровочные прямые. Значения $\ln FIR$ рассчитаны традиционным методом на основе интегральных интенсивностей двойных полос люминесценции (зависимость $\ln FIR(1/T)$ обозначена G12/G34), а также на основе интегральных интенсивностей одиночных полос люминесценции (зависимости $\ln FIR(1/T)$ обозначены G1/G3, G1/G4, G2/G3, G2/G4). Полученные параметры калибровочных

кривых (значения B , C , A и ΔE), а так же данные из литературы приведены в таблице 10.

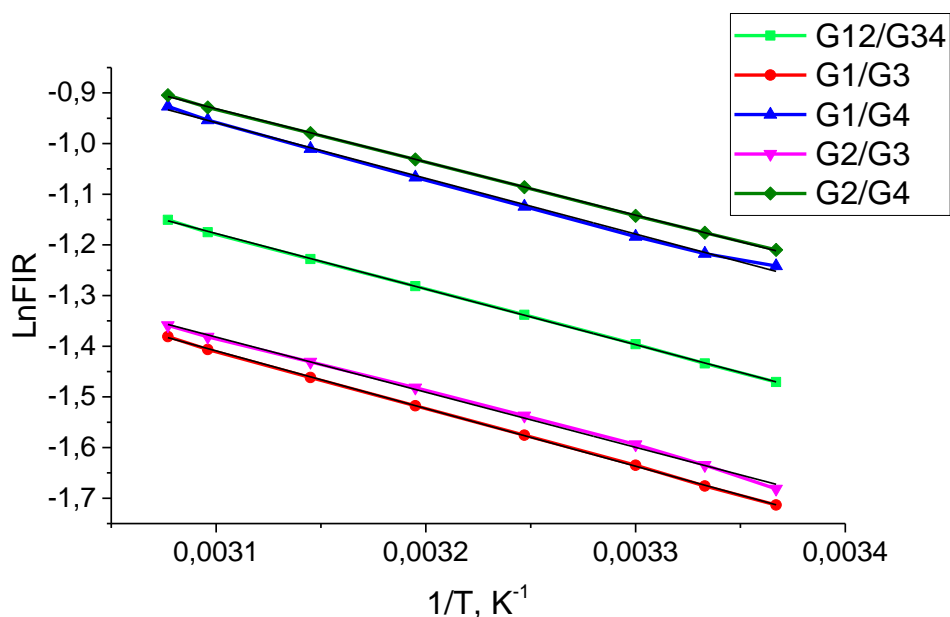


Рисунок 32 – Зависимость логарифма отношения полос зеленой люминесценции от обратной температуры

Таблица 10 – Параметры аппроксимирующих функций

$A = \frac{w_H g_H h\nu_H}{w_S g_S h\nu_S}$	$B = \ln A$	$C = \frac{\Delta E}{k}$	$\Delta E, \text{ см}^{-1}$	Ссылка
16,82	2,82	1243,5	862,76	I_S/I_H , [94]
12,44	2,52	1198,67	831,66	I_{523}/I_{542} , [94]
20,80	3,03	1186,89	823,48	I_{523}/I_{548} , [94]
27,38	3,31	1255,62	871,17	I_{523}/I_{552} , [94]
10,86	2,38	1169,74	811,58	I_{531}/I_{542} , [94]
19,66	2,98	1182,26	820,27	I_{531}/I_{548} , [94]
26,81	3,29	1261,72	875,4	I_{531}/I_{552} , [94]
8,06	2,09	1082,1	752	I_S/I_H , [119]
6,02	1,79	1015,94	701	I_S/I_H , [83]
		1034,78	714	I_S/I_H , [117]
9,2	2,22	1096,5	756,6	I_S/I_H , эта работа
8,33	2,12	1137,8	785,1	I_{G1}/I_{G3} , эта работа
11,59	2,45	1099,7	758,8	I_{G1}/I_{G4} , эта работа
7,32	1,99	1087,8	750,6	I_{G2}/I_{G3} , эта работа
10,18	2,32	1049,7	724,3	I_{G2}/I_{G4} , эта работа

Величина ΔE зависит как от кристаллической структуры, так и от наличия дефектов в частицах. Наличие дефектов зависит от размера частиц. Для частиц, покрытых оболочкой, поверхностный слой оказывает более сильное влияние на величину ΔE , чем размер частиц. Величина ΔE колеблется примерно от 519 до 970 см^{-1} для $\text{NaYF}_4: \text{Er}/\text{Yb}$ с различными размерами, морфологией и структурой [114, 120, 121]. Полученные нами значения попадают в этот диапазон.

С учетом полученных значений B , C и исходных спектров люминесценции частиц нами была рассчитана температура частиц по формуле (17). На основании четырех полученных значений температуры $T_{G1/G3}$, $T_{G1/G4}$, $T_{G2/G3}$, $T_{G2/G4}$ может быть рассчитано среднее квадратичное значение $T_{\text{кв}}$, как предложено в работе [95]:

$$T_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n T_i^2}{n}} \quad (18)$$

где T_i - рассчитанные значения температуры, $n = 4$ - количество рассчитанных значений температуры.

Таблица 11 – Значения температуры, рассчитанные по отдельным полосам люминесценции

Установленная температура, °C	Рассчитанная температура, °C			
	$T_{G1/G3}$	$T_{G1/G4}$	$T_{G2/G3}$	$T_{G2/G4}$
24	23,98033	24,84515	23,26726	24,14253
27	26,90756	26,83305	27,09159	27,0196
30	30,18886	29,6016	30,51587	29,91066
35	35,05866	34,62124	35,39439	34,94675
40	39,98126	39,65429	40,30853	39,97654
45	44,84452	44,7677	44,96746	44,89072
50	49,8319	50,04179	49,62765	49,83913
52	52,18586	52,62873	51,80779	52,25621

В таблице 12 приведены рассчитанные значения температуры и абсолютной погрешности вычисления температуры по интегральным значениям полос G12, G34 и среднего квадратичного значения температуры, определенные по формуле

$$\Delta T = T_{\text{установленное}} - T_{\text{рассчитанное}} \quad (19)$$

Поскольку эти вычисления проводились по тем же данным, что и калибровка, полученные значения погрешности отражают именно погрешность калибровки.

Отмечается один порядок погрешности для всех способов определения температуры.

Таблица 12– Интегральное, среднее квадратичное значения температуры и погрешности вычисления

Установленная температура, °С	$t^{\circ}_{\text{инт}}, ^{\circ}\text{С}$	$\Delta t^{\circ}_{\text{инт}}, ^{\circ}\text{С}$	$t^{\circ}_{\text{КВ}}, ^{\circ}\text{С}$	$\Delta t^{\circ}_{\text{КВ}}, ^{\circ}\text{С}$
24	23,99	0,01	24,07	-0,07
27	26,96	0,04	26,96	0,04
30	30,11	-0,11	30,06	-0,06
35	35,04	-0,04	35,01	-0,01
40	40,01	-0,01	39,98	0,02
45	44,87	0,13	44,87	0,13
50	49,82	0,18	49,84	0,16
52	52,18	-0,18	52,22	-0,22

Полученные нами значения погрешности определения температуры указывают на то, что использование интегральных значений отдельных полос не приводит к увеличению точности и не имеет смысла ввиду лишних затрат вычислительной мощности. При определении температуры достаточно использовать интегральные значения пар полос G21 и G34, что снижает требование к разрешающей способности приемника (в пределе спектрометр может быть заменен на два фотоприемника с набором светофильтров).

Стоит обратить внимание на полученные нами соотношения значений ΔE для разных пар полос люминесценции (неравенства противоречат ожиданиям): $\Delta E_{G1/G3} > \Delta E_{G1/G4}$, $\Delta E_{G2/G3} > \Delta E_{G2/G4}$ (таблица 10). В процессе поиска объяснения таким соотношениям рассчитаны эти же значения, опираясь на максимальные значения интенсивности люминесценции на соответствующих длинах волн. В таблице 13 приведены значения энергии излучения каждой полосы люминесценции и энергетические зазоры между соответствующими возбужденными уровнями. При расчетах по максимальным значениям интенсивностей получены ожидаемые соотношение значений ΔE для разных пар полос люминесценции: $\Delta E_{G1/G3} < \Delta E_{G1/G4}$, $\Delta E_{G2/G3} < \Delta E_{G2/G4}$.

Таблица 13 – Энергия возбужденных уровней и зазоры между ними

Энергия излучения люминесценции (из максимума люминесценции), эВ		Энергетический зазор между возбужденными состояниями (из аппроксимирующих калибровочных зависимостей)		
			По интегралам, эВ	По максимумам, эВ
E_{G1}	2,389	$\Delta E_{G1/G3}$	0,097	0,096
E_{G2}	2,357	$\Delta E_{G1/G4}$	0,094	0,1
E_{G3}	2,305	$\Delta E_{G2/G3}$	0,093	0,091
E_{G4}	2,271	$\Delta E_{G2/G4}$	0,09	0,095

На основании полученных значений нами составлены энергетические диаграммы формирования зеленых полос люминесценции (рисунок 33).

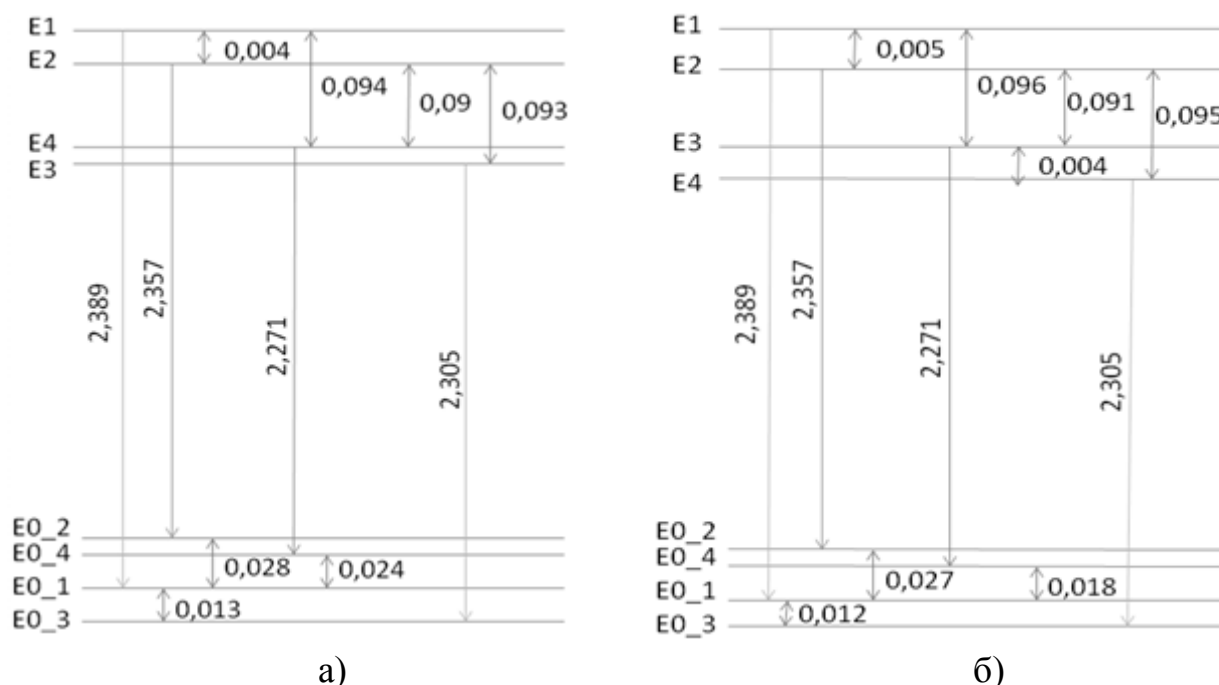


Рисунок 33 – Энергетические диаграммы формирования зеленых полос люминесценции. Энергетические зазоры между возбужденными уровнями рассчитаны по: а) интегральным значениям люминесценции, б) максимальным значениям люминесценции

В обоих случаях нами получено расщепление основного состояния до 0,039 - 0,041 эВ. Расщепление возбужденных состояний в обоих случаях меньше: 0,004 и 0,005 эВ для расчетов по интегралам и по максимумам, соответственно. На диаграмме а), соответствующей расчетам по интегральным значениям, расположение возбужденных уровней отличается от теоретического (уровни 3 и 4

поменяны местами). Полученное рассчитанное положение уровней связано с интегрированием полос люминесценции, т.е. попаданием в область интегрирования нескольких перекрывающихся полос люминесценции.

