

Львівський національний університет імені Івана Франка
Фізичний факультет
Кафедра експериментальної фізики

УДК 535.37

Магістерська робота на тему:

**Люмінесценція наночастинок YVO_4 ,
активованих йонами Ce^{3+} , Tb^{3+} та Eu^{3+}**

Виконав студент II курсу групи ФЗФМ-21с
спеціальності 104 Фізика та астрономія
Табінський Ю.В.

Керівник: доц. Малий Т.С.

Рецензент: с.н.с. Шпотюк Я.О.

м. Львів – 2022р.

Анотація

Синтезовано наночастинки YBO_3 темплатним методом з використанням поверхнево-активного олігопероксиду. Щойно синтезовані наночастинки перебувають в аморфній фазі і відпал наночастинок при температурі 800°C сприяє утворенню нанокристалічних частинок, розмір яких залежить від концентрації ПАП. Однак у результаті високотемпературного відпалу 800°C наночастинки зазнають агрегування. Агрегування зменшується якщо наночастинки отримувати у присутності олігомерів. У такому випадку більшість агрегатів мають розмір менше 100 нм. Також відпал наночастинок отриманих у присутності олігопероксидів у якості темплатів покращує люмінесцентні параметри. Виявлено ефективне перенесення енергії збудження від іонів Ce до іонів Tb в $\text{YBO}_3\text{-Ce,Tb}$ та від іонів Tb до Eu в $\text{YBO}_3\text{-Ce,Tb,Eu}$, що дає можливість отримати люмінесцентні наночастинки трьох кольорів, що створює перспективи використання наночастинок біологічного маркування.

Abstract

YBO_3 nanoparticles were synthesized by the template method using a surfactant oligoperoxide. As-synthesized nanoparticles are in the amorphous phase and annealing of nanoparticles at 800°C promotes the formation of nanocrystalline particles, the size of which depends on the concentration of SAP. However, during the high-temperature annealing the nanoparticles undergo aggregation. Aggregation decreases if nanoparticles are annealed in the presence of oligomers with an average size of less than 100 nm. Annealing of nanoparticles obtained in the presence of oligoperoxides as templates also improves luminescent parameters. The efficient transfer of excitation energy from Ce ions to Tb ions in $\text{YBO}_3\text{-Ce, Tb}$ and from Tb to Eu ions in $\text{YBO}_3\text{-Ce, Tb, Eu}$ has been revealed, which makes it possible to obtain luminescent nanoparticles of three colors, which creates possibility for bioimaging.

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Особливості люмінесценції нанорозмірних кристалів та механізми перенесення енергії до люмінесцентних центрів.	7
1.1 Розмірні та квантово розмірні ефекти в наночастинках	7
1.2 Механізми передачі енергії збудження до люмінесцентних центрів	15
2. Методики проведення синтезу боратів та люмінесцентно-кінетичних досліджень.	25
2.1 Методика синтезу наночастинок YVO_3 , активованих йонами Ce, Tb, Eu	25
2.2 Структурні та морфологічні дослідження	26
2.3 Методика проведення люмінесцентно-кінетичних досліджень	29
3. Люмінесцентно-кінетичні дослідження YVO_3 , активованих йонами Ce, Tb та Eu	31
3.1 Люмінесцентні властивості $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%)$	31
3.2 Спектральні параметри наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%),\text{Tb}(15\%)$	32
3.3 Люмінесцентні параметри $\text{YVO}_3\text{-Ce}(15\%),\text{Tb}(5\%),\text{Eu}(5\%)$	35
3.4 Дослідження наночастинок боратів методами люмінесцентної мікроскопії	36
Висновки	38
Список використаних джерел	39

Вступ

Глобальний вплив нанотехнологій на технічний прогрес вимагає створення різноманітних органічних і неорганічних наноматеріалів з широким спектром властивостей для їх функціонального використання. Зокрема активно розробляються нові матеріали та підходи напрямлені на вирішення важливих проблем фармацевтики, цільової доставки ліків та білків, клінічної та медичної діагностики, виявлення та ідентифікації патологічних клітин і канцерогенних тканин, патогенів та біологічно шкідливих агентів і т.д.

Одним із основних методів ідентифікації біооб'єктів та дослідження біологічних процесів на сьогоднішній час є люмінесцентна мікроскопія із високим оптичним розділенням. Для люмінесцентних мікроскопів традиційно використовують в ролі люмінесцентних міток органічні барвники, зокрема на основі люмінесцентних наноконструкцій (НК), які базуються на похідних флуоресцеїну (флуоресцеїн, родамін, флуоресцеїнізотіоціанат – FITC, карбоксифлуоресцеїн сукцинімідоловий ефір - CFSE), або їх аналогів (Атто 488, Alexa 488) [1–3]. Ці барвники володіють смугами випромінювання, що розташовані в зелено-оранжевій області спектра, та характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції та ефективно збуджуються в області 320-480 нм, що дає можливість проводити біологічні дослідження на люмінесцентних мікроскопах із скляною оптикою. Люмінесцентні мітки приєднують або до поверхні НК або до поверхні білка, який, у свою чергу, ковалентно зв'язаний з НК. Такі підходи до маркування мають як переваги - легкість процедури маркування, так і володіють рядом недоліків, зокрема характеризуються значною спектральною шириною смуг випромінювання, деградацією світловиходу при опроміненні ультрафіолетом, органічні барвники не можуть служити платформою для додаткового приєднання до них ізотопних міток чи лікувальних препаратів.

Один з підходів до створення стійких до ультрафіолетового (УФ) збудження люмінесцентних наночастинок є інкапсуляція флуоресцеїну чи його

похідних в нанокмпозитних ядрах на основі ліпосом, полісахаридів, органічних силікатів чи фосфатів кальцію[4,5]. Синтетичні полімери, в тому числі функціональні розгалужені і блок-кополімери, також використовувались для іммобілізації і інкапсуляції різних сполук, таких як флуоресцеїн[6]. В даний час розробляються новітні перспективні підходи контрольованої нуклеації люмінесцентних неорганічних солей, оксидів наночастинок і колоїдів, легованих іонами лантанідів, в тому числі люмінофори типу "ядро-оболонка"[7,8] на основі боратів і ванадатів Y, La, Lu і Gd, легованих іонами лантанідів з можливістю збудження їх люмінесценції в діапазоні 340-390 нм. Однак, проблеми використання таких зондів досі існують. Це і небажане зміщення в УФ-напрямку краю збудження люмінесценції наночастинок при диспергуванні їх у воді, і відсутність функціональної полімерної оболонки, яка б забезпечувала захист їх поверхні від води і можливість прикріплення до них біологічних векторів.

Таким чином, створення і функціоналізація нових неорганічних нанорозмірних люмінесцентних мультиколірних маркерів із спектрально-вужькими смугами випромінювання в різних діапазонах видимого спектру для розпізнавання та маркування біологічних об'єктів є актуальною проблемою для колоїдної хімії та хімії полімерів, фізики, мікробіології, медицини, охорони навколишнього середовища та біобезпеки.

Не дивлячись на значну кількість відомих неорганічних люмінесцентних матеріалів, що містять іони лантанідів, вибір можливих систем для люмінесцентних міток є непростим, оскільки вони повинні бути негігроскопічними при використанні у водних біологічних середовищах, матриця повинна забезпечувати ефективне поглинання збуджуючого світла в області 320–400 нм та передачу енергії до центра люмінесценції, оскільки власне (внутрішньоцентрове) поглинання іонів рідкісноземельних елементів, що володіють $4f-4f$ -люмінесценцією є слабке. З огляду на це, в рамках проекту синтезовано наночастинок на основі $REVO_3-Ce, Ln$ та $REVO_4-Bi, Ln$ ($RE = Y, Gd$; $Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}$). В наночастинках боратів поглинання в ближній

УФ-області буде забезпечене співактивуванням іонами церію, які володіють дозволеними 4f-5d поглинальними електронними переходами і ефективно передають енергію збудження до центрів люмінесценції (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}). У ванадатах край поглинання в області 350 нм формується переходами із перенесенням заряду за участю домішкових іонів вісмуту, і далі енергія збудження від матриці наночастинок передається до люмінесцентних центрів.

Наночастинки боратів, активовані рідкоземельними люмінесцентними домішками, можна синтезувати різними методиками: шляхом хімічного осадження із відповідних розчинів солей, гідротермальним, сольвотермальним, золь-гель методом та термічним розкладом складних прекурсорів. Для мічення біологічних об'єктів всередині клітин та для забезпечення одночасного маркування різних біоб'єктів в змішаних культурах люмінесцентні наночастинки повинні мати: 1) розміри зерна в межах 20-50 нм із заданим розподілом за розмірами, формою та морфологією, що забезпечить достатню інтенсивність свічення для реєстрації; 2) вузькі смуги випромінювання в різних ділянках спектра для одночасного мічення різних біологічних об'єктів; 3) функціональну полімерну оболонку, що забезпечить біологічну толерантність, сумісність з середовищами різної природи та можливість взаємодіяти з біологічними об'єктами.

