

## ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В АП-КОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

© 2013 Ю.О. Кузнецова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

Поступила в редакцию 15.01.2013

В работе были исследованы спектрально-люминесцентные свойства нанопорошков фторидов, легированных редкоземельными ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Экспериментально были получены спектры люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в видимой части спектра при возбуждении по ап-конверсионному механизму инфракрасным лазером с длиной волны 974 нм (в полосу поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$ ). Были установлены закономерности ап-конверсионной люминесценции наночастиц  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$  в зависимости от соотношения концентраций редкоземельных ионов. Исследованные наночастицы в дальнейшем планируется применять для диагностики онкологических заболеваний.

Ключевые слова: ап-конверсионные наночастицы, редкоземельные ионы, спектроскопия

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных задач современной медицины является борьба с онкологическими заболеваниями. Большую роль в решении данной задачи играет ранняя диагностика, так как своевременное обнаружение патологий позволяет проводить эффективное лечение и увеличивает вероятность благоприятного прогноза для больного [1].

Одним из перспективных методов обнаружения патологий на ранних стадиях является люминесцентная диагностика. Это метод обнаружения онкологических заболеваний, некоторых заболеваний кожи или инфекционных заболеваний, основанный на применении ярких селективных красителей, избирательно накапливающихся в патологических тканях и люминесцирующих при возбуждении светом определенной длины волны. Наиболее эффективна люминесцентная диагностика при поверхностных новообразованиях кожи небольшого размера. Важно отметить, что эффективность данного метода зависит также от дозы люминесцирующего красителя, типа доставки света, а также от толщины и гистологического строения опухоли [2].

Дальнейшее развитие люминесцентной диагностики направлено на обнаружение опухолей, располагающихся не только в непосредственной близости от поверхностных слоев кожи, но и новообразований, располагающихся глубоко под кожным покровом. Этого можно достичь путем использования возбуждающего излучения в ближнем инфракрасном диапазоне. Излучение ближнего инфракрасного диапазона (длины волн 700-1000 нм) обладает повышенной глубиной проник-

новения, так как принадлежит к так называемому терапевтическому окну прозрачности биотканей, в котором поглощение минимально. Глубина проникновения видимого света в биоткани составляет 0.5x2.5 мм и увеличивается до 8x10 мм для ближнего инфракрасного диапазона. Чтобы использовать преимущества возбуждения в инфракрасной области спектра, разрабатываются новые механизмы воздействия, например, молекулярные технологии [3] и новые схемы работы люминесцентных красителей [2, 4].

Почти все люминофоры, используемые на сегодняшний день, люминесцируют по механизму с понижением энергии, и требуют возбуждающего излучения большой мощности [5, 6]. Альтернативой является применение ап-конверсионных наночастиц, которые способны поглощать несколько фотонов в низкочастотном ближнем ИК-диапазоне с последующей эмиссией в видимой области спектра. Однако число материалов, в которых реализуется явление ап-конверсии весьма невелико. По литературным данным, одним из наиболее перспективных ап-конверсионных материалов на сегодняшний день считается  $\text{NaYF}_4$  допированный парой редкоземельных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  [7].

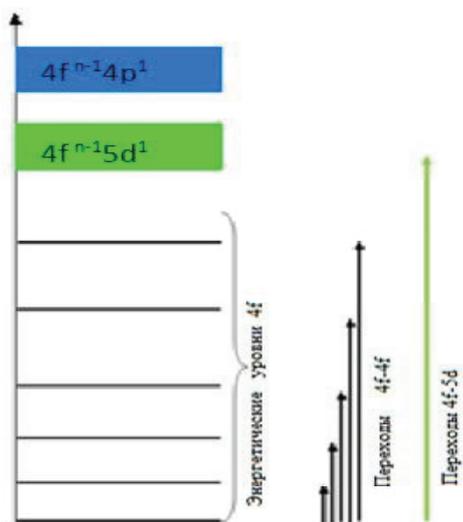
### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДОВ

Уникальные свойства лантаноидов, которые заключаются в их способности люминесцировать в широком диапазоне длин волн, включая ультрафиолетовую, видимую и ближнюю инфракрасную области, делают их возможными претендентами для применения в различных областях, таких как: лазерная и оптоволоконная техника, фотодинамическая терапия и диагностика, а также для создания сцинтилляторов.