5.2 Определение температуры частиц в биологическом объекте

Исследование возможности определения температуры частиц по спектру АКЛ через слой биологической ткани было проведено с использованием частиц KL160 и слоя мышечной ткани курицы. Регистрация спектра АКЛ частиц проводилась на описанной ранее экспериментальной установке (рисунок 19) при покрытии частиц слоем биоткани. Толщина биоткани варьировалась в диапазоне 0,49 - 3,25 мм.

Температуру частиц под слоем биоткани определяли с помощью выражений 5 и 17. Были получены калибровочные коэффициенты: $B = 1066 \pm 0,1$, $C = 2,130 \pm 0,001$. Значение абсолютной погрешности определения температуры частиц под слоем биоткани толщиной 0,49 мм и 0,96 мм, рассчитанной по формуле 19, приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Погрешность определения температуры частиц KL160 под слоем биоткани

Толщина биоткани	$t^\circ, ^\circ\text{C}$	$\Delta t^\circ, ^\circ\text{C}$	Толщина биоткани	$t^\circ, ^\circ\text{C}$	$\Delta t^\circ, ^\circ\text{C}$
0,49 мм	24°C	0,82	0,96 мм	27°C	2,17
	27°C	1,30		30°C	1,50
	30°C	1,17		35°C	1,21
	35°C	1,17		40°C	1,35
	40°C	1,13		45°C	1,72
	45°C	1,54		50°C	2,32
	50°C	1,74		52°C	2,88
	52°C	2,83			

При увеличении толщины биоткани увеличивается погрешность определения температуры. Это происходит в результате увеличения влияния

оптических свойств ткани, а именно, поглощения и рассеяния излучения в ней. При нагреве ткани погрешность определения температуры АКЧ также увеличивается, что связано с изменением структуры и, как следствие, оптических свойств биоткани. При этом наблюдается значительное уменьшение интенсивности АКЛ (рисунок 34), что позволяет обнаружить коагуляцию тканей при температуре 40 °С.

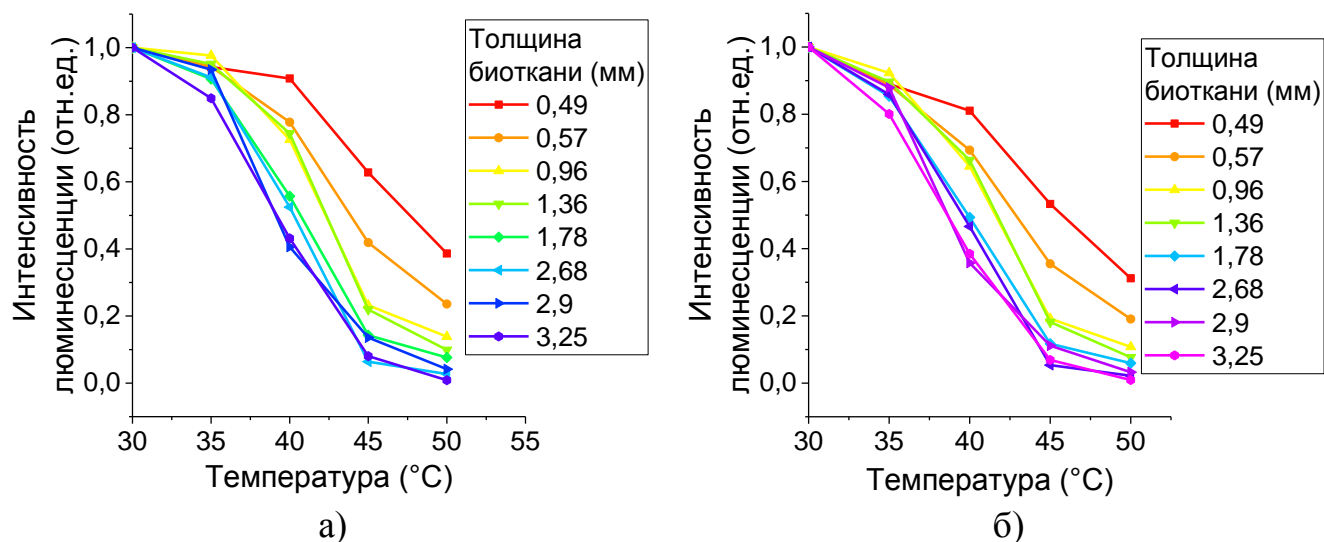


Рисунок34 – Зависимость интенсивности полос люминесценции от температуры:

а) gr1, б) gr2

Полученные нами данные демонстрируют, что оптические свойства биологической ткани оказывают влияние на спектр АКЛ, искажая его [122]. При возбуждении люминесценции АКЧ, расположенных под слоем биологической ткани, происходит лазерно-индуцированный нагрев частиц и биоткани (в результате теплообмена с частицами и поглощения возбуждающего излучения непосредственно биотканью). Степень нагрева определяется интенсивностью возбуждающего излучения. Нагрев частиц приводит к изменению их спектра люминесценции. Нагрев биологической ткани приводит к изменению ее оптических характеристик. В этом случае при регистрации спектра люминесценции частиц биологическая ткань ослабляет возбуждающее излучение и люминесценцию. При этом с изменением температуры степень ослабления изменяется по-разному в зависимости от длины волны.

Нами было проведено исследование оптических свойств биологических тканей при различной температуре. Подробные результаты исследования зависимости оптических характеристик различных биологических тканей (кожи, жировой и мышечной ткани крысы) представлены нами в работах [123, 124]. В качестве объекта исследования были использованы образцы мышечной ткани, жировой ткани и кожи крысы (средняя толщина мышечной и жировой ткани 0,3 мм, кожи 0,8 мм). Эксперименты проводились в центре совместного использования Саратовского государственного медицинского университета (Россия).

Полученные зависимости оптических характеристик ткани от температуры приведены в приложении Г. В спектре жира наблюдаются только рассеяние и поглощение в УФ-области. С увеличением температуры образца наблюдается увеличение коэффициента поглощения, вызванное коагуляцией белковой части образца. При этом фазовые переходы происходят уже в процессе нагрева жировой ткани до заданной температуры. Спектр мышечной ткани в большой степени определяется поглощением гемоглобина, структура которого изменяется при нагревании. Количество жира в мышечной ткани минимально, поэтому влияние фазовых переходов в жире на динамику коэффициента поглощения мышечной ткани маловероятно. При нагревании образцов мышечной ткани до 60 °С коагуляция тканей отсутствует. При температуре 70 °С нагревание приводит к увеличению поглощения. Спектр кожи определяется поглощением и рассеянием коллагена, поскольку содержание жира и гемоглобина невелико. Нагрев образцов приводит к изменению коэффициента анизотропии за счет коагуляции рассеивателей. Изменение поглощения кожи вследствие нагревания начинается при температурах 60-70 °С из-за большей температурной стабильности кожи по сравнению с мышечной тканью.

В соответствии с полученными результатами нами сделан вывод, что изменения коэффициента поглощения происходят быстро и, в основном, заканчиваются, когда образец достигает заданной температуры (3-4 мин).

Последующие изменения незначительны. Наиболее резкие изменения происходят при температуре выше 45-60 °С для различных тканей.

В контексте применения АКЧ как термодатчиков в биологии и медицине может быть актуально определение температуры в широком диапазоне температур. Изменение оптических свойств биологической ткани при изменении температуры приводит к снижению точности определения температуры частиц, находящихся под слоем биоткани. Для определения температуры АКЧ, находящихся в поглощающе-рассеивающей среде необходимо проводить коррекцию спектров люминесценции с учетом оптических характеристик среды (в данном случае биоткани).

5.3 Коррекция спектров апконверсионной люминесценции частиц в биологической ткани

Нами разработана методика коррекции спектра АКЛ, искаженного в результате поглощения и рассеяния излучения в слое биологической ткани [125].

В качестве биологической ткани использованы образцы брюшной жировой ткани *in vitro* (10 образцов, толщина 0,1 – 0,4 мм). Эксперименты проводились в центре совместного использования Саратовского государственного медицинского университета (Россия). С помощью многоканального спектрометра USB4000-Vis-NIR (Ocean Optics, США) были зарегистрированы спектры коллимированного пропускания T_c образца ткани на двух длинах волн: 520 нм и 546 нм (рисунок 35). Образцы, установленные на стекле, располагались между двумя оптическими волокнами QP400-1-VIS-NIR (Ocean Optics, США) с внутренним диаметром 400 мкм. Коллиматоры 74-ACR (Ocean Optics, США) коллимировали излучение. Источником излучения служила галогенная лампа HL-2000 (Ocean Optics, США).

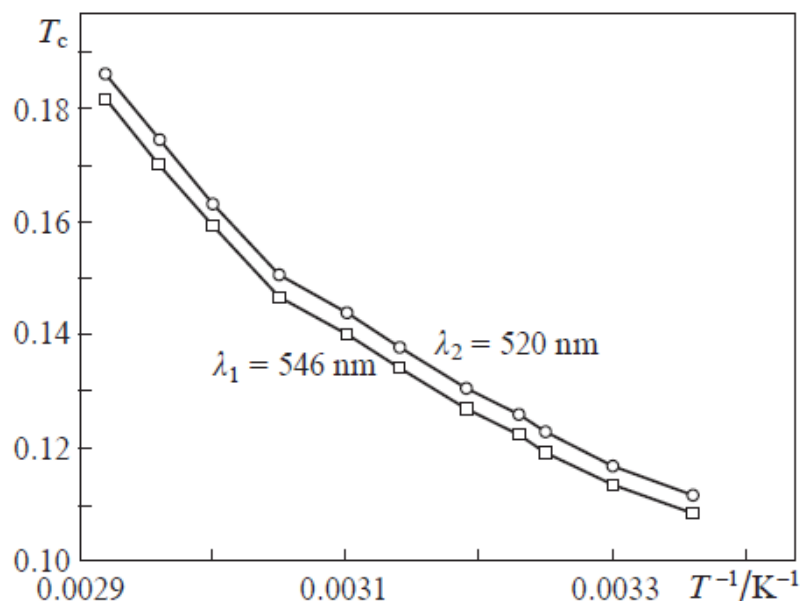


Рисунок35 – Температурные зависимости коллимированного пропускания T_c для образца жировой ткани на длинах волн излучения gr1 и gr2 [125]

Регистрация спектров люминесценции АКЧ в составе пленки была проведена с помощью описанной ранее установки (рисунок 19). Регистрируемая интенсивность люминесценции $I_{\text{рег}}$ АКЧ под слоем биоткани может быть представлена

$$I_{\text{рег}} = I_{\text{lum}} \cdot T_c \quad (20)$$

где I_{lum} – интенсивность люминесценции, излучаемой АКЧ. Тогда $\ln FIR$ с учетом выражения (5) трансформируется в

$$\ln \frac{I_{\text{рег}1}}{I_{\text{рег}2}} = \ln \frac{I_{\text{lum}1}}{I_{\text{lum}2}} + \ln \frac{T_{c1}}{T_{c2}} = B - \frac{C}{T} + \ln \frac{T_{c1}}{T_{c2}} \quad (21)$$

На рисунке 36 приведены температурные зависимости для пленки с частицами без биоткани и под слоем жировой ткани, а также скорректированная зависимость с учетом коллимированного пропускания жировой ткани. Поскольку наклон прямой $\ln FIR(1/T)$ определяется разностью энергий для возбужденных уровней эрбия, его можно считать постоянным для полученных экспериментальных зависимостей. Изменение коэффициента B (таблица 15)

объясняется уменьшением регистрируемой интенсивности люминесценции после прохождения через жировую ткань.