Розділ 1. Особливості люмінесценції нанорозмірних кристалів та механізми перенесення енергії до люмінесцентних центрів.

1.1 Розмірні та квантово розмірні ефекти в наночастинках

Наночастинки характеризуються тим, що частка поверхневих атомів є співмірною із загальною кількістю атомів чи молекул. Закони наносвіту стають дещо іншими, а інколи і навіть принципово іншими ніж у макроскопічному світі. Це стосується різноманітних фізичних та хімічних властивостей.

Квантово-розмірними називають такі системи, в яких виявляються квантові властивості, що залежать від розмірів цієї системи і її форми. В об'ємних матеріалах розглядають тривимірні електронні системи макроскопічних розмірів. У цьому випадку електрони провідності делокалізовані і переміщуються вільно в межах усього середовища. Коли ми будемо зменшувати один або більше розмірів матеріалу до величин, близьких до кількох міжатомних відстаней, ситуація з погляду квантово-механічних властивостей суттєво змінюватиметься.

В залежності від умов, в яких формується домішкова агрегатна фаза, низькорозмірна система перебуває в стані певної розмірності.

До низькорозмірних систем відносяться двомірні – 2D (шаруваті матеріали та квантові ями), одномірні – 1D (лінійні ланцюгові матеріали і квантові дроти) та нуль вимірні – 0D (маленькі мікрочастинки і квантові точки) системи. Оптичні властивості низькорозмірних систем суттєво відрізняються від оптичних властивостей тривимірних систем. Ця відмінність обумовлена модифікацією розподілу енергетичних рівнів та густини станів, що спричинена просторовим обмеженням руху екситонів, електронів і дірок. Виникнення квантових енергетичних рівнів в низькорозмірних системах (квантово-розмірний ефект) можна доволі просто зрозуміти на прикладі поведінки енергетичних рівнів електрона, розміщеного в потенціальній ямі безмежної глибини (рис.1.1) [9]

Хвильові функції і енергетичні рівні частинки в такій задачі є добре відомі і записуються:

$$\psi_n(z) = \left(\frac{2}{L_z}\right)^{\frac{1}{2}} \cos \frac{n\pi z}{L_z} \quad (1.1)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L_x}\right)^2, n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2)$$

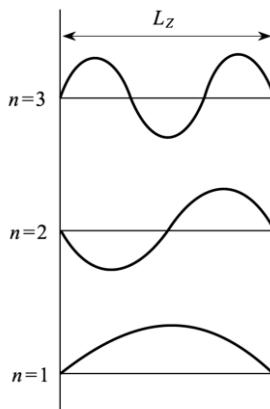


Рис. 1.1. Частинка в ямі з безмежно високим потенціальним бар'єром [9].

Залежність енергії E носіїв заряду в мікрочастинці (наночастинці) задається виразом:

$$E = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8e^e}{4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0 R} \quad (1.3)$$

де R - радіус наночастинки, E_g - ширина забороненої зони об'ємного кристала. Другий доданок у рівнянні (1.3) представляє собою розмірну енергію носіїв заряду. Третій доданок відображає кулонівську взаємодію між носіями заряду. В граничному випадку, при великих значеннях R , E співпадає з величиною E_g , характерною для об'ємного кристала. На рис. 1.2 показано кристалічні об'єкти різної розмірності та розподіл електронних станів.

Пояснення квантово-розмірного ефекту ґрунтується на використанні лінійних комбінацій атомних та молекулярних орбіталей для обчислення енергетичних рівнів в напівпровідникових наночастинках [10].

В цьому наближенні кристал нанометрового розміру ототожнюється дуже великій кількості молекул. Рис. 1.2 ілюструє цю ситуацію якісно. В граничному випадку двохатомної молекули атомні орбіталі двох існуючих атомів утворюють дві молекулярні орбіталі (МО) – зв'язувальна та незв'язувальна. Зв'язувальна молекулярна орбіталь лежить нижче від незв'язувальної

молекулярної орбіталі. При збільшенні числа атомів (у випадку великих кристалів) молекулярні орбіталі утворюють зони. Заповнені МО формують валентну зону, а незаповнені МО – зону провідності. Енергетична різниця між ними і є ширина забороненої зони кристалу.

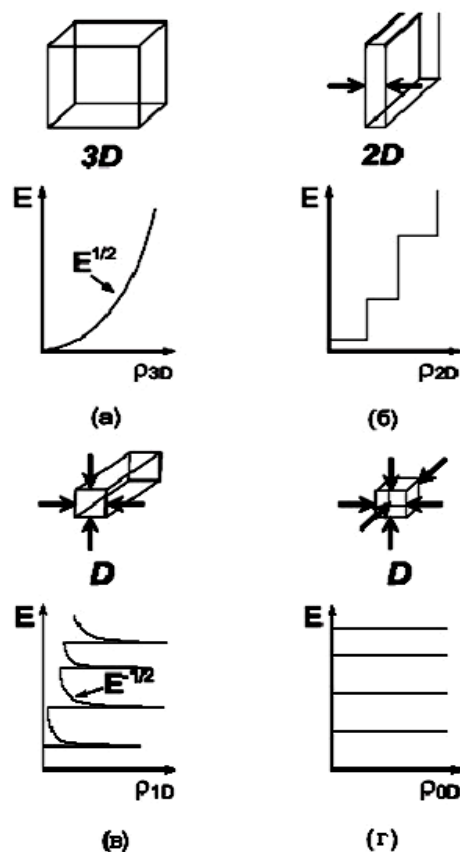


Рис. 1.2. Кристалічні об'єкти та густина електронних станів в них: масивний кристал -3D (а), квантова яма – 2D (б), квантовий дріт – 1D (в), нульвимірний кристал - 0D (г) [9]

Енергетичні параметри нанокристалів в цій моделі відповідають проміжному випадку між об'ємним кристалом та молекулою. З рис. 1.3 чітко видно тенденцію у зміні E_g і у розщепленні зони на дискретні енергетичні рівні при переході від окремої молекули до об'ємного кристалу. Однак, внаслідок обмежень швидкодії комп'ютерів, немає можливості розрахувати енергетичну структуру великих кластерів.

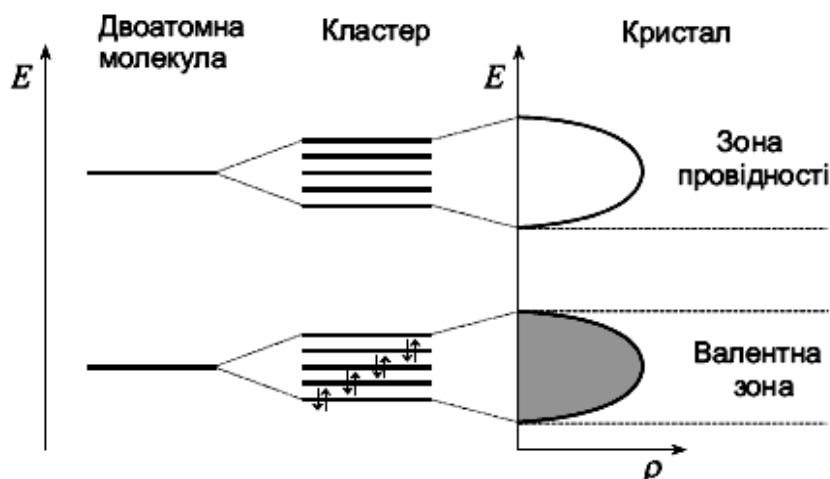


Рис. 1.3. Перехід від електронних рівнів двоатомної молекули до енергетичних зон кристалу [9]

У вище приведений формулі (1.3) екситонні параметри явно відсутні, однак вони є домінуючими у спектрі поглинання (СП) і спектрі люмінесценції (СЛ) напівпровідників. З урахуванням наявності екситонів квантово-розмірний ефект може бути класифікований на 3 категорії: слабе обмеження, проміжне і сильне в залежності від співвідношення між радіусом нанокристалу R_{QD} , радіусом електрона r_e , радіусом дірки r_h , і борівським радіусом екситона $r^{\text{екс}}$. [11] Припускається, що нанокристал має форму сфери, а радіуси електрона, дірки і екситона визначаються наступними співвідношеннями.

$$r_e = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_e e^2} \quad \text{і} \quad r_h = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m_h e^2} \quad (1.4)$$

$$r_{\text{екс}} = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{\mu e^2} \quad (1.5)$$

Сильне обмеження відповідає випадку $R_{\text{QD}} \ll r_e, \quad r_h < r^{\text{екс}}$. Підкреслимо, що в цьому випадку радіус нанокристала R_{QD} є меншим за радіус екситона, і, здавалось би, що термін "екситон" у цьому випадку несумісний. Індивідуальний рух електрона e^- і дірки e^+ квантується, а кулонівська енергія їх взаємодії є набагато меншою, ніж енергія квантування.