Кузнецова Юлия Олеговна, студентка, 5 курс, НИЯУ МИФИ, Высшая школа физиков им. Н.Г.Басова; ИОФ РАН, лаборатория «Лазерная биоспектроскопия». E-mail: jul.kuznetsova\_2010@mail.ru

Редкоземельные элементы обычно переходят в ионизированное трехвалентное состояние, отдавая два электрона с  $6s^2$  – орбитали и один электрон с  $5d$  – орбитали или  $4f$  орбитали. Электроны, находящиеся на  $4f$ -оболочке, экранированы внешними оболочками  $5s^2$  и  $5p^6$ . В результате этого положение энергетических уровней лантаноидов, которые характеризуются спин-орбитальным взаимодействием очень слабо зависит от окружения и остается практически одинаковым для одного и того же иона в различных матрицах. При этом энергетическое состояние подуровней за счет Штарковского расщепления полностью определяется ближайшим окружением редкоземельного иона.

В общем случае ионы лантаноидов могут переходить в возбужденное состояние посредством трех типов переходов:  $4f-4f$  и  $4f-5d$ , а также переходов с переносом заряда (рис. 1). Ап-конверсионные процессы, представленные в этой работе, происходят в результате  $4f-4f$  переходов [8, 9].

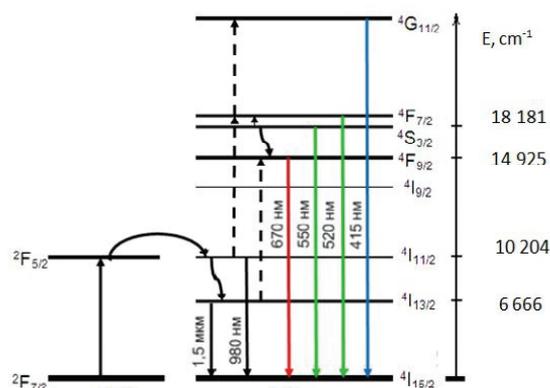


**Рис. 1.** Схематическое изображение возбуждения ионов лантаноидов при  $4f-4f$  и  $4f-5d$  переходах

Данные переходы происходят при переходах между различными энергетическими уровнями  $4f$ -орбитали внутри одного иона. Электро-дипольные  $4f-4f$  переходы запрещены правилом четности. В кристаллах с симметрией ближайшего окружения ниже кубической запрет может частично сниматься. При этом наблюдаются узкие полосы люминесценции, положение которых зависит от конкретной симметрии ближайшего окружения редкоземельного иона. Эффективные сечения спонтанной эмиссии и поглощения, связанные с  $4f-4f$  переходами малы, это сказывается на длительном времени жизни люминесценции по сравнению с другими люминофорами.

### СХЕМА РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА АП-КОНВЕРСИИ В СИСТЕМЕ $Yb^{3+} - Er^{3+}$

В данной работе уделено особое внимание паре редкоземельных элементов:  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Легирование наночастиц ионами этих элементов дает возможность получать люминесценцию от УФ до ИК-области спектра, в том числе полосы люминесценции в видимом диапазоне при ап-конверсионном механизме возбуждения в ближнем ИК-диапазоне [2]. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  представлена на рис.2.



**Рис. 2.** Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $Yb^{3+} - Er^{3+}$

Ионы  $Yb^{3+}$ , так называемые ионы донора, обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона акцептора,  $Er^{3+}$ , обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, в результате чего произойдет увеличение энергии возбужденного метастабильного состояния и соответственно уменьшению длины волны люминесценции. При облучении ион  $Yb^{3+}$  (донор) поглощает фотон, в результате чего происходит переход в возбужденное состояние  $^2F_{5/2}$ . Затем он релаксирует в основное состояние  $^2F_{7/2}$ , безызлучательно передавая энергию ближайшему иону акцептора, который при этом переходит в состояние  $^4I_{11/2}$ . Помимо передачи энергии, ион акцептора  $Er^{3+}$  может поглотить квант возбуждающего излучения напрямую и также перейти в состояние  $^4I_{11/2}$ , но вероятность такого процесса существенно ниже.