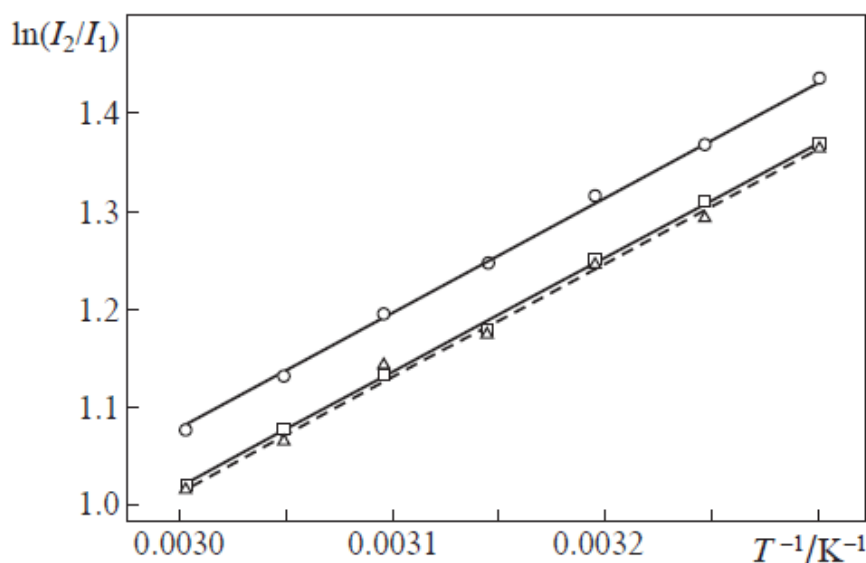


Рисунок 36 – Температурные зависимости для пленки с АКЧ (\square), пленки со слоем жировой ткани толщиной 0,1 мм (\circ), пленки со слоем жировой ткани после коррекции спектров АКЛ (Δ) [125]

Видно, что скорректированная кривая незначительно отклоняется от кривой для пленки с АКЧ, значения B аппроксимирующих функций после коррекции практически совпадают для пленки с частицами под слоем жировой ткани и без него (таблица 15). То есть учет затухания фотолюминесценции в образце биоткани дает возможность найти реальное значение температуры АКЧ, внедренных в образец. Расчетная погрешность измерения температуры составляет $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ без коррекции и $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ с коррекцией данных.

Таблица 15 – Значение B функций, аппроксимирующих температурные зависимости

	Пленка с АКЧ	Пленка с АКЧ и слоем жировой ткани	Пленка с АКЧ и слоем жировой ткани после коррекции спектров
B	$2,488 \pm 0,001$	$2,427 \pm 0,002$	$2,493 \pm 0,003$

Чувствительность спектра АКЧ к температуре определяет перспективы применения частиц для микро-нанотермометрии, а также создания локальной

гипертермии с возможностью контроля температуры. В качестве термодатчиков частицы могут применяться при условии незначительного нагревания их возбуждающим излучением. В областях высокой интенсивности возбуждения частицы могут применяться в качестве средства для создания локальной гипертермии с возможностью контролировать одновременно температуру нагрева и локализацию частиц.

Мы показали, что поглощение и рассеяние АКЛ в образце искажает расчетное значение температуры частиц, полученное из их спектра люминесценции. Искажение возникает даже в случае слабо поглощающей и рассеивающей жировой ткани толщиной $\sim 0,1$ мм. Разработанный алгоритм коррекции данных позволяет получить реальную температуру АКЧ.

Выводы по главе

При регистрации спектра люминесценции частиц, расположенных под слоем мышечной ткани курицы, получено, что с увеличением температуры интенсивность люминесценции уменьшается довольно резко при температуре около 40 градусов, что позволяет обнаруживать коагуляцию биоткани. При этом погрешность определения температуры велика из-за поглощения и рассеяния излучения в ткани. Предложена методика коррекции калибровочной зависимости с учетом коллимированного пропускания биоткани. Это позволило уменьшить погрешность определения температуры до $0,5$ °С.

Закключение

Обобщены данные о люминесцентных свойствах АКЧ. Обосновано, что одними из перспективных АКЧ являются частицы $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$, т.к. характеризуются достаточно интенсивной люминесценцией видимого диапазона при возбуждении несколькими длинами волн (1490 нм, 980 нм, 808 нм). Высокая интенсивность люминесценции определяется структурой энергетических уровней ионов донора Yb^{3+} и акцептора Er^{3+} , низкой энергией фононов решетки (т.е. минимизирует потери энергии), высоким соответствием размера ионов примеси и решетки матрицы. В спектре люминесценции частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ наблюдаются две полосы зеленой люминесценции и одна красной. При этом интенсивность люминесценции и форма спектра определяются размером и морфологией синтезированных частиц, структурой кристаллической решетки, концентрацией легирующих элементов, наличием оболочки и условиями дополнительного прогрева частиц. Обобщены и проанализированы различные методы синтеза АКЧ. Гидротермальный метод является одним из наиболее перспективных, поскольку простой в реализации, не дорогой по себестоимости, не токсичен, позволяет получить частиц с заданными параметрами при управлении условиями синтеза. Варьируя такие параметры гидротермального синтеза, как температура и время синтеза, pH среды, соотношение исходных веществ могут быть получены частицы разных морфологий от стержней до пластинок и разных размеров от 10 нм до 5 мкм.

Показано, что на основании балансных уравнений может быть смоделировано изменение люминесцентных характеристик при различных условиях. При постоянной температуре частиц с увеличением интенсивности возбуждения соотношение интенсивностей полос люминесценции gr/red увеличивается линейно; в случае нагрева частиц зависимость отклоняется от линейной, а соотношение gr/red может уменьшаться. При малой интенсивности возбуждения зависимость интенсивности зеленой люминесценции от интенсивности возбуждения является квадратичной; при увеличении

интенсивности возбуждения зависимость отклоняется от квадратичной и, затем, становится линейной. При увеличении температуры частиц интенсивность зеленой люминесценции уменьшается из-за увеличения вероятности безызлучательных релаксаций.

Показано, что варьируя условия синтеза (температуру 160 – 200 °С, время 2 - 20 часов, соотношение исходных компонентов и рН среды 3 - 10) можно синтезировать частицы различного размера 150 - 4450 нм и морфологии от шестигранных пластин и призм до игл. Предложена методика синтеза АКЧ, позволяющая получить частицы размером 200-500 нм с низкой дефектностью поверхности и высокой интенсивностью люминесценции за счет доведения раствора цитрата натрия до состояния насыщенного раствора. При этом увеличение времени синтеза приводит к увеличению размеров частиц. Частицы с максимальной интенсивностью люминесценции синтезированы при рН=3 с использованием фторида аммония, однако, размер и морфология (микроиглы) накладывают ограничения на возможность их применения для биологических и медицинских задач.

Проанализировано влияние интенсивности возбуждения на интенсивность и форму спектра люминесценции. Зависимость отношения интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции от интенсивности возбуждения отклоняется от линейной даже в условиях термостабилизации. Если допустить слабый локальный нагрев, полученная зависимость соответствует теоретическому описанию уравнениями. Зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения переходит из квадратичной к линейной с увеличением интенсивности возбуждения, что описано во второй главе на основе балансных уравнений.

В результате исследований частиц в виде порошка и в составе пленки без внешней стабилизации температуры получено, что лазерно-индуцированный нагрев частиц значительно влияет на форму спектра. Отношение интенсивностей полос зеленой люминесценции увеличивается, что объясняется термосвязанностью соответствующих энергетических уровней; отношение интенсивностей полос зеленой и красной люминесценции уменьшается.

Предложена методика характеристики люминесцентных свойств частиц и получения калибровочных зависимостей.

Выявлено, что при изменении температуры частиц меняется механизм формирования зеленой люминесценции, а именно увеличивается вероятность трехступенчатого механизма.

При регистрации спектра люминесценции частиц, расположенных под слоем биологической ткани, получено, что с увеличением температуры интенсивность люминесценции уменьшается довольно резко при температуре около 40 градусов, что позволяет обнаруживать коагуляцию биоткани. При этом погрешность определения температуры велика из-за поглощения и рассеяния излучения в ткани. Предложена методика коррекции калибровочной зависимости с учетом коллимированного пропускания биоткани. Это позволило уменьшить погрешность определения температуры до 0,5 °С.

Результаты работы могут быть использованы при разработке новых видов апконверсионных люминофоров, исследованиях влияния внешних воздействий на спектральные характеристики апконверсионной люминесценции, а также на эффективность апконверсии. Кроме того, продолжением таких исследований должны являться работы по повышению точности определения температуры внутри биологических объектов, а также любых достаточно прозрачных объектов, в которых транспорт люминесценции через объект приводит к искажениям спектра люминесценции. Примером таких применений могут быть дистанционные измерения температуры в аэрозолях. Кроме того, продолжением исследований и дальнейшим применением могут быть работы по контролю температуры в биологических объектах при лазерном фототермическом или фотодинамическом воздействии.

Список использованных источников

1 Myers P. Claudia Altavilla (Ed): Upconverting Nanomaterials. Perspectives, Synthesis and Application. – 2017.

2 Звягин А.В. Применение фотолюминесцентных наноматериалов и лазерных технологий для оптической визуализации биологических систем / Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Москва 2015.

3 Yanina I. Y., Volkova E. K., Sagaydachnaya E. A., Navolokin, N. A., Mudrak D. A., Zakharevich A. M., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Interaction of upconversion luminescent nanoparticles with tissues and organs // Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series. – 2018. – Т. 10685.

4 Yanina I. Y., Sagaidachnaya E. A., Vidyasheva I. V., Navolokin N. A., Kochubey V. I., Tuchin V. V. Phototoxicity and luminescence of the upconversion nanoparticles embedded in the cells // Dynamics and Fluctuations in Biomedical Photonics XVI. – International Society for Optics and Photonics, 2019. – Т. 10877. – С. 108770Y.

5 И.Ю. Янина, И.В. Видяшева, Е.А. Сагайдачная, Н.А. Наволокин, В.И.Кочубей Влияние покрытия флуоресцентных апконверсионных частиц оболочкой на их фототоксичность / Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» 2019: Материалы Всерос. школы-семинара. - 2019. – С.82-84.

6 Мохаммед А.Х.М., Усталков С.О., Сагайдачная Е.А., Кочубей В.И., Скапцов А.А. Создание и свойства фантомов биологической ткани, содержащих наночастицы // Инженерный вестник Дона. 2019 .N.2.

7 Chatterjee D. K., Fong L. S., Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy: an emerging paradigm //Advanced drug delivery reviews. – 2008. – Т. 60. – №. 15. – С. 1627-1637.

8 Скапцов, С.О. Усталков, А.Х.М. Мохаммед, А.М. Захаревич, А.А. Козырев, Е.А. Сагайдачная, В.И. Кочубей Применение люминесценции апконверсионных наночастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ для исследования динамики коагуляции белков // Оптика и спектроскопия, 2020, том 129, вып. 1 С. 943-949 DOI:10.21883/OS.2020.07.49566.62-20

9 Ronda C. R., Jüstel T. Quantum dots and nanophosphors //Luminescence: From Theory to Applications/CR Ronda, T. Justel. – 2008. – С. 35-59.

10 Auzel F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids //Chemical reviews. – 2004. – Т. 104. – №. 1. – С. 139-174.

11 Wang F. et al. Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles //Nature materials. – 2011. – Т. 10. – №. 12. – С. 968-973.

12 Chen G. et al. Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics //Chemical reviews. – 2014. – Т. 114. – №. 10. – С. 5161-5214.

13 Joubert M. F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials //Optical materials. – 1999. – Т. 11. – №. 2-3. – С. 181-203.

14 Wang F., Liu X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals //Chemical Society Reviews. – 2009. – Т. 38. – №. 4. – С. 976-989.

15 Chen G. et al. Ultrasmall monodisperse $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals with enhanced near-infrared to near-infrared upconversion photoluminescence //ACS nano. – 2010. – Т. 4. – №. 6. – С. 3163-3168.

16 Sun Y. et al. Controlled synthesis and morphology dependent upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ nanocrystals //Nanotechnology. – 2007. – Т. 18. – №. 27. – С. 275609.

17 Krämer K. W. et al. Hexagonal sodium yttrium fluoride based green and blue emitting upconversion phosphors //Chemistry of Materials. – 2004. – Т. 16. – №. 7. – С. 1244-1251.

18 Zhang F. Photon upconversion nanomaterials. Springer, 2016. 428 p. DOI:10.1007/978-3-662-45597-5.

19 Haase M., Schäfer H. Upconverting nanoparticles //Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – T. 50. – №. 26. – C. 5808-5829.