Поведінка екситонів в нанокристалах CaAs, CdS, CdSe і CdTe добре описується в рамках режиму сильного обмеження (сильного квантування). Енергія основного стану в цьому випадку запишеться:

$$E(R) = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248R_y^* \quad (1.6)$$

де другий доданок – кінетична енергія електрона і дірки, а третій доданок – кореляційна енергія. У випадку проміжного обмеження ($r_h < R_{QD} < r_e$) квантування зазнає рух електрона, а дірка є зв'язана з електроном кулонівською взаємодією.

Слаба взаємодія відповідає випадку $R_{QD} \gg r^{екс} > r_e, r_h$. Тут квантово-розмірний ефект приводить до появи розмірної енергії в кінетичній енергії екситона як цілого, збільшення енергії зв'язку екситона. Наночастинки CuCl з нанометровими розмірами є типовим прикладом режиму слабого обмеження. Типові експериментальні результати для цих трьох випадків показані на рис. 1.4. Нанокристали CdS, CuBr і CuCl належать до сильного, проміжного і слабого режимів обмеження (квантування) відповідно. У випадку слабого обмеження край поглинання формується екситонними переходами і в міру зменшення розмірів наночастинок (нанокристалів) відбувається зсув екситонної смуги поглинання у високоенергетичну область (голубий зсув) (рис. 1.4, випадок для наночастинок CuCl).

У випадку сильного квантування зникає структура, характерна для екситонного поглинання. Натомість, поряд з голубим зсувом, з'являється осцилююча структура в СП унаслідок переходів на квантово-енергетичні стани електрона в зоні провідності (рис. 1.4, випадок для наночастинок CdS) [12].

Найбільш детально вивченими мікрочастинами є CuCl, вбудовані в кристалічну матрицю NaCl або в скляну матрицю, або органічну матрицю. В кристалах CuCl енергія зв'язку екситона складає 0,2 еВ, а його радіус – 7 Å.

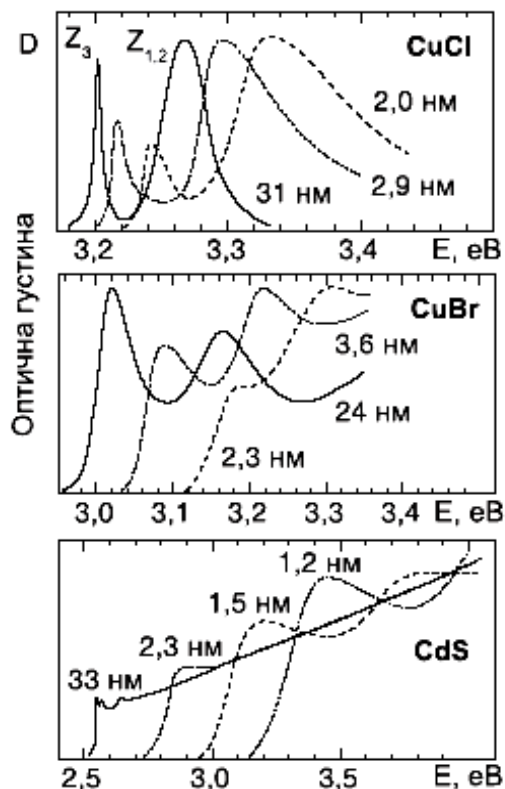


Рис. 1.4. Спектри поглинання нанокристалів CuCl, CuBr та CdS при $T=4,2$ К.

Середній радіус відповідних нанокристалів вказаний на рисунку[9].

Оскільки мінімальний середній радіус a мікрокристалів, які вдається виростити, складає 15 \AA , в мікрокристалах CuCl завжди виконується умова $a > r^{екс}$, тому цей матеріал є зручним об'єктом для дослідження розмірного квантування енергетичного спектру екситонів.

Отже, як показано вище, явище розмірного квантування квазічастинок приводить до суттєвої перебудови енергетичного спектра мікрокристалів та безпосередньо проявляється в їх оптичних спектрах поглинання та люмінесценції.

Люмінесценція напівпровідникових нанокристалів (мікрокристалітів) залежить також від співвідношення площі поверхні, що оточує нанокристал, і його об'єму та умов приготування нанокристалів. В деяких зразках спостерігається рекомбінація донорно-акцепторних пар, а в деяких – краєва люмінесценція, яка при низьких температурах містить смуги вільних та зв'язаних екситонів [13].

Типові СЛ мікрочисталітів CuCl (випадок слабого обмеження) приведені на рис. 1.5.

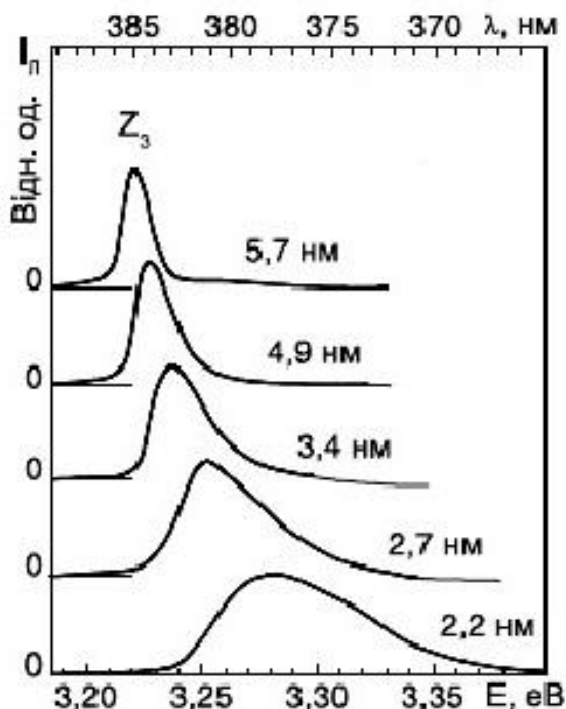


Рис. 1.5. Спектри екситонної люмінесценції наночисталітів CuCl різних розмірів при $T=77\text{ K}$ [9].

Важливо відзначити ще одну особливість люмінесценції наночисталітів. Наявність домішок чи дефектів визначає люмінесцентні характеристики об'ємних кристалітів. Інша ситуація може реалізуватися в наночисталах. Нанометровий розмір наночистала може містити $10^4 \div 10^5$ атомів. Ця ситуація проявляється у СЛ наночисталітів AgBr, який є матеріалом із непрямыми переходами.

На рис. 1.6. приведені СЛ наночисталітів AgBr, середній розмір котрих змінюється від 11,9 до 4,2 нм. Високоенергетична смуга люмінесценції, котра спостерігається при 2,7 еВ відноситься до люмінесценції непрямих екситонів, а смуга в області 2,5 еВ пов'язана з екситонами, локалізованими на домішкових аніонах.

На відміну від СЛ об'ємного кристалі AgBr інтенсивність люмінесценції непрямого екситона є співмірною з інтенсивністю люмінесценції зв'язаного екситона. Відношення інтенсивності люмінесценції непрямого екситона до інтенсивності люмінесценції екситона, зв'язаного на домішці Γ^- , збільшується зі

зменшенням розміру нанокристалів AgBr. Це збільшення вказує на те, що число нанокристалів, вільних від домішок, збільшується зі зменшенням середнього розміру нанокристалів. В той же час, загасання люмінесценції непрямого екситона описується експонентою з постійною загасання, характерною для вільного, непрямого екситона. Голубий зсув смуги люмінесценції непрямого екситона (рис. 1.6) обумовлений квантово-розмірним ефектом для екситона.

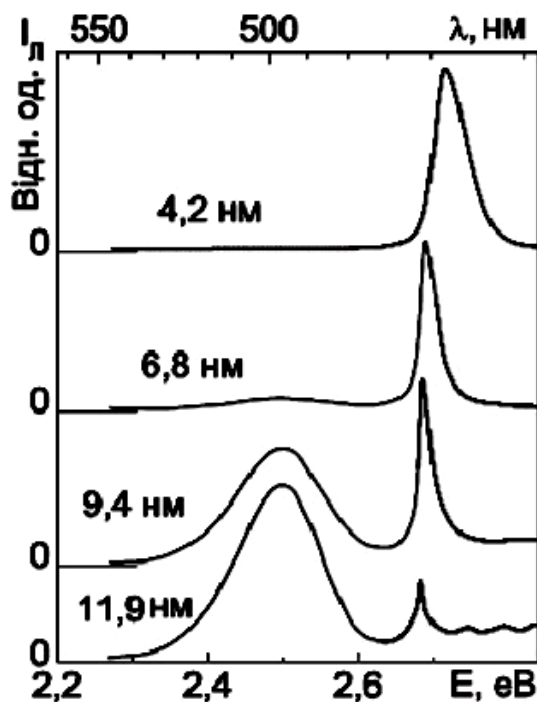


Рис. 1.6. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів AgBr різних розмірів при $T = 2 \text{ K}$ [9].