Далее процесс может пойти по двум путям развития. Если следующий акт передачи энергии или поглощение ионом акцептора из возбужденного состояния произойдет за время, меньшее чем время жизни состояния  $^4I_{11/2}$   $Er^{3+}$ , то акцептор перейдет в состояние  $^4F_{7/2}$ , откуда безызлучатель-

но релаксирует на состояние  $^4S_{3/2}$ , и, затем, перейдет в основное состояние, испустив при этом квант света в зеленой части спектра. Если же время жизни метастабильного уровня  $^4I_{11/2}$  окажется меньше времени, через которое произойдет вторая передача энергии, то ион  $Er^{3+}$  успеет перейти в более долгоживущее состояние  $^4I_{13/2}$ . Тогда последующая передача энергии от донора переведет акцептор в состояние  $^2F_{9/2}$ , откуда он релаксирует в основное состояние с излучением в красной области спектра [8].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованию наночастиц  $NaYF_4$ , допированных редкоземельными ионами, посвящены работы не только российских [11], но и зарубежных ученых [12]. В данной работе мы проводим исследование свойств нанопорошков фторидов, легированных ионами  $Yb^{3+}$ - $Er^{3+}$ , при различных концентрациях последних. Для регистрации спектров люминесценции наночастиц  $NaYF_4$  был использован лазерный электронный спектроанализатор (ЛЭСА). Возбуждение ап-конверсионной люминесценции осуществляли непрерывным лазером с длиной волны 974 нм и выходной мощностью 670 мВт. Был исследован концентрационный ряд ап-конверсионных наночастиц  $NaYF_4:Yb_x, Er_y, x=0,3; 0,6; 0,9; y=0,015; 0,03; 0,1; 0,2$  (составы исследованных частиц приведены в табл. 1).

На рис. 3 представлены спектры люминесценции образцов с фиксированной концентрацией ионов  $Yb^{3+}$ , на рис. 4 спектры ап-конверсионной люминесценции образцов с одинаковой концентрацией ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 974 нм.

Также в работе было получено соотношение интенсивностей излучения в красной и зеленой частях спектра в зависимости от концентрации ионов  $Er^{3+}$ . График полученной зависимости приведен на рис. 5.

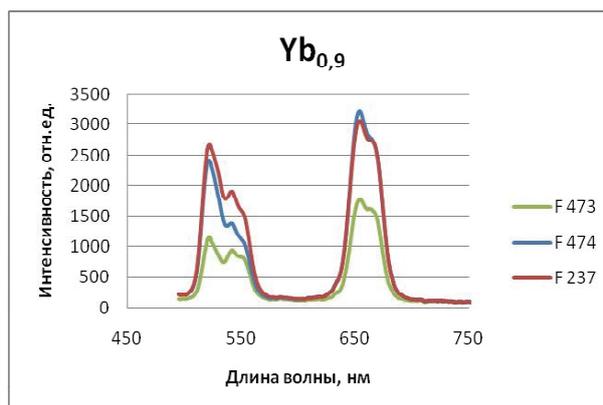
Из рис. 5 очевидно, что интенсивность и спектральные свойства ап-конверсионного излучения достаточно сильно зависят от концентрации допирующей примеси. При увеличении концентрации ионов  $Er^{3+}$  интенсивность люминесценции в красной части спектра снижается по сравнению с зеленой областью спектра. Такая зависимость спектральных свойств излучения показывает, что механизмы заселения уровней, участвующих в апконверсии, различны.

В частности, уровень иона  $Er^{3+} \ ^4F_{9/2}$  заселяется не только за счет процессов передачи энергии от иона  $Yb^{3+}$ , но и за счет безызлучательной релаксации с вышележащих уровней  $^4S_{3/2}$  и  $^2H_{11/2}$ , испускающих свет в зеленой части спектра.