20 Ming C., Song F., Yan L. Spectroscopic study and green upconversion of Pr³⁺/Yb³⁺-codoped NaY(WO₄)₂ crystal //Optics Communications. – 2013. – T. 286. – C. 217-220.

21 Su Q. et al. The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion //Journal of the American Chemical Society. – 2012. – T. 134. – №. 51. – C. 20849-20857.

22 Ehlert O. et al. A four-color colloidal multiplexing nanoparticle system //ACS nano. – 2008. – T. 2. – №. 1. – C. 120-124.

23 Heer S. et al. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals //Advanced Materials. – 2004. – T. 16. – №. 23-24. – C. 2102-2105.

24 Mahalingam V. et al. Colloidal Tm³⁺/Yb³⁺-doped LiYF₄ nanocrystals: multiple luminescence spanning the UV to NIR regions via low-energy excitation //Advanced Materials. – 2009. – T. 21. – №. 40. – C. 4025-4028.

25 Bol A. A., van Beek R., Meijerink A. On the incorporation of trivalent rare earth ions in II– VI semiconductor nanocrystals //Chemistry of materials. – 2002. – T. 14. – №. 3. – C. 1121-1126.

26 Liu Z., Deng H., Chen D. Temperature dependent upconversion properties of Yb³⁺: Ho³⁺ co-doped Gd₂O₃ nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in water //Ceramics International. – 2019. – T. 45. – №. 10. – C. 13235-13241.

27 Anh T. K. et al. Upconversion luminescence of Gd₂O₃:Er³⁺ and Gd₂O₃:Er³⁺/silica nanophosphors fabricated by EDTA combustion method //Journal of Rare Earths. – 2019. – T. 37. – №. 11. – C. 1126-1131.

28 Сагайдачная Е. А., Янина И. Ю., Кочубей В. И. Перспективы применения апконверсионных частиц $\text{NaYF}_4:\text{Er}, \text{Yb}$ для фототерапии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. – 2018. – Т. 18. – №. 4.

29 Chang H., Xie J., Zhao B., Liu B., Xu S., Ren N., Xie X., Huang L., Huang W. Rare earth ion-doped upconversion nanocrystals: synthesis and surface modification // *Nanomaterials*. 2015. Vol. 5, № 1. P.1-25. DOI: 10.3390/nano5010001.

30 Gainer C. F., Romanowski, M. A review of synthetic methods for the production of upconverting lanthanide nanoparticles // *Journal of Innovative Optical Health Sciences*. 2014. Vol. 7, № 02. P. 1330007. DOI: 10.1142/S1793545813300073

31 Chen J., Zhao J. X. Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing // *Sensors*. 2012. Vol. 12, № 3. P. 2414-2435. DOI: 10.3390/s120302414

32 Глушкова А. В., Радиллов А. С., Рембовский В. Р. Нанотехнологии и нанотоксикология – взгляд на проблему // *Токсикологический вестник*. 2007. Т. 6. С. 4-8.

33 Zhao J., Zhao J., Sun Y., Kong X., Tian L., Wang Y., Tu L., Zhao J., Zhang H. Controlled synthesis, formation mechanism, and great enhancement of red upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ nanocrystals/submicroplates at low doping level // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol. 112, № 49. P. 15666–15672. DOI:10.1021/jp805567k.

34 Li C., Quan Z., Yang J., Yang P., Lin J. Highly uniform and monodisperse $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln= Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) hexagonal microprism crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties // *Inorganic chemistry*. 2007. Vol. 46, № 16. P. 6329-6337. DOI: 10.1021/ic070335i.

35 Zeng S., Ren G., Xu C., Yang Q. High uniformity and monodispersity of sodium rare-earth fluoride nanocrystals: controllable synthesis, shape evolution and optical properties // *CrystEngComm*. 2011. Vol. 13, № 5. P. 1384-1390. DOI: 10.1039/c0ce00325e.

36 Li C., Yang J., Quan Z., Yang P., Kong D., Lin J. Different microstructures of β -NaYF₄ fabricated by hydrothermal process: effects of pH values and fluoride sources // Chemistry of Materials. 2007. Vol. 19, № 20. P. 4933-4942. DOI: 10.1021/cm071668g.

37 Shang Y., Hao S., Liu J., Tan M., Wang N., Yang C., Chen G. Synthesis of upconversion β -NaYF₄: Nd³⁺/Yb³⁺/Er³⁺ particles with enhanced luminescent intensity through control of morphology and phase // Nanomaterials. 2015. Vol. 5, № 1. P. 218-232. DOI: 10.3390/nano5010218.

38 Ding M., Yin S., Ni Y., Lu C., Chen D., Zhong J., Ji Z., Xu, Z. Controlled synthesis of β -NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺ microstructures with morphology- and size-dependent upconversion luminescence // Ceramics International. 2015. Vol. 41, № 6. P. 7411-7420. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.02.054.

39 Shi Chen, Linlin Zhang, Yiquan Wu, Guohong Zhou, Peng Liu, Yan Yang, Shiwei Wang Chelation-controlled compound transition of luminescent fluoride crystals // Materials Letters 106 (2013) 326–331

40 Zhang X., Yu H., Guo L., Jin J., Li Q., Guo Y., Fu Y., Shi Y., Zhao, L. Comprehensive model and investigation of F⁻ ions-induced cubic-to-hexagonal phase transformation in NaYF₄ // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 728. P. 1254-1259. DOI:10.1016/j.jallcom.2017.09.105.

41 Assaaoudi H., Shan G. B., Dyck N., Demopoulos G. P. Annealing-induced ultra-efficient NIR-to-VIS upconversion of nano-/micro-scale α and β NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ crystals // CrystEngComm. 2013. Vol. 15, № 23. P. 4739-4746. DOI: 10.1039/c3ce40362a.

42 Wang Y., Cai R., Liu Z. Controlled synthesis of NaYF₄:Yb,Er nanocrystals with upconversion fluorescence via a facile hydrothermal procedure in aqueous solution // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 6. P. 1772-1774. DOI: 10.1039/c0ce00708k.

43 Mai H. X. et al. Highly efficient multicolor up-conversion emissions and their mechanisms of monodisperse NaYF₄:Yb,Er core and core/shell-structured nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 37. – C. 13721-13729.

44 Li Z., Zhang Y. An efficient and user-friendly method for the synthesis of hexagonal-phase $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er/Tm}$ nanocrystals with controllable shape and upconversion fluorescence //Nanotechnology. – 2008. – T. 19. – №. 34. – C. 345606.

45 Ye X. et al. Morphologically controlled synthesis of colloidal upconversion nanophosphors and their shape-directed self-assembly //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010. – T. 107. – №. 52. – C. 22430-22435.

46 Yin A. et al. Colloidal synthesis and blue based multicolor upconversion emissions of size and composition controlled monodisperse hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ nanocrystals //Nanoscale. – 2010. – T. 2. – №. 6. – C. 953-959.

47 Bai X. et al. Size-dependent upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped nanocrystalline yttria: saturation and thermal effects //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 36. – C. 13611-13617.

48 Wang F., Wang J., Liu X. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – T. 49. – №. 41. – C. 7456-7460.

49 Schietinger S., Menezes L. D. S., Lauritzen B., Benson O. Observation of size dependence in multicolor upconversion in single Yb^{3+} , Er^{3+} codoped NaYF_4 nanocrystals // Nano letters. 2009. Vol. 9, № 6. P. 2477-2481. DOI: 10.1021/nl901253t.

50 Yu W., Wang X., Chen N., Du G., Gui W. A strategy to prepare highly redispersible and strongly luminescent $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ hybrid nanostructures with multi-channel excitation // CrystEngComm. 2014. Vol. 16, № 15. P. 3214-3221. DOI: 10.1039/c3ce42334d.

51 Qian H. S., Zhang, Y. Synthesis of hexagonal-phase core-shell NaYF_4 nanocrystals with tunable upconversion fluorescence // Langmuir. 2008. Vol. 24, № 21. P. 12123-12125. DOI: 10.1021/la802343f.

52 Tong L., Li X., Hua R., Li X., Zheng H., Sun J., Zhang J., Cheng L., Chen B. Comparative study on upconversion luminescence and temperature sensing of α - and $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nano-/micro-crystals derived from a microwave-assisted

hydrothermal route // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 167. P. 386-390. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.017.

53 Feng W., Zhu X., Li F. Recent advances in the optimization and functionalization of upconversion nanomaterials for in vivo bioapplications // NPG Asia Materials. 2013. Vol. 5, № 12. P. e75. DOI:10.1038/am.2013.63

54 Yang T., Sun Y., Liu Q., Feng W., Yang P., Li F. Cubic sub-20 nm NaLuF₄-based upconversion nanophosphors for high-contrast bioimaging in different animal species // Biomaterials. 2012. Vol. 33, № 14. P. 3733-3742. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2012.01.063.

55 Liu Q., Sun Y., Yang T., Feng W., Li C., Li F. Sub-10 nm hexagonal lanthanide-doped NaLuF₄ upconversion nanocrystals for sensitive bioimaging in vivo // Journal of the American Chemical Society. 2011. Vol. 133, № 43. P. 17122-17125. DOI: 10.1021/ja207078s.

56 Li X. et al. Successive layer-by-layer strategy for multi-shell epitaxial growth: shell thickness and doping position dependence in upconverting optical properties // Chemistry of Materials. – 2013. – T. 25. – №. 1. – C. 106-112.

57 Tu D. et al. Time-resolved FRET biosensor based on amine-functionalized lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – T. 50. – №. 28. – C. 6306-6310.

58 Zhang F. et al. Fabrication of Ag@SiO₂@Y₂O₃:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – T. 132. – №. 9. – C. 2850-2851.

59 Wang F., Liu X. Upconversion multicolor fine-tuning: visible to near-infrared emission from lanthanide-doped NaYF₄ nanoparticles // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – T. 130. – №. 17. – C. 5642-5643.

60 Tressaud A., Poeppelmeier K. R. (ed.). Photonic and electronic properties of fluoride materials: progress in fluorine science series. – Elsevier, 2016.

61 Liu M. et al. Multifunctional $\text{CaSC}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ one-dimensional nanofibers: electrospinning synthesis and concentration-modulated upconversion luminescent properties //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – T. 5. – №. 16. – C. 4025-4033.

62 Liu F. et al. Tunable red-green upconversion luminescence in novel transparent glass ceramics containing $\text{Er}:\text{NaYF}_4$ nanocrystals //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – T. 110. – №. 42. – C. 20843-20846.

63 Liao J. et al. Yb^{3+} concentration dependence of upconversion luminescence in $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanophosphors //Journal of Materials Science. – 2014. – T. 49. – №. 17. – C. 6081-6086.

64 Vetrone F. et al. Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals //Journal of Applied Physics. – 2004. – T. 96. – №. 1. – C. 661-667.

65 Zhang F. et al. Fluorescence upconversion microbarcodes for multiplexed biological detection: nucleic acid encoding //Advanced Materials. – 2011. – T. 23. – №. 33. – C. 3775-3779.

66 Wang L. et al. Fluorescence resonant energy transfer biosensor based on upconversion-luminescent nanoparticles //Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – T. 44. – №. 37. – C. 6054-6057.

67 Wang L. et al. Improved 800 nm emission of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} and Ho^{3+} in $\beta\text{-NaYF}_4$ nanocrystals under 980 nm excitation //Optics express. – 2012. – T. 20. – №. 7. – C. 7602-7607.

68 Yang J. et al. Controllable red, green, blue (RGB) and bright white upconversion luminescence of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ nanocrystals through single laser excitation at 980 nm //Chemistry–A European Journal. – 2009. – T. 15. – №. 18. – C. 4649-4655.

69 Chen G. Y. et al. Two-color upconversion in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals //Applied Physics Letters. – 2006. – T. 89. – №. 16. – C. 163105.

70 Zhang F. et al. Rare-Earth Upconverting Nanobarcode for Multiplexed Biological Detection //Small. – 2011. – T. 7. – №. 14. – C. 1972-1976.