Виходячи з вищевикладеного, можна стверджувати, що проблема синтезу і дослідження напівпровідникових нанокристалів є виключно складною науковою і технологічною проблемою, котра далека до завершення. Однак, реальні можливості різного функціонального застосування таких наноструктур стимулюють їх інтенсивні дослідження з використанням різних теоретичних та експериментальних методик. Варто відзначити, що більшість досліджень квантово-розмірного ефекту в оптичних властивостях напівпровідникових нанокристалів стосуються аналізу краю фундаментального поглинання.

1.2 Механізми передачі енергії збудження до люмінесцентних центрів

Особливості люмінесценції іонів лантанідів (III).

Тризрядні іони лантанідів (III), маючи електронну конфігурацію $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0 - 14$), проявляють три типи електронних переходів.

1. Дозволені переходи, пов'язані з перенесенням заряду, як з ліганда на метал (ligand - to - metal charge transfer, LMCT) так і з металу на ліганд (metal - to - ligand charge transfer, MLCT). Енергія цих переходів зазвичай досить висока ($\sim 40000 \text{ cm}^{-1}$), і тільки для Ln^{III} , які легко відновлюються до міри окислення +2 (Sm^{III} , Eu^{III} , Tm^{III} , Yb^{III}) або окислюються до +4 (Pr^{III} , Tb^{III}) широкі смуги переходів можуть спостерігатися при $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$.

2. Дозволені f - d переходи, енергія яких сильно залежить від оточення йона оскільки 5d орбіталей є зовнішніми і безпосередньо взаємодіють з орбіталями ліганда. Але енергія цих переходів також зазвичай досить висока ($>40000 \text{ cm}^{-1}$). На рисунку 1.7 представлена зміна енергії f - d переходів по ряду лантанідів. Для Ce^{III} характерні інтенсивні f - d переходи, довжина хвилі випускання яких може варіюватися від 290 до 500 нм.

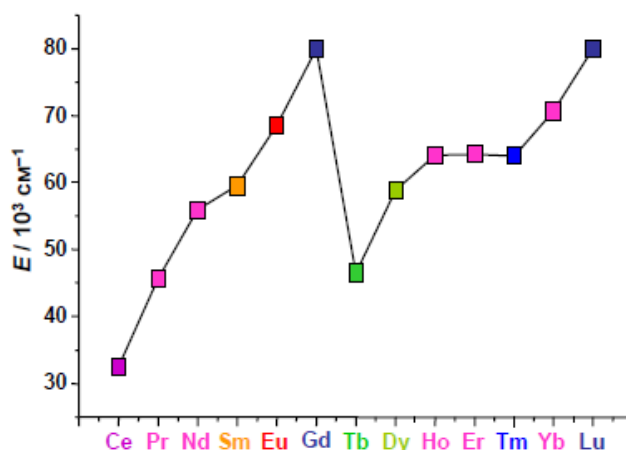


Рис.1.7. Зміна енергії f - d переходів по ряду лантанідів.

3. Заборонені і, Відповідно, що мають низькі коефіцієнти поглинання ($<10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), f - f переходи. Завдяки екрануванню 4f орбіталей від зовнішньої дії замкнутими 5p6 і 6s2 орбіталями (рис. 1.8), для цих переходів характерна

вузька ширина ліній і незалежність енергії центру мас електронного переходу від оточення іона лантаніду (III). f - f переходи легко розпізнавані і, як наслідок, іони лантанідів (III) є ідеальними кандидатами для люмінесцентних міток, зважаючи на те що детальне вивчення розщеплювання смуг f - f переходів з використанням теорії груп може дати точну інформацію про симетрію найближчого оточення Ln^{III} .

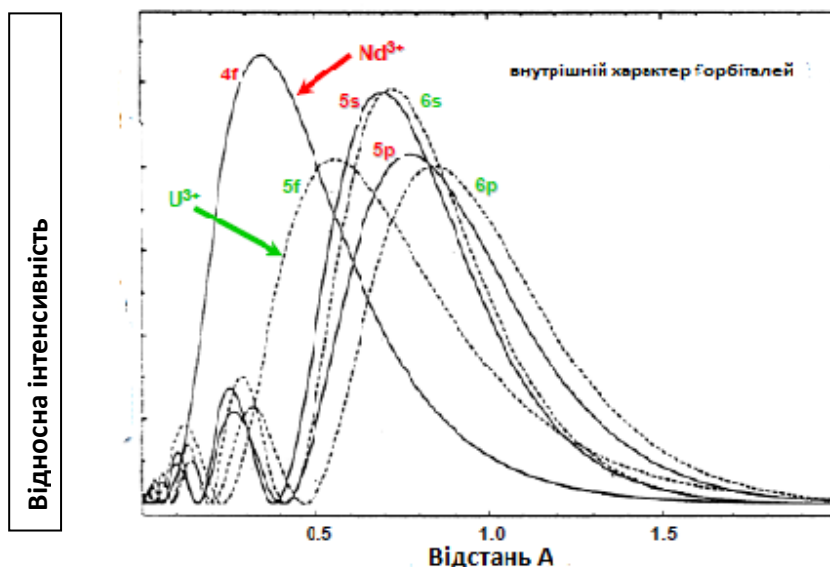


Рис. 1.8. Хвильові функції для вільних йонів Nd^{3+} и U^{3+} .

Більшість йонів лантанідів мають люмінесцентні властивості (рис 1.9) проявляючи характеристичну флуоресценцію в ІЧ області (Pr^{III} , Nd^{III} , Ho^{III} , Er^{III} , Yb^{III}) або фосфоресценцію (помаранчевий Sm^{III} , червоний Eu^{III} , Gd^{III} , люмінесцируючий в УФ області зелений Tb^{III} , жовтий Dy^{III} і синій Tm^{III}).

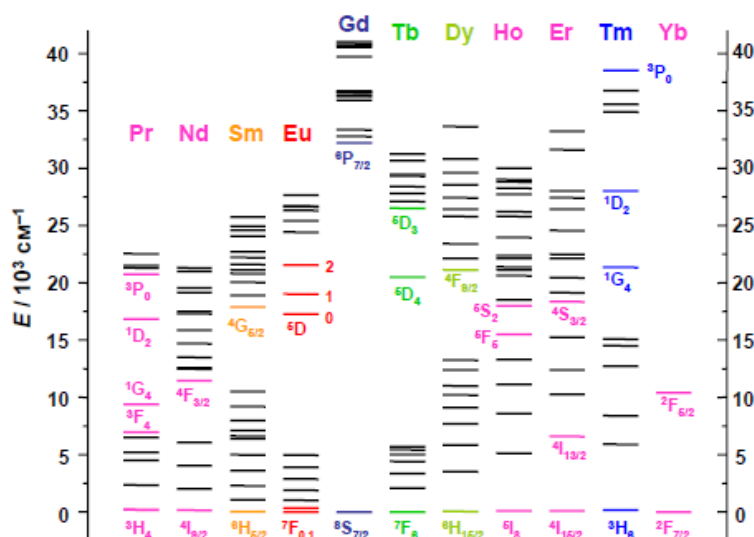


Рис. 1.9. Діаграма розташування енергетичних рівнів тризарядних іонів лантанідів.

Довжини хвиль випромінювання Ln^{III} покривають увесь спектральний діапазон: від УФ, до видимого і ближньому інфрачервоному (0.3-2.2 мкм), а вузька ширина ліній (рис. 1.10-1.11) дозволяє отримувати "чисті" кольори і відкриває можливості застосування іонів лантанідів в якості емісійних шарів при створенні зокрема електронно-променевої установки. Йони La^{III} , через відсутність 4f -електронів, і Lu^{III} , Через повністю заповнені 4f-оболонки, не проявляють f - f переходів і не мають люмінесцентних властивостей.