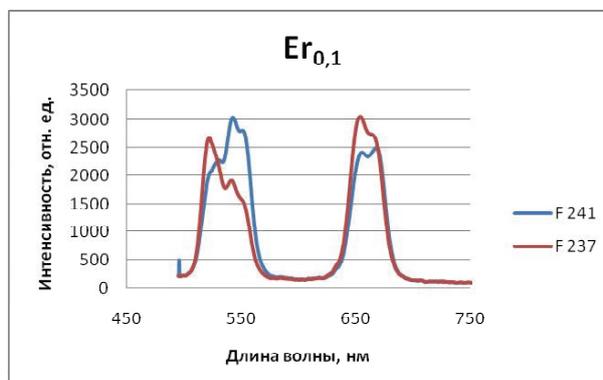
Кроме того, уменьшение соотношения высвечивания люминесценции в красном диапазоне длин

**Таблица 1.** Составы исследованных образцов ап-конверсионных наночастиц и их условные обозначения

Условное обозначение	Состав
F 237	$NaYb_{0,9}Er_{0,1}F_4$
F 241	$NaY_{0,6}Yb_{0,3}Er_{0,1}F_4$
F398	$NaY_{0,2}Yb_{0,6}Er_{0,2}F_4$
F 473	$NaY_{0,07}Yb_{0,9}Er_{0,03}F_4$
F 474	$NaY_{0,085}Yb_{0,9}Er_{0,015}F_4$



**Рис. 3.** Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов с различной концентрацией  $Er^{3+}$  при фиксированной концентрации  $Yb^{3+}$

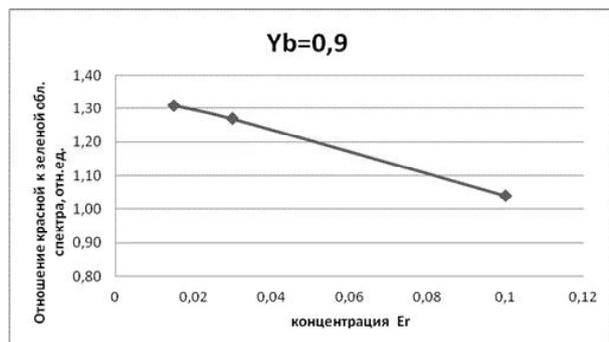


**Рис. 4.** Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов с различной концентрацией  $Yb^{3+}$  при фиксированной концентрации  $Er^{3+}$

волн по отношению к зеленому с увеличением концентрации  $Yb^{3+}$  (при фиксированной концентрации  $Er^{3+}$ ), указывает на снижение вероятности перехода  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$  и увеличение вероятности перехода  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ , которому соответствует люминесценция в зеленой части спектра [8].

### ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было проведено экспериментальное исследо-



**Рис. 5.** Изменение соотношения интенсивностей люминесценции в красной и зеленой частях спектра в зависимости от концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$

вание спектров люминесценции ап-конверсионных наночастиц, содержащих различные концентрации редкоземельных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . В ходе эксперимента было установлено, что спектры излучения наночастиц, содержащих редкоземельные ионы имеют два интенсивных пика в видимой области. Первый пик, соответствующий длинам волн 515 нм и 550 нм, соответствует переходу с уровня  ${}^4\text{F}_{7/2}$  на уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$  и с уровня  ${}^4\text{S}_{3/2}$  на уровень  ${}^4\text{I}_{15/2}$ . Второй пик на длине волны 673 нм, соответствует переходу  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ . Также рассмотрено изменение соотношения интенсивностей люминесценции в красной и зеленой частях спектра при изменении концентрации ионов акцепторов.

Изменение интенсивностей различных пиков дает информацию о механизмах заселения различных уровней, а суммарная интенсивность служит обоснованием для выбора оптимальной концентрации легирующих примесей. Данные наночастицы, обладают высокой интенсивностью ап-конверсионной люминесценции и могут быть использованы в медицинской диагностике.