71 Chatterjee D. K., Gnanasammandhan M. K., Zhang, Y. Small upconverting fluorescent nanoparticles for biomedical applications // *Small*. 2010. Vol. 6, № 24. P. 2781-2795. DOI: 10.1002/sml.201000418.

72 Vetrone F., Naccache R., Mahalingam V., Morgan C. G., Capobianco J. A. The active-core/active-shell approach: a strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 2924–2929. DOI: 10.1002/adfm.200900234.

73 Sagaydachnaya E. A., Kochubey V. I., & Konyukhova J. G. Influence of annealing temperature on the upconversion luminescence properties of NaYF₄:Er,Yb@SiO₂ particles // IOP Publishing. In *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol. 917, № 3. P. 032006. DOI: 10.1088/1742-6596/917/3/032006.

74 Dyck N. C., van Veggel F. C., Demopoulos G. P. Size-dependent maximization of upconversion efficiency of citrate-stabilized β -phase NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ crystals via annealing // *ACS applied materials & interfaces*. 2013. Vol. 5, № 22. P. 11661-11667. DOI: 10.1021/am403100t.

75 Lee J. S., Kim Y. J. The effects of preparation conditions on the structural and up-conversion properties of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nano powders // *Optical Materials*. 2011. Vol. 33, № 7. P. 1111-1115. DOI: 10.1016/j.optmat.2010.10.011.

76 Suyver J. F. et al. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence // *Physical review B*. – 2005. – Т. 71. – №. 12. – С. 125123.

77 Pollnau M. et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems // *Physical Review B*. – 2000. – Т. 61. – №. 5. – С. 3337.

78 Chen G. et al. Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO₂ nanocrystals // *Physical Review B*. – 2007. – Т. 75. – №. 19. – С. 195204.

79 Иконников Д. А. Спектры поглощения, люминесценции и апконверсионные свойства редкоземельных ионов в боратах, фторидах и молибдатах : дис. – Красноярск, 2018.

80 Du P. et al. Citric-assisted sol-gel based $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$: a novel highly-efficient infrared-to-visible upconversion material for optical temperature sensors and optical heaters //Chemical Engineering Journal. – 2016. – Т. 306. – С. 840-848.

81 Wang X. et al. Up-conversion luminescence, temperature sensing properties and laser-induced heating effect of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped YNbO_4 phosphors under 1550 nm excitation //Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 1-13.

82 Joseph R. E. et al. A method for correcting the excitation power density dependence of upconversion emission due to laser-induced heating //Optical materials. – 2018. – Т. 82. – С. 65-70.

83 Hyppänen I. et al. Environmental and excitation power effects on the ratiometric upconversion luminescence based temperature sensing using nanocrystalline $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ //ChemPhysChem. – 2017. – Т. 18. – №. 6. – С. 692-701.

84 Pandey A., Rai V. K. Rare earth doped materials for temperature sensors //Spectroscopic Techniques for Security Forensic and Environmental Applications. – 2014. – С. 279-92.

85 Verma R. K., Rai S. B. Laser induced optical heating from $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}:\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ and its applicability as a thermal probe //Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2012. – Т. 113. – №. 12. – С. 1594-1600.

86 Tikhomirov V. K. et al. Optical nanoheater based on the $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ co-doped nanoparticles //Optics express. – 2009. – Т. 17. – №. 14. – С. 11794-11798.

87 Sagaidachnaya E. A. et al. Dependence of the luminescent properties of thermostabilized upconversion $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ particles on the excitation power and temperature //Optical Engineering. – 2019. – Т. 59. – №. 6. – С. 061609.

88 Янина И. Ю. и др. Флуоресцентные ап-конверсионные частицы $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ для термометрии биологических тканей //Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине-2017. – 2017. – С. 136-139.

89 Yanina, I. Y., Volkova, E. K., Sagaidachnaya, E. A., Konyukhova, J. G., Kochubey, V. I., & Tuchin, V. V. Comparison of temperature sensing of the luminescent

upconversion and ZnCdS nanoparticles. / In Nanoscale Imaging, Sensing, and Actuation for Biomedical Applications XV (Vol. 10506, p. 1050616). International Society for Optics and Photonics (2018, February).

90 Wade S. A., Collins S. F., Baxter G. W. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing //Journal of Applied physics. – 2003. – T. 94. – №. 8. – C. 4743-4756.

91 Vetrone F. et al. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers //ACS nano. – 2010. – T. 4. – №. 6. – C. 3254-3258.

92 Tong L. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis, temperature quenching and laser-induced heating effect of hexagonal microplate β -NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺ microcrystals under 1550 nm laser irradiation //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – T. 246. – C. 175-180.

93 Mahata M. K., Hofsäss H. C., Vetter U. Photon-upconverting materials: advances and prospects for various emerging applications //Luminescence—An Outlook on the Phenomena and Their Applications; InTech: Rijeka, Croatia. – 2016. – C. 109-131.

94 Piao R. Q. et al. Multiple ratiometric thermometry using electronic transitions between Stark sublevels of Er³⁺ for reliable temperature detection //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – T. 756. – C. 208-211.

95 Liu M. H. et al. Sextuple ratiometric thermometry based on 980-nm-upconverted green fluorescence of Er³⁺ ions in submicron crystals //Materials Science and Engineering: C. – 2020. – T. 108. – C. 110512.

96 Sedlmeier A. et al. Photon upconverting nanoparticles for luminescent sensing of temperature //Nanoscale. – 2012. – T. 4. – №. 22. – C. 7090-7096.

97 Li D. et al. Thermal sensitivity and stability of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ upconversion nanowires, nanorods and nanoplates //Materials Letters. – 2013. – T. 110. – C. 233-236.

98 Wang X. et al. Effect of annealing on upconversion luminescence of ZnO:Er³⁺ nanocrystals and high thermal sensitivity //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 41. – C. 15119-15124.

99 Li D. et al. Anomalous temperature-dependent upconversion luminescence of small-sized NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118. – №. 39. – С. 22807-22813.

100 Dong J., Zink J. I. Taking the temperature of the interiors of magnetically heated nanoparticles //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 5. – С. 5199-5207.

101 Du P., Luo L., Yu J. S. Facile synthesis of Er³⁺/Yb³⁺-codoped NaYF₄ nanoparticles: a promising multifunctional upconverting luminescent material for versatile applications //RSC advances. – 2016. – Т. 6. – №. 97. – С. 94539-94546.

102 Mi C. et al. Efficient upconversion luminescence from Ba₅Gd₈Zn₄O₂₁:Yb³⁺,Er³⁺ based on a demonstrated cross-relaxation process //Scientific reports. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-11.

103 E.A. Sagaidachnaya, Ju.G. Konyukhova, N.I. Kazadaeva, A.A. Doronkina, I.Yu. Yanina, A.A. Skaptsov, A.B. Pravdin and V.I. Kochubey / Effect of hydrothermal synthesis conditions on up-conversion luminescence intensity of β-NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺ particles // Quantum Electronics. – 2020. – Т. 50. – №. 2. – С. 109.

104 Патент РФ № 2725581, 11.06.2019.Способ синтеза апконверсионных частиц NaYF₄:Er,Yb // Патент России № 2725581. 02.07.2020. Бюл. № 19. / Кочубей В.И., Сагайдачная Е.А.

105 Li C. et al. Highly uniform and monodisperse β-NaYF₄:Ln³⁺ (Ln=Eu, Tb, Yb/Er, and Yb/Tm) hexagonal microprism crystals: hydrothermal synthesis and luminescent properties // Inorganic chemistry. - 2007. - Т. 46. - №. 16. - С. 6329-6337

106 Wang F., Wang J., Liu X. Direct evidence of a surface quenching effect on size-dependent luminescence of upconversion nanoparticles //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Т. 49. – №. 41. – С. 7456-7460.

107 Wilhelm S. et al. Multicolor upconversion nanoparticles for protein conjugation //Theranostics. – 2013. – Т. 3. – №. 4. – С. 239.

108 Klier D. T., Kumke M. U. Analysing the effect of the crystal structure on upconversion luminescence in Yb³⁺, Er³⁺-co-doped NaYF₄ nanomaterials //Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – Т. 3. – №. 42. – С. 11228-11238.

109 Altavilla C. (ed.). Upconverting nanomaterials: perspectives, synthesis, and applications. – CRC Press, 2016.

110 Du Y. PhD thesis (Department of Materials Science & Engineering National University of Singapore, 2012).

111 Suyver J. F. et al. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF₄ doped with Er³⁺, Tm³⁺ and/or Yb³⁺ //Journal of Luminescence. – 2006. – Т. 117. – №. 1. – С. 1-12.

112 Boyer J. C., Cuccia L. A., Capobianco J. A. Synthesis of colloidal upconverting NaYF₄: Er³⁺/Yb³⁺ and Tm³⁺/Yb³⁺ monodisperse nanocrystals //Nano letters. – 2007. – Т. 7. – №. 3. – С. 847-852.

113 Zhou S. et al. Upconversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ for temperature sensing //Optics Communications. – 2013. – Т. 291. – С. 138-142.

114 Suyver J. F. et al. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence //Physical Review B. – 2005. – Т. 71. – №. 12. – С. 125123.

115 Е.А.Сагайдачная, В.И. Кочубей, Ограничения применения апконверсионных частиц NaYF₄:Er,Yb@SiO₂ в качестве датчиков температуры. // Сборник трудов X международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика – 2017». – 2017.

116 Sagaidachnaya E. A., Kochubey V. I. Effect of the temperature of NaYF₄:Er,Yb upconversion particles on the formation of luminescence // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. – 2020. – Т. 20. – №. 4; DOI: <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2020-20-4-306-310>.

117 Geitenbeek R. G. et al. NaYF₄:Er³⁺,Yb³⁺/SiO₂ core/shell upconverting nanocrystals for luminescence thermometry up to 900 K //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121. – №. 6. – С. 3503-3510.

118 Bao Y. N. et al. Thermal-induced local phase transfer on Ln³⁺-doped NaYF₄ nanoparticles in electrospun ZnO nanofibers: enhanced upconversion luminescence for temperature sensing //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 10. – С. 12525-12530.

119 Zhou S. et al. Upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ for temperature sensing //Optics Communications. – 2013. – Т. 291. – С. 138-142.

120 Quintanilla M. et al. Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles //Thermometry at the Nanoscale. – 2015. – С. 124-166.

121 Kochubey V. et al. Luminescent temperature control of up-conversion nanoparticles //Сборник трудов конференции «International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT)». – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей физики им. АМ Прохорова Российской академии наук, 2019. – №. 19.

122 Sagaydachnaya E. A., Kochubey V. I. The tissue optical properties impact on measurement of luminescent particles temperature //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – С. 565-565.

123 Yanina I. Y. et al. Temperature-stimulated changes in the spectral characteristics of biological tissues //Tissue Optics and Photonics. – International Society for Optics and Photonics, 2020. – Т. 11363. – С. 113631W.

124 I. Yu. Yanina, A. A. Skaptsov, Ju. G. Konyukhova, N. I. Kazadaeva, E. A. Sagaidachnaya, A. A. Doronkina, A. B. Pravdin, and V. I. Kochubey Temperature dependencies of the spectral characteristics of the skin // Proc. SPIE 11457, Saratov Fall Meeting 2019: Optical and Nano-Technologies for Biology and Medicine, 114570E (9 April 2020); <https://doi.org/10.1117/12.2559857>

125 Yanina I. Y. et al. Effect of light scattering on biological tissue thermometry from photoluminescence spectra of up-conversion nanoparticles //Quantum Electronics. – 2019. – Т. 49. – №. 1. – С. 59.