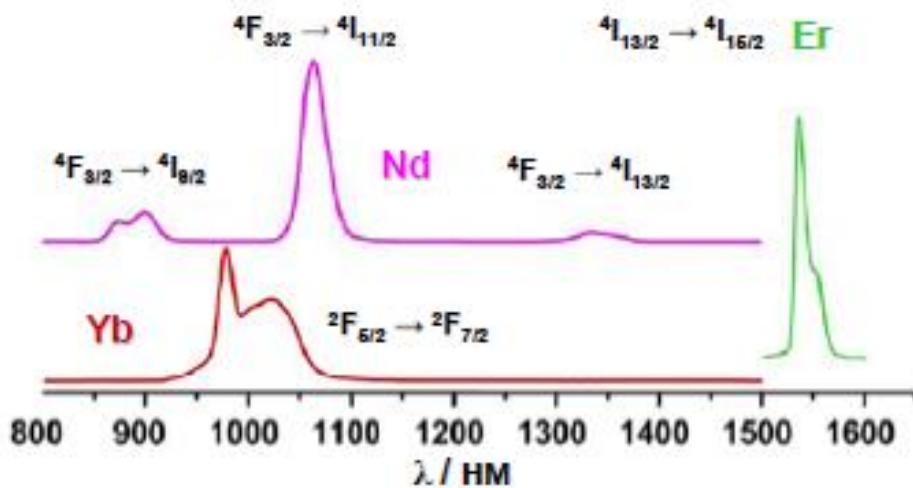


Рис. 1.10. Типові спектри люмінесценції з'єднань Nd^{III} , Yb^{III} , Er^{III} , що випромінюють в ІЧ- області спектру.

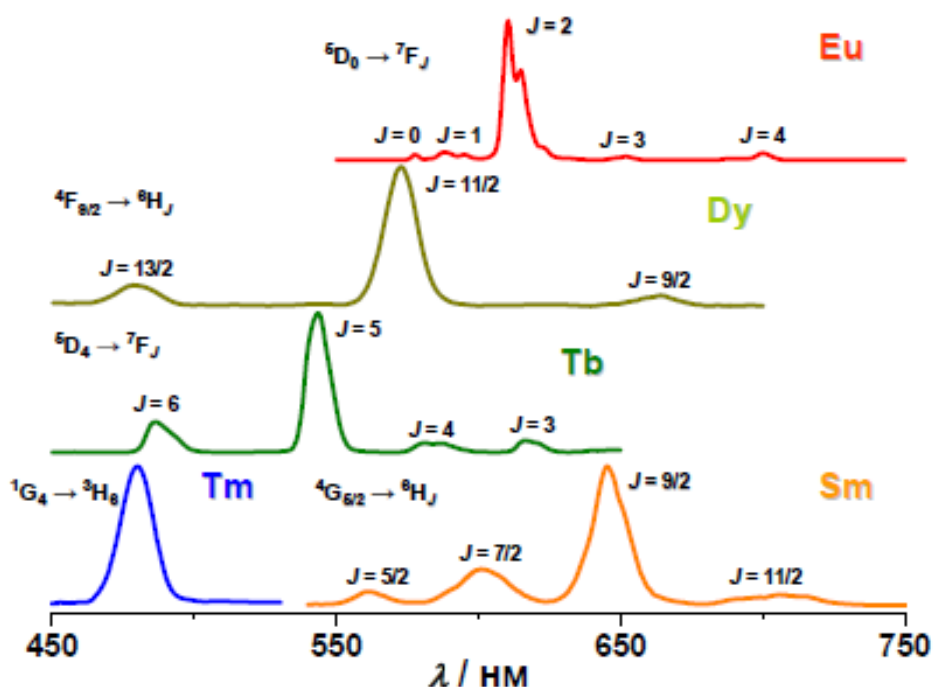


Рис. 1.11. Типові спектри люмінесценції лантанідів, що випромінюють у видимій області спектру.

Механізм люмінесценції координаційних з'єднань лантанідів (III).

f - f переходи Ln^{III} відбуваються усередині однієї і тієї ж електронної конфігурації, при цьому не змінюється орбітальний кутовий момент і електричний дипольний момент йона лантаніду (III). Тому інтенсивність f - f переходів мала, що пов'язано із заборноюю по парності. Заборона може бути частково знята при: 1) взаємодії з коливальними станами, які можуть тимчасово змінювати геометричне оточення йона і, таким чином, його симетрію; 2) JJ'-змішуванні; 3) змішуванні з електронними конфігураціями протилежної парності (5d орбіталей, орбіталі ліганда або стану з перенесенням заряду)[14]. Проте внаслідок екранування 4f орбіталей сила взаємодії між ними і навколишніми лігандами, а, отже, міра перекривання коливальних, електронних станів і 4f хвильових функцій, мала. Таким чином пряме збудження йонів лантанідів (III) тільки в окремих випадках може привести до одержання матеріалів з високим квантовим виходом люмінесценції[15]. Вирішення проблеми полягає у використанні непрямого збудження або "ефекту антени", який був уперше виявлений Вейсманом в 1942 році для комплексів лантанідів

(III) з органічними лігандами і доповнений згодом Ваном і Кросбі. Процес протікає в три стадії (Рис. 1.12, 1.13) : 1) світло поглинається найближчим оточенням йона; 2) енергія переноситься на йон Ln^{III} через, головним чином, триплетний стан ліганда і 3) відбувається випускання характеристичного випромінювання йона. Можлива також сенсibilізація люмінесценції іонів лантанідів через стани з перенесенням заряду (для Sm^{III} , Eu^{III} і Yb^{III}) і енергетичні рівні іонів перехідних d- елементів (для Nd^{III} , Yb^{III}).



Рис.1.12. Схема сенсibilізації люмінесценції йона Ln^{III} в координаційних з'єднаннях.

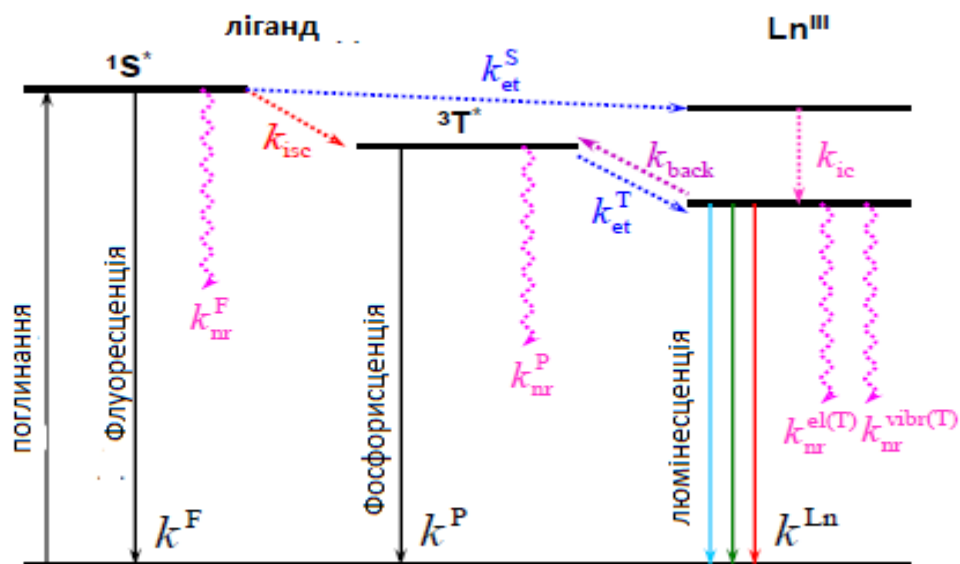


Рис. 1.13. Діаграма основних шляхів міграції енергії в координаційних з'єднаннях лантанідів (III) (back = зворотне перенесення енергії, el = електронний, vibr = коливальний, pr = безвипромінювальний, (T) = залежить від температури).

Перенесення енергії на рівні лантаніду може здійснюватися і через синглетні стани ліганда (k_{ek}^S , рис. 1.13), проте, оскільки час життя $^1S^*$ малий, цей процес вважається неефективним. Процеси міграції енергії на рівень Ln^{III} можуть бути також ініційовані коливаннями. Таким чином, сенсibilізація люмінесценції йонів лантанідів в координаційних з'єднаннях є складним процесом, що включає безліч різних констант швидкостей на кожній стадії процесу перенесення енергії (рис.1.13).

Зазвичай для координаційних з'єднань лантанідів розглядається спрощений шлях міграції енергії $^1S^*$ (ліганд) \rightarrow $^3T^*$ (ліганд) \rightarrow Ln^* . У рамках цих припущень квантовий вихід люмінесценції при непрямому збудженні (через ліганд) може бути представлений виразом:

$$Q_L^{Ln} = \eta_{sens} Q_{Ln}^{Ln} = \eta_{isc} \eta_{et} Q_{Ln}^{Ln},$$

де $\eta_{isc} \eta_{et}$ - ефективність інтеркомбінаційної конверсії і внутрішньомолекулярного перенесення енергії, відповідно; Q_{Ln}^{Ln} - квантовий вихід при прямому (безпосередньому) збудженні іона лантаніду. З фотохімії органічних сполук відомо, що ефективна інтеркомбінаційна конверсія протікає, якщо $\Delta E (^1S^* - ^3T^*) \geq 5000 \text{ см}^{-1}$. Ефективність же внутрішньомолекулярного перенесення енергії визначається, головним чином оптимізацією енергетичного проміжку між $^3T^*$ і резонансним рівнем іона лантаніду (III). Оскільки положення триплетного рівня залежить від природи органічного ліганда, то можливе варіювання люмінесцентних властивостей комплексу за рахунок зміни природи ліганда, а експериментальне визначення положення триплетного рівня являється дуже важливим завданням для дизайну матеріалів, що мають люмінесцентні властивості.