*Выражаю искреннюю благодарность с.н.с. лаборатории лазерной биоспектроскопии Рябовой Анастасии Владимировне за помощь в проведении эксперимента и обсуждении результатов, аспирантам*

*лаборатории Холодцовой Марии Николаевне и Поминовой Дарье Вячеславовне за помощь в редакции публикации, а также сотрудникам Научного центра лазерных материалов и технологий ИОФ РАН Кузнецову Сергею Викторовичу и Ясыркиной Дарье Семеновне за предоставленные образцы.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию; пер. с японского-2-ое издание-М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.-с.86.
2. Оптическая биомедицинская диагностика [под редакцией В. В. Тучина]. В 2-х томах. Т. 2. М.: Физматлит, 2007.
3. Глузман Д.Ф., Осинский С.П. Молекулярные технологии в диагностике злокачественных новообразований. Статья для журнала "DOCTOR". 2003. №4. URL: [http://www.cancer.ic.cu.ua/index\\_5\\_9.htm](http://www.cancer.ic.cu.ua/index_5_9.htm) (дата обращения 11.09.2012).
4. Nanofluorides / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Osiko // Elsevier B.V. Journal of Fluorine Chemistry. 132 (2011) P.1012-1039.
5. Asadishad B., Vossoughi M., Alemzadeh I. Folate-receptor-targeted delivery of doxorubicin using polyethylene glycol-functionalized gold nanoparticles // Ind. Eng. Chem. Res. 2010, vol. 49, pp. 1958-1963.
6. Hsieh J.M., Ho M.L., Wu P.W., Chou P.T., Tsaih T.T., Chi Y. Iridium-complex modified CdSe/ZnS quantum dots: A conceptual design for bifunctionality toward imaging and photosensitization. // Chem. Commun. 2006, pp. 615.
7. Etchart I., Huignard A., Bérard M., Nordin M.N., Hernández I., Curry R. J., Gillin W. P., Cheetham A. K. Oxide phosphors for efficient light upconversion:  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{RE}_2\text{BaZnO}_5/\text{RE} = \text{Y, Gd}$ . // J. Mater. Chem. 2010, vol. 20, pp. 3989.
8. François Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev., 2004.
9. Ovsyankin V. V., Feofilov P. P. // Jetp Lett., 1966, 4, 317.
10. Isabelle Etchart. Department of Materials Science and Metallurgy. Thesis: «Metal Oxides for Efficient Infrared to Visible Upconversion», University of Cambridge.
11. Synthesis and Luminescent Characteristics of Submicron Powders on the Basis of Sodium and Yttrium Fluorides Doped with Rare Earth Elements / S.V. Kuznetsov, A.V. Ryabova, D.S. Los', P.P. Fedorov, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, V.B. Loshchenov, V.V. Volkov, A.E. Baranchikov, and V.V. Osiko // Nanotechnologies in Russia, 2012, Vol. 7, Nos. 11-12, pp.615-628.
12. Feng Wang, Yu Han, Chin Seong Lim, Yunhao Lu, Juan Wang, Jun Xu. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping, Macmillan Publishers Limited, 2010.

## TRANSFER OF ELECTRONIC EXITATIONS IN UP-CONVERSION NANOPARTICLES CONTAINING RARE-EARTH IONS

© 2013 J.O. Kuznetsova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow

<sup>2</sup>A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow

In this work the luminescent properties of  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  doped fluoride nanopowders were investigated. Upconversion luminescence spectra of  $\text{Er}^{3+}$  ions in visible region under 974 nm excitation (absorption band of ions  $\text{Yb}^{3+}$ ) were experimentally obtained. Regularities of up-conversion luminescence of  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$  nanoparticles depending on ratio of rare earth ions concentrations were established. In future we are going to use the investigated nanoparticles for ontological diseases diagnosis.

Key words: up-conversion nanoparticles, rare earth ions, spectroscopy.

*Julia Kuznetsova, Student, 5 year, National Research Nuclear University «MIFI», N.G. Basov Graduate School of Physics; A.M. Prokhorov General Physics Institute Russian Academy of Sciences, Laser Biospectroscopy Lab. E-mail: jul.kuznetsova\_2010@mail.ru*