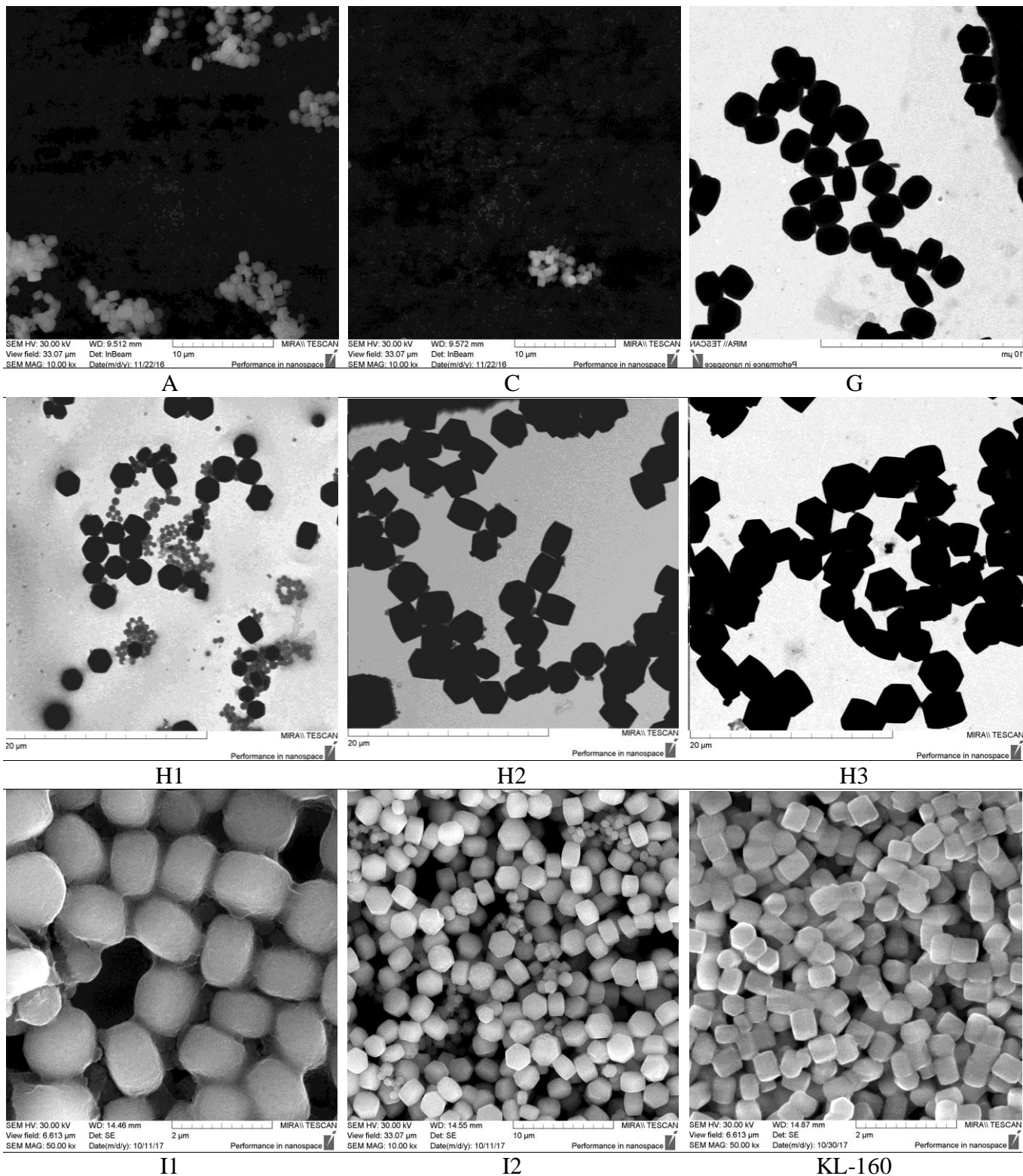
Приложение А

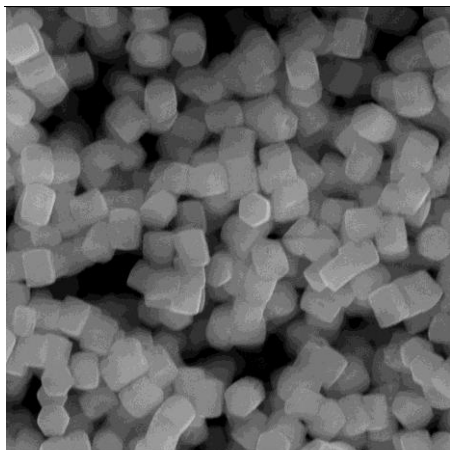
Таблица 16 – Условия синтеза и параметры частиц

Синтез	Молярность раствора цитрата натрия, М	Молярное соотношение веществ				Условия синтеза		Форма (ширина/высота)	Размер частиц, нм	
		NaCl	NaF	Cit3-	RE	Время, ч.	Температура, °C		Ширина	Высота
A	0,76	82,5	14,5	9,6	1	20	200	1,8	1252±117	708±42
C	0,76		14,5	9,6	1	20	200	1,2	805±25	646±57
E	0,8	82,5	14,5	9,6	1	20	200	1,8	1617±112	885±120
H1	0,8	82,5	14,5	9,6	1	1	200	2,0 1,3	2481±268 614±46	1227±212 471±77
H2	0,8	82,5	14,5	9,6	1	2	200	1,5	3075±402	2009±270
H3	0,8	82,5	14,5	9,6	1	3	200	1,7	3734±422	2190±277
I1	0,8	82,5	14,5	9,6	1	1	180	1,6	1405±107	887±94
I2	0,8	82,5	14,5	9,6	1	2	180	2,0 1,6	2468±155 956±129	1256±119 595±76
KL160	2,38	0	18,6	36,8	1	2	160	1	440±36	445±42
KL180	2,38	0	18,6	36,8	1	2	180	1	449±33	451±43
KL200	2,38	0	18,6	36,8	1	2	200	1,1	459±37	428±38
L	2,38	0	18,6	36,8	1	2	200	0,9	424±32	454±30
P	2,38	0	14,5	28,8	1	2,5	200	0,8	327±40	395±47
T	2,38	0	14,5	28,8	1	2,5	180	0,8	293±33	360±40
N	2,38	0	14,4	28,8	1	2	200	0,9	300±30	337±27
O	2,38	0	NH ₄ F – 14,5	28,8	1	2	200	0,9	298±33	336±40
M	1,55	0	4,0	18,7	1	2	200		157±17	
R	1,41	0	4,0	17,1	1	3	200	2,8	301±19	108±19
M2	2,38	0	4,0	28,8	1	2	200	>1,2	206±12	<170
M22	2,38	0	4,0	28,8	1	20	200	0,9	263±20	295±37
M24	2,38	0	4,0	28,8	1	20	200	0,8	240±20	317±33
M3	2,38	0	8,0	28,8	1	2	200	1,5	262±21	174±20
PP14	2,71	0	14,5	28,8	1	2,5	200	0,7	151±14	215±22
TT11	2,71	0	14,5	28,8	1	2,5	180	0,7	157±11	235±19
TT7	2,71	0	14,5	28,8	1	2,5	180	0,7	145±15	221±19
TT4	2,71	0	14,5	28,8	1	2,5	180	0,7	154±16	236±17
UU1	2,71	0	14,5	28,8	1	1	160	0,6	149±20	240±22

Приложение Б

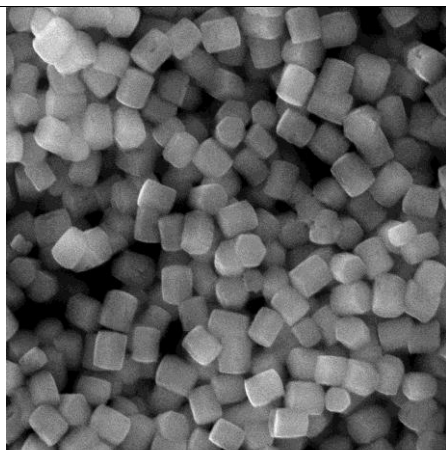
Таблица 17 – Изображения синтезированных частиц





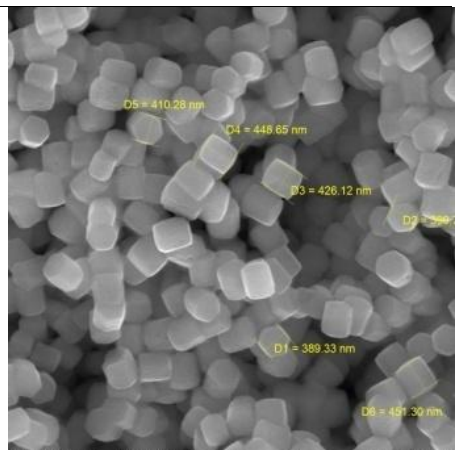
SEM HV: 30.00 kV WD: 14.96 mm MIRA\ TESCAN
View field: 6.613 μ m Det: SE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 10/30/17
Performance in nanospace

KL-180



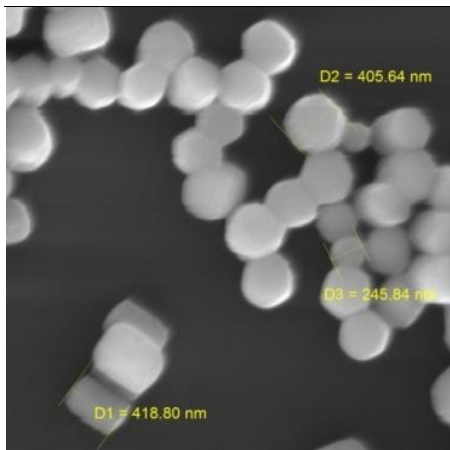
SEM HV: 30.00 kV WD: 12.24 mm MIRA\ TESCAN
View field: 6.613 μ m Det: SE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 10/06/17
Performance in nanospace

KL-200



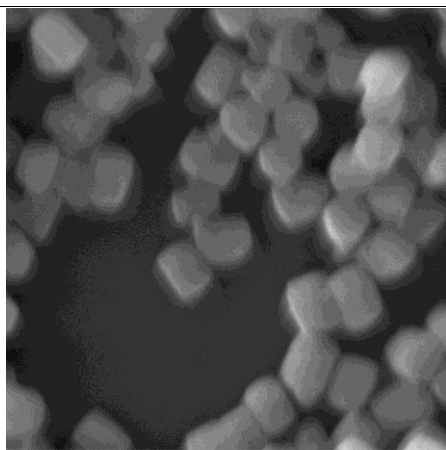
SEM HV: 30.00 kV WD: 14.25 mm MIRA\ TESCAN
View field: 6.613 μ m Det: SE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 10/11/17
Performance in nanospace

L



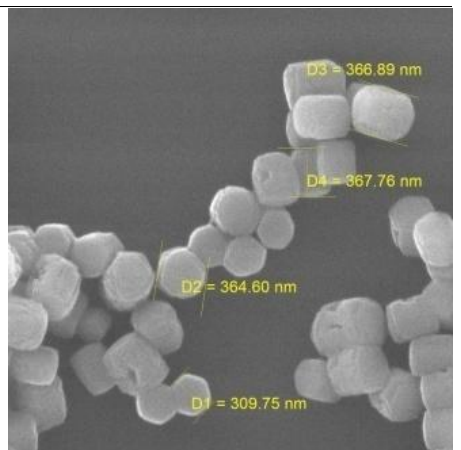
SEM HV: 20.00 kV WD: 12.23 mm MIRA\ TESCAN
View field: 3.307 μ m Det: SE
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 02/01/18
Performance in nanospace

P



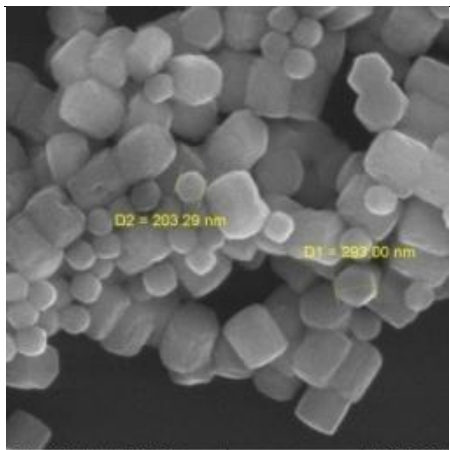
SEM HV: 30.00 kV WD: 9.335 mm MIRA\ TESCAN
View field: 3.307 μ m Det: SE
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 04/04/18
Performance in nanospace