Теоретично процеси перенесення енергії за участю триплетного рівня ліганда описуються у рамках теорії Джадда-Офелта і включають три основні механізми: 1) диполь-мультипольний, 2) диполь-дипольний (чи Ферстера) і 3) обмінний (чи Декстера). Обмінний механізм включає подвійне перенесення

електрона і, таким чином, припускає хороше перекривання між орбіталями металу і ліганда, тоді як в диполь-дипольному механізмі дипольний момент пов'язаний з $^3T^*$ рівнем органічного ліганда перекривається з дипольним моментом 4f орбіталей (рис.1.14). Через переважно йонний характер зв'язку і екранування 4f орбіталей, для іонів лантанідів перенесення енергії зазвичай описується механізмом Ферстера

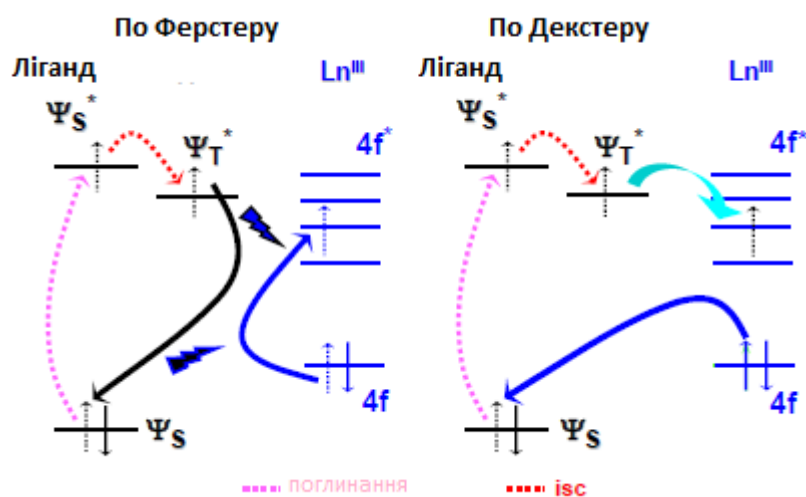


Рис. 1.14. Можливі механізми перенесення енергії з органічного ліганда на іон лантаніду (III).

Якщо прийняти, що єдиним механізмом перенесення енергії є диполь-дипольний механізм, то ефективність внутрішньомолекулярного перенесення енергії може бути визначена з рівняння:

$$\eta_{et} = \left(1 - \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right) \right) = \left[1 + \left(\frac{R}{R_0} \right)^6 \right]^{-1}$$

де τ і τ_0 - часи життя донора (ліганда) в присутності і у відсутності акцептора (йона лантаніду), R - відстань між донором і акцептором, R_0 - відстань, при якій можлива передача 50% енергії. Остання величина є характеристичною для цієї пари донор-акцептор, і може бути оцінена із спектроскопічних даних. Аналіз даних літератури показав, що для здійснення ефективного перенесення енергії для йона Європія (III) різниця між триплетним рівнем органічного ліганда і

резонансним 5D_0 рівнем ΔE (${}^3T^*-5d_0$) повинна лежати в інтервалі від 2500 до 3500 cm^{-1} , а для тербію (III), $2500 < \Delta E$ (${}^3T^*-5D_4$) $< 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Звичайно, величина енергетичного проміжку - це тільки один з чинників що визначають ефективність процесу перенесення енергії з органічних лігандів на метал. Інтеграл перекривання між спектром випускання донора (${}^3T^*$ стан ліганда) і акцептора (рівні L_n^{III}) повинні також братися до уваги. Міра взаємодії залежить від ширини спектру випускання донора і орієнтації органічного ліганда по відношенню до йона лантаніду (III). Крім того, необхідно враховувати відстань між лігандом і йоном L_n^{III} , оскільки ефективність перенесення енергії по диполь - дипольному механізму зменшується згідно з законом $(R_{DA})^{-6}$ (R_{DA} - відстань між донором і акцептором енергії). Ми розглянули чинники, що впливають на ефективність заселення резонансних рівнів йона лантаніду, проте у вираз входить також Q_{Ln}^{Ln} - квантовий вихід при прямому (безпосередньому) збудженні йона лантаніду, величина якого визначається головним чином, вірогідністю безвипромінювальних процесів[15]. Для вільних йонів вірогідність безвипромінювальних переходів тим менше, чим більше енергетичний проміжок між резонансним рівнем йона лантаніду (III) і першим рівнем основного мультиплета. З діаграми розташування енергетичних рівнів йонів лантанідів (III) (рис.1.9) випливає, що іони Eu^{III} і Tb^{III} з найбільшими значеннями $\Delta E = 12300$ (${}^5d_0 \rightarrow {}^7f_6$) і 14800 (${}^5d_4 \rightarrow {}^7f_0$) cm^{-1} , відповідно, повинні проявляти найбільшу ефективність люмінесценції. Представляють інтерес також іони Sm^{III} (7400 cm^{-1} , ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$), Dy^{III} (7850 cm^{-1} , ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$) і Tm^{III} (5800 cm^{-1} , ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_2$).

У координаційних з'єднаннях загальна константа швидкості дезактивації (обернено пропорційна спостережуваному часу життя, $\tau_{\text{набл.}}$) описується рівнянням:

$$k_{\text{набл.}} = k^r + \sum_n k_n^{nr} = \sum_i k_i^{\text{vibr}}(T) + \sum_j k_j^{\text{pet}}(T) + \sum_k k_k^{\text{'nr}}$$

де k^r і k^{nr} - константи швидкостей випромінювальних і безвипромінювальних процесів відповідно; ν_{ibr} - відноситься до коливальних процесів, ν_{ret} - до електронних процесів, k' - до інших можливих безвипромінювальних переходів. Дезактивація через коливання оточення йона Ln^{III} молекулярних груп зустрічається найчастіше і вносить найбільший вклад. Так, наприклад, у водних розчинах взаємодія з молекулами води призводить до значного гасіння люмінесценції через О-Н коливання ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) (рис 1. 15). Енергетична діаграма, що показує шляхи міграції енергії через О - Н і О - D коливання для іонів європію (III) і тербію (III) представлена на рисунку 1.15. З цих даних випливає, що чим більше проміжку між резонансним рівнем йона і першим що лежить нижче, тим менший вплив роблять коливання. Так, для дезактивації люмінесценції Eu^{III} через О-Н потрібно тільки 3 фонони, а для Tb^{III} - 4. Необхідно відмітити також, що чим менше енергії коливань груп, що оточують йон, тим менше вірогідність безвипромінювальної дезактивації. Це можна продемонструвати, наприклад при заміні О-Н ($\nu \sim 3600 \text{ см}^{-1}$) коливань на О- D ($\nu \sim 2200 \text{ см}^{-1}$) (рис. 1.15). О-Н коливання роблять найбільший вклад в процеси безвипромінювальної дезактивації іонів лантанідів, але можлива дезактивація і через N - H ($\nu \sim 3300 \text{ см}^{-1}$) і C-H ($\nu \sim 2900 \text{ см}^{-1}$) коливання. Безвипромінювальні процеси, які чинячи негативну дію на ефективність люмінесценції, можуть бути використані для вивчення будови, визначення констант стійкості комплексів лантанідів в розчинах, а також для визначення числа координуваних молекул води.

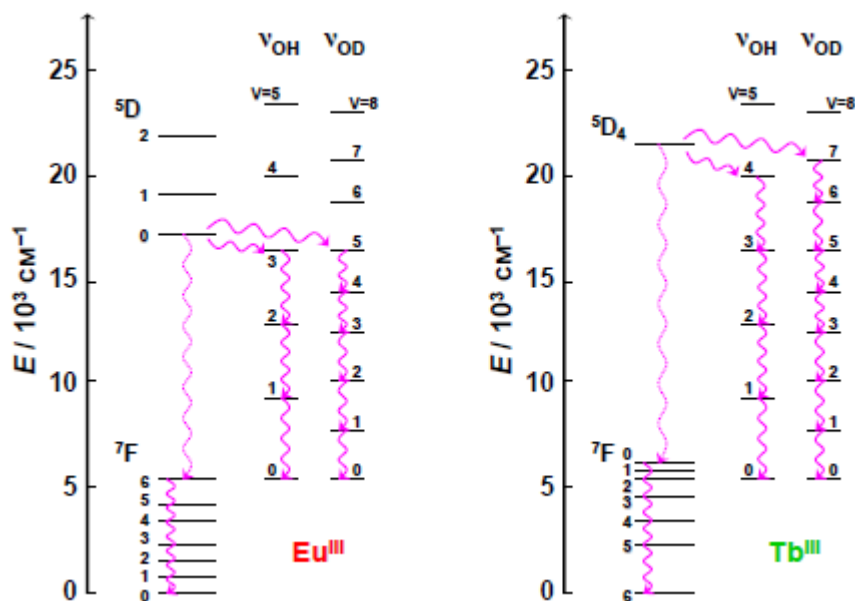


Рис. 1.15. Енергетична діаграма, що демонструє можливість безвипромінювальної дезактивації йонів Eu^{III} і Tb^{III} через О - Н і О - D коливаннями.

Підсумовуючи вищесказане, можна зробити висновок, що для дизайну координаційних з'єднань, що мають люмінесцентні властивості, необхідно: 1) створення "жорсткого оточення" центрального йона без молекулярних груп, що мають високу енергію коливань (О-Н, N - Н та ін.); 2) мінімізувати вірогідність дезактивації електронних процесів, пов'язаних з відновленням йонів Ln^{III} до Ln^{II} через стани з перенесенням заряду, а також процеси зворотного перенесення енергії за рахунок вибору ліганда з відповідним ${}^3T^*$.

Розділ 2. Методики проведення синтезу боратів та люмінесцентно-кінетичних досліджень.

2.1 Методика синтезу наночастинок YVO_3 , активованих йонами Ce, Tb, Eu

Для формування функціональної оболонки на поверхні та обмеження розміру наночастинок як темплати при синтезі наночастинок YVO_3 , використовували поверхнево-активний олігопероксид оліго(NВП-ко-ВЕР-ко-ГМА). На рисунку 2.1 представлено структуру олігопероксидного полімерного комплексу. В таблиці 2.1 представлено фізичні властивості вихідних мономерів, які використовувались для синтезу темплата.

Таблиця 2.1 - Властивості мономерних комплексів NVP, GMA та VER

		Властивості
NVP	N-vinyl-2-pyrrolidone	$d_4^{20} = 1043 \text{ кг/м}^3$ $n_d^{20} = 1,512$
GMA	Glycidyl methacrylate	$d_4^{20} = 1075 \text{ кг/м}^3$ $n_d^{20} = 1,449$
VER	Peroxide monomer: 2-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne	$d_4^{20} = 867 \text{ кг/м}^3$ [O] = 8,7%,

Поверхнево-активний гетерофункціональний олігопероксид NVP-VER-GMA був отриманий кополімеризацією гідрофобного пероксидного мономеру VER (2-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne) з гідрофільними (гідрофобними) мономерами NVP (N-vinyl-2-pyrrolidone) and GMA (glycidyl methacrylate). Полімеризацію здійснювали в цільнопаяних каліброваних дилатометрах об'ємом від 15 до 35 мл. Як ініціатор використовували N,N'-азо-ізобутиронітрил. Ініціатор і мономери розчиняли в розчиннику і завантажували в дилатометр. Після завантаження дилатометри охолоджували до температури 268 К, багаторазово почергово вакуумували і заповнювали аргоном.

Температуру процесу підтримували за допомогою водного термостату з точністю $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Хід полімеризації контролювали за показами дилатометра.

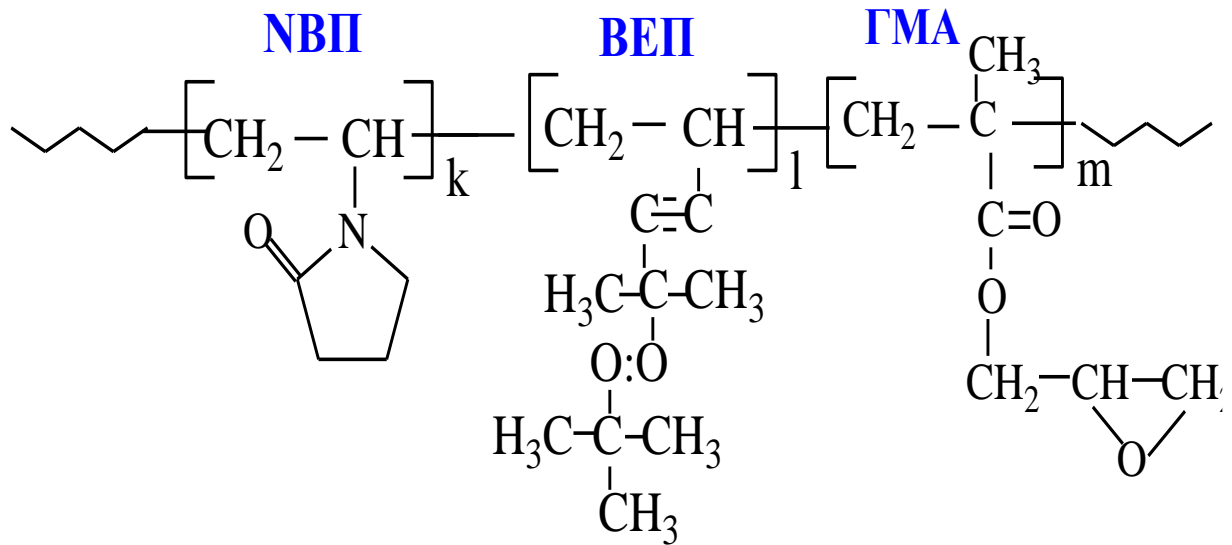


Рис. 2.1 - Будова гетерофункціонального олігопероксиду NVP-VEP-GMA (2-tert-butylperoxy-5-methyl-1-hexene-3-yne).

Наночастинки боратів були отримані методом гомогенної нуклеації із розчинів вихідних солей із додаванням та без додавання поверхнево-активного полімеру NVP-co-VEP-co-GMA. Для готували водний розчин $\text{YCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ і солі $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Оксиди Tb_2O_3 та Eu_2O_3 , розчинили в розведеній нітратній кислоті та додавали до розчинів ітрію та церію. Окремо готували водний розчин H_3BO_3 в невеликому надлишку до солей Y, Ce, Tb і Eu та нагрівали при перемішуванні до повного розчинення. Розчин солей РЗМ додавали до розчину H_3BO_3 при кімнатній температурі. Осад утворювався при поступовому доведенні рН середовища до слаболужного. Осад виділяли центрифугуванням і багатократно промивали дистильованою водою і етиловим спиртом. Отримані наночастинки відпалювались при температурах 400, 600 та 800°C із зміною часу відпалу від 0 до 2 годин.

2.2 Структурні та морфологічні дослідження

За даними рентгенівської дифракції оцінено кристалічну симетрію наночастинок YVO_3 , легованих РЗЕ, та структурні параметри зразків. Дифрактограми були отримані дифрактометром ДРОН-3. Щойно вирощені

наночастинки $\text{YVO}_3:\text{Ce},\text{Tb}$ виявляли аморфну фазу (Рис. 2.2) і тільки після відпалу при температурах 400, 600, 800°C з'являються дифракційні піки, які відповідають гексагональній кристалічній ґратці із просторовою групою симетрії $R\bar{6}_3/m$. Відпал в діапазоні температур 200-800°C суттєво не впливає на середній розмір наночастинок, так розміри відпалених наночастинок складають $a = 39 \pm 3 \text{ нм}$ (400°C), $a = 40 \text{ нм}$ (600°C), $a = 45 \text{ нм}$ (800°C).