T



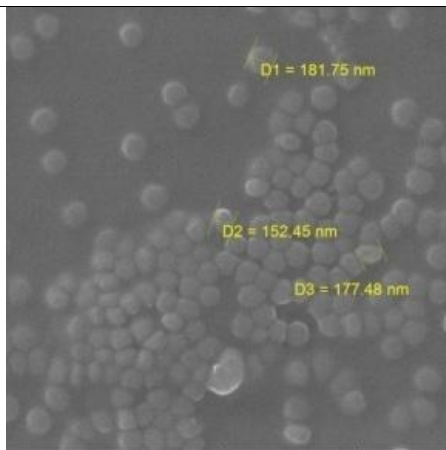
SEM HV: 30.00 kV WD: 14.25 mm MIRA\ TESCAN
View field: 3.307 μ m Det: SE
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 11/22/17
Performance in nanospace

N



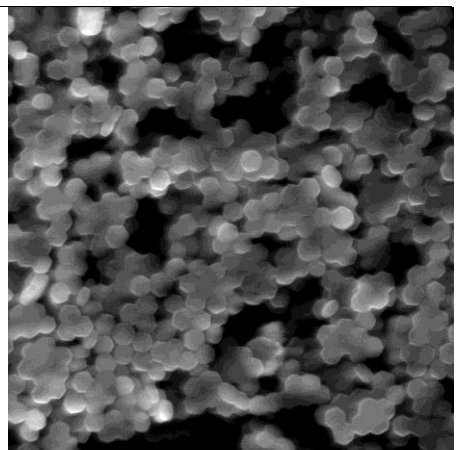
SEM HV: 30.00 kV WD: 9.020 mm MIRA\ TESCAN
View field: 3.307 μ m Det: SE
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 12/19/17
Performance in nanospace

O



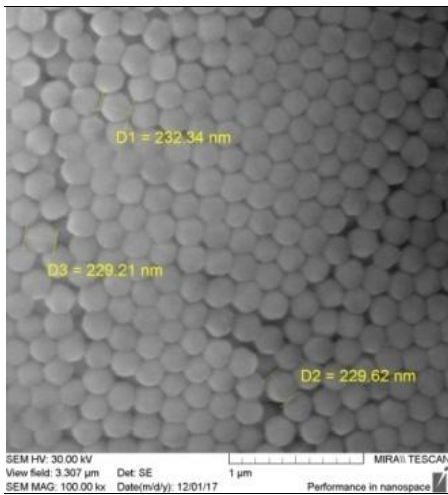
SEM HV: 30.00 kV WD: 14.84 mm MIRA\ TESCAN
View field: 6.613 μ m Det: SE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 03/22/18
Performance in nanospace

M

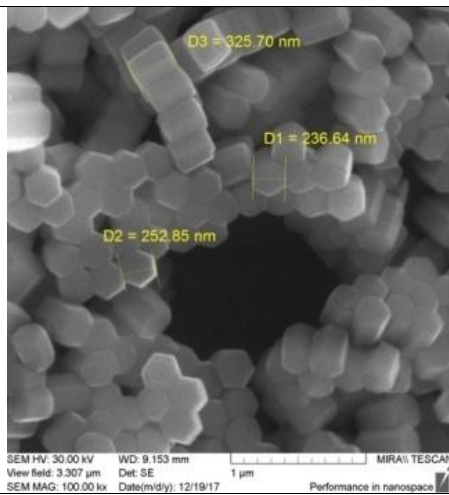


SEM HV: 30.00 kV WD: 14.84 mm MIRA\ TESCAN
View field: 6.613 μ m Det: SE
SEM MAG: 50.00 kx Date(m/d/y): 03/22/18
Performance in nanospace

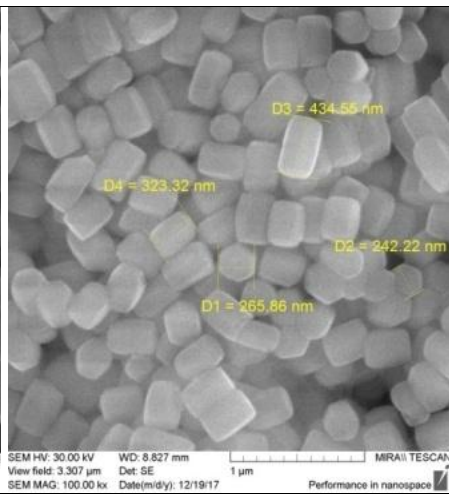
R



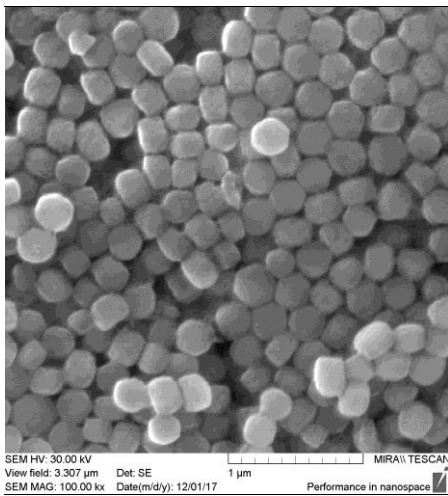
M2



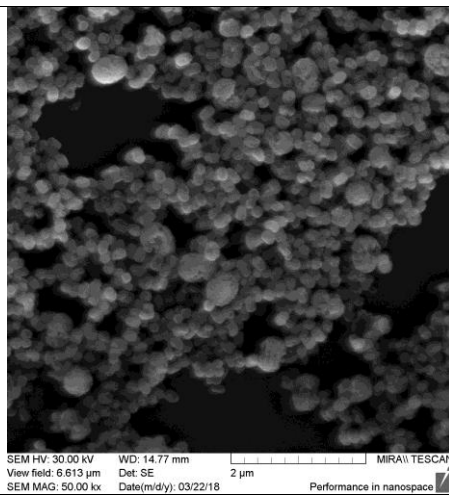
M22



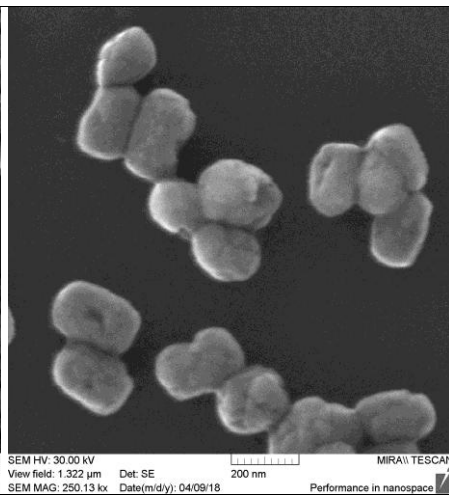
M24



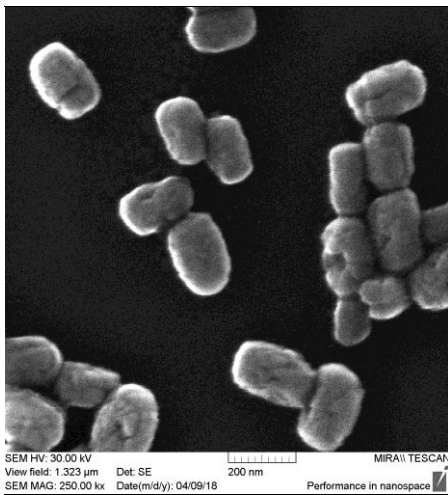
M3



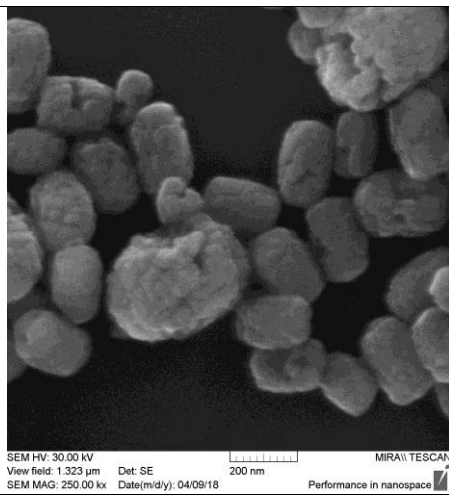
PP14



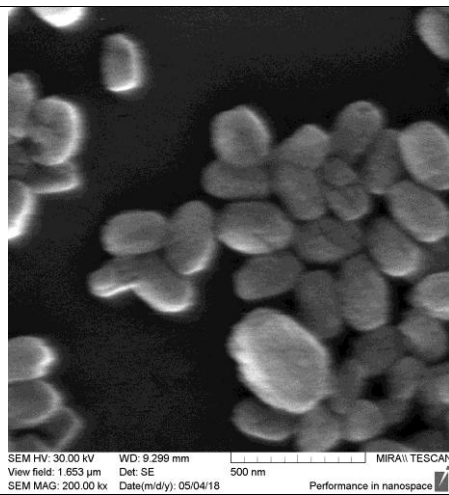
TT11



TT7



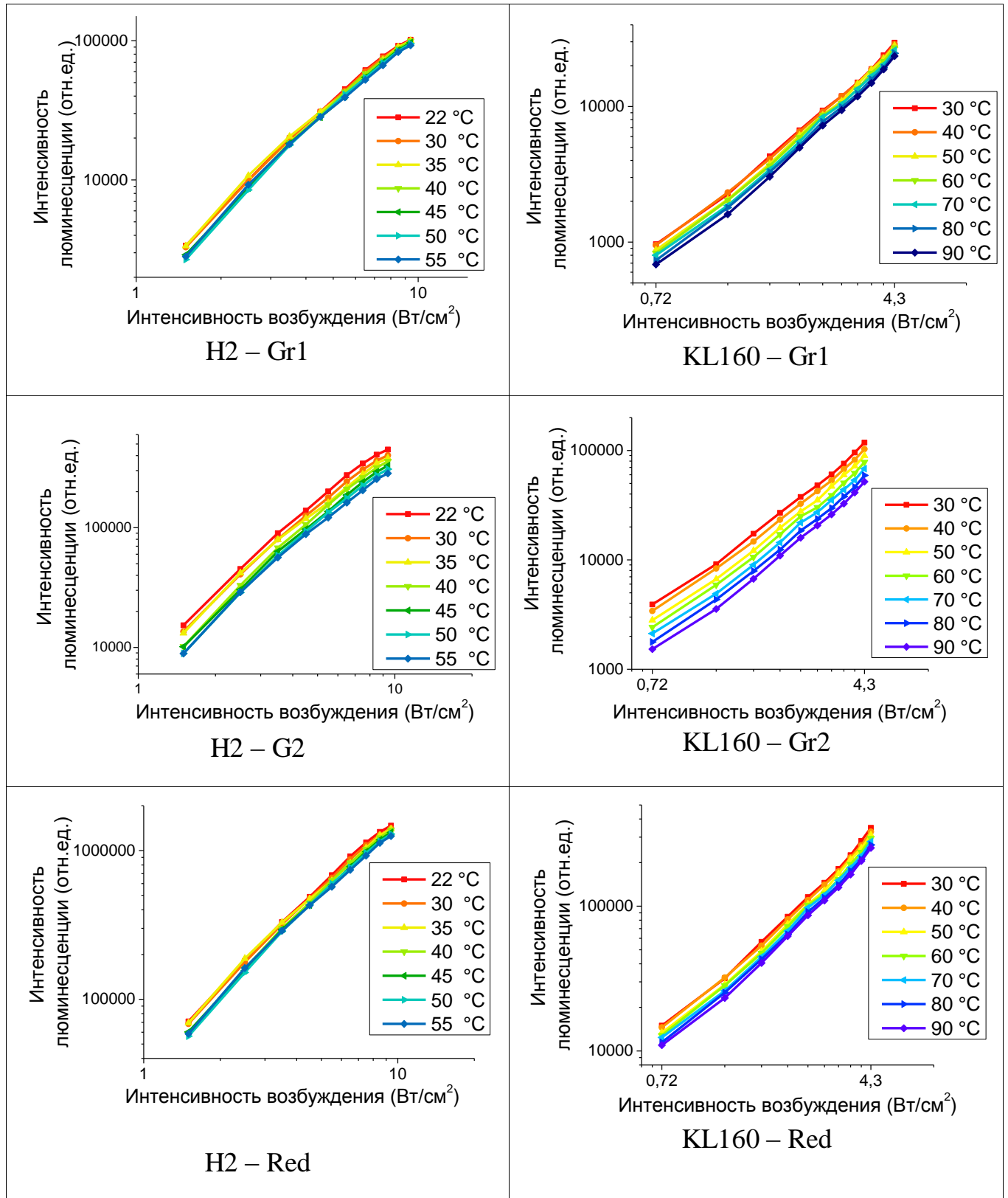
TT4

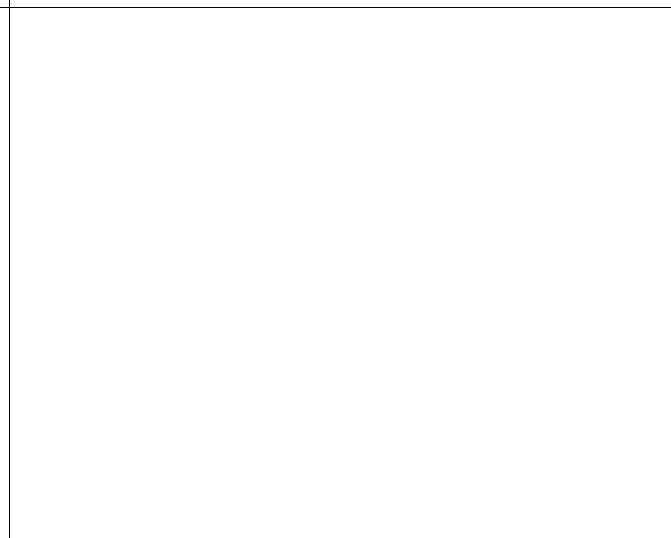
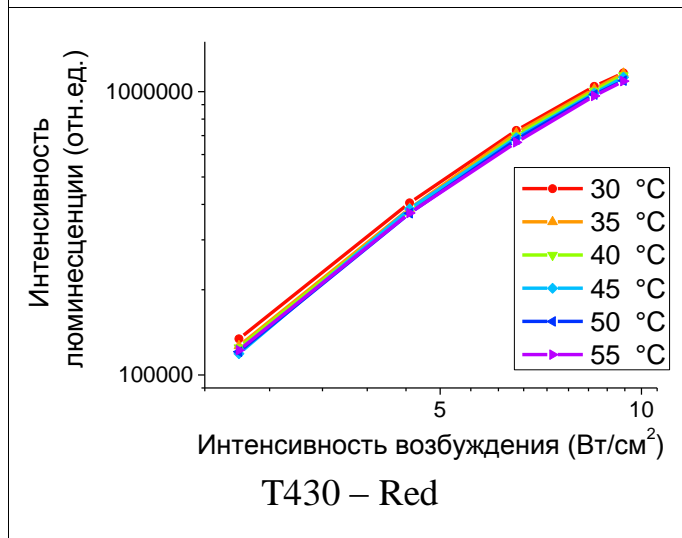
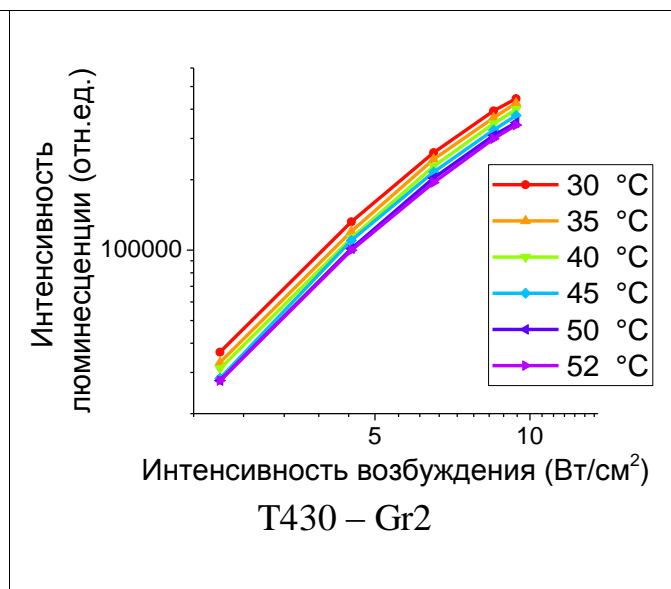
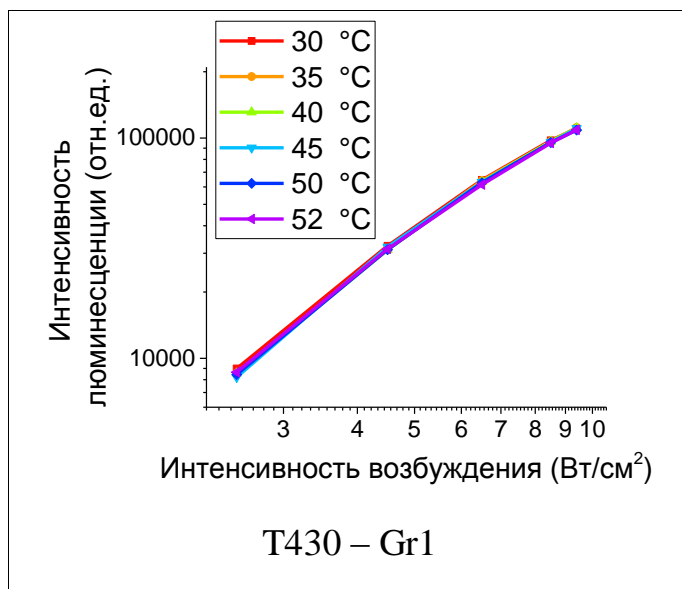


UU1

Приложение В

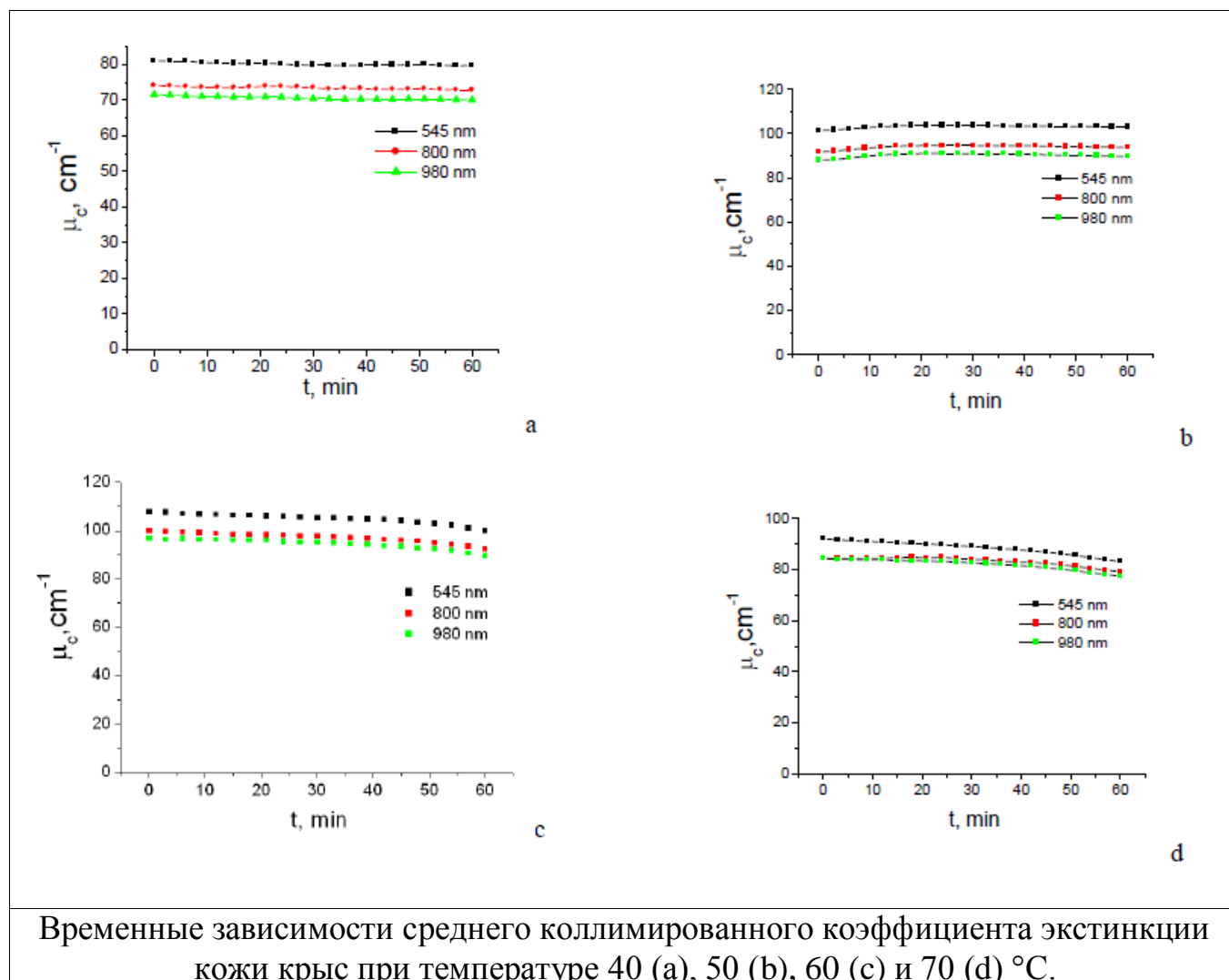
Таблица 18 – Интенсивность люминесценции частиц при различной температуре и интенсивности

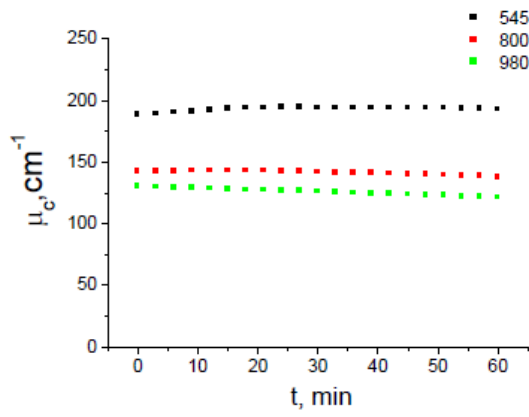




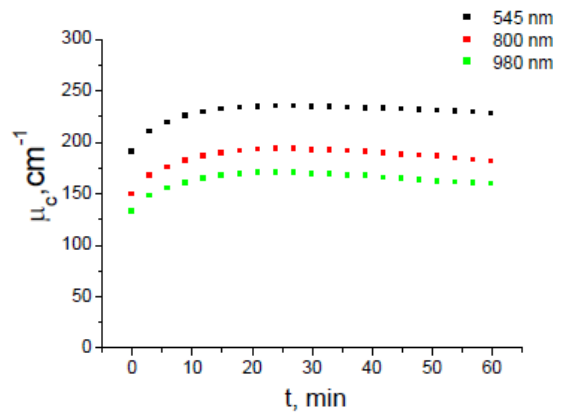
Приложение Г

Таблица 19 – Оптические характеристики биологических тканей при различных температурах

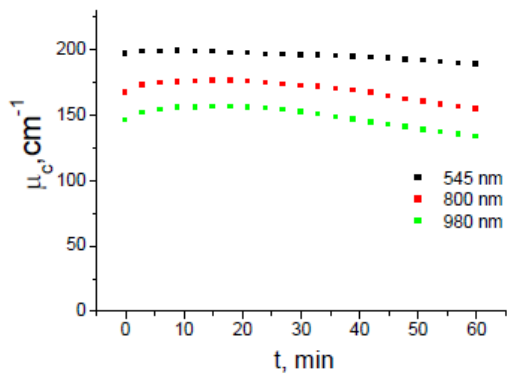




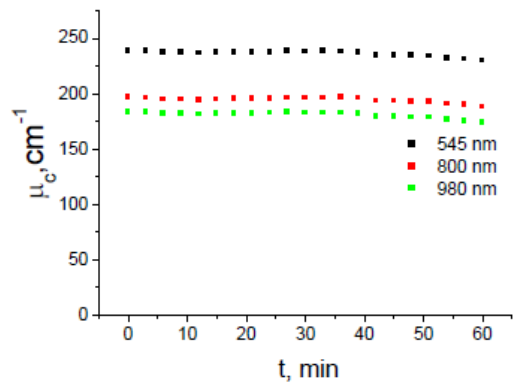
a



b



c



d

Временные зависимости среднего коллимированного коэффициента экстинкции мышечной ткани крыс при температуре 40 (a), 50 (b), 60 (c) и 70 (d) °C.