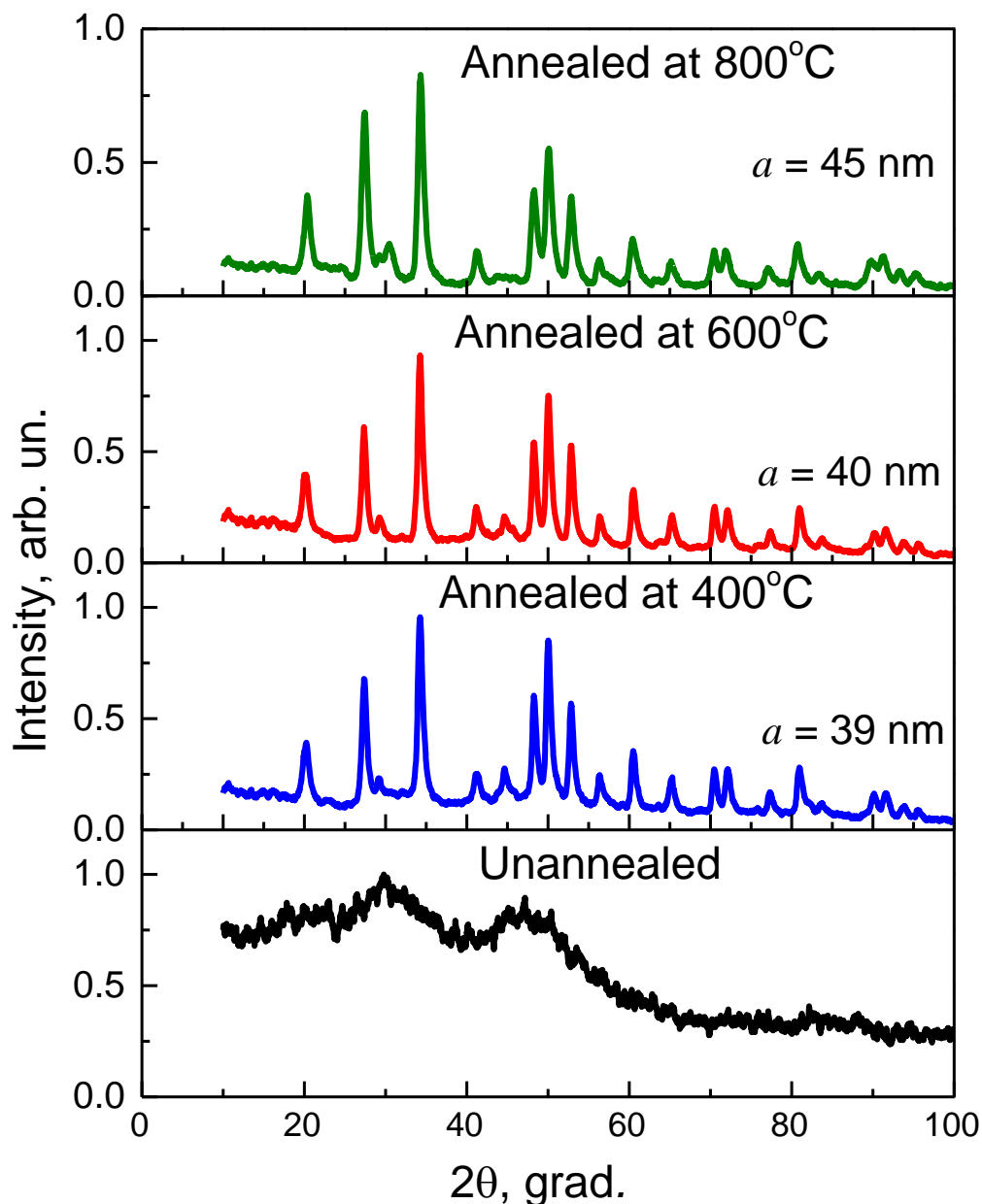


Рис. 2.2 - Дифрактограми для наночастинок $\text{YVO}_3:\text{Ce},\text{Tb}$, відпалених при різних температурах. a – середній розмір наночастинок.

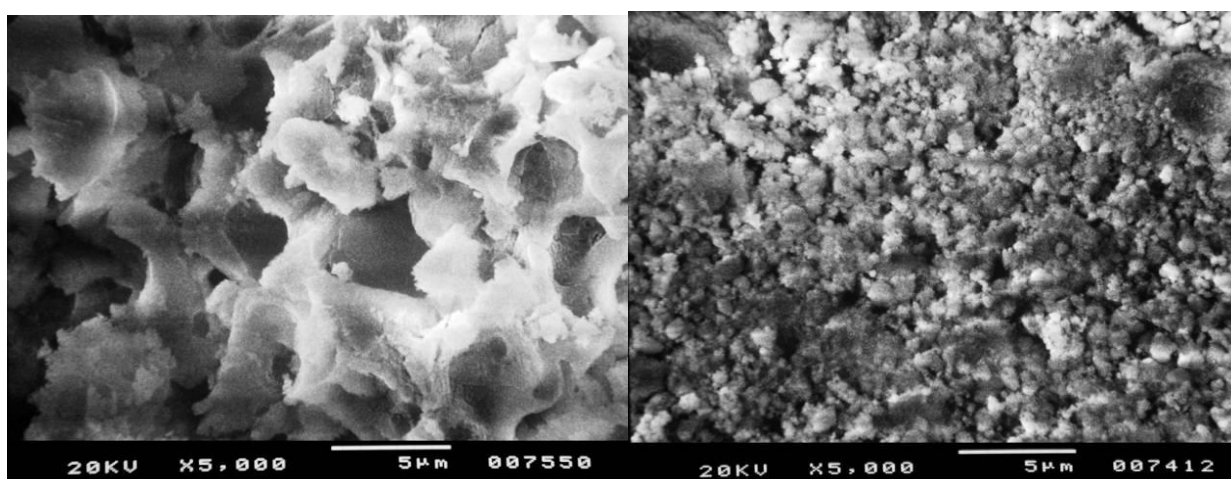
В табл. 2.2 представлено результати рентгеноструктурного аналізу наночастинок $\text{YVO}_3:\text{Tb}(15\%),\text{Ce}(3\%)$ отриманих в присутності поверхнево-активного кополімеру НВП-ВЕП-ГМА різної концентрації при обробці ультразвуком під час синтезу та відпалі при температурі 800 С протягом 0.5 год.

Таблиця 2.2 - Середні розміри наночастинок $\text{YVO}_3:\text{Tb}(15\%),\text{Ce}(3\%)$ отриманих з/без ГФО оліго(НВП-ко-ВЕП-ко-ГМА) випалених при 800°С за результатами рентгеноструктурного аналізу.

№	[олігомеру], %мас	θ , grad.	β , grad.	(hkl)	Середній розмір частинок, нм
1		0,761	0,209	(200)	45±4,0
2	1	0,770	0,218	(200)	43±4
3	10	0,817	0,234	(200)	35±3

θ - півширина максимумів; (hkl) - індекси Міллера

Із дифракційного рентгенівського аналізу видно (табл. 2.2), що, спостерігається зменшення розміру частинок YVO_3 при збільшенні концентрації оліго(НВП-ко-ВЕП-ко-ГМА).



а)

б)

Рис. 2.3 - Фотографія зі скануючого електронного мікроскопа для наночастинок YVO_3 відпалених при 800°С синтезованих без (а) та в присутності оліго(НВП-ко-ВЕП-ко-ГМА) (б).

Оскільки в процесі високотемпературного відпалу відбувається агрегація наночастинок із утворенням навіть мікронних частинок, то морфологію та розміри наночастинки YVO_3 можна було вивчати з допомогою електронної скануючої мікроскопії у геометрії «на відбивання». З рисунку 2.3 видно, що розміри агрегатів у випадку наночастинок, синтезованих у присутності оліго(NBP-ко-VEP-ко-ГМА), є значно меншими після відпалу при 800°C у порівнянні з наночастинками, синтезованими без використання полімерних темплатів. З рис. 2.4 видно, що значна частина агрегатів наночастинок має розмір в околі 100 нм.

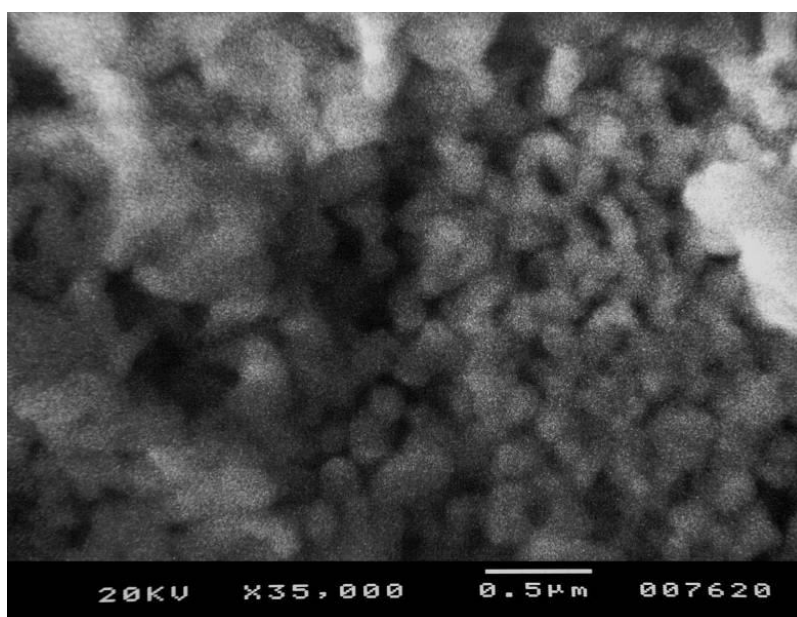


Рис. 2.4 - Фрагмент фотографії рисунка 2.3 при збільшенні 35000.

2.3 Методика проведення люмінесцентно-кінетичних досліджень

Для дослідження спектрів випромінювання і збудження люмінесценції в якості джерела збудження використовувалась воднева лампа із неперервним спектром випромінювання в області 200-400 нм. Окремі довжини хвиль збуджуючого світла виділялись з допомогою монохроматора МДР-2. Світло зі зразка потрапляло на монохроматор МДР-12. Реєстрація світла здійснювалась з допомогою фотопомножувача ФЕП-100. Схема установки для вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції представлена на Рис. 2.5.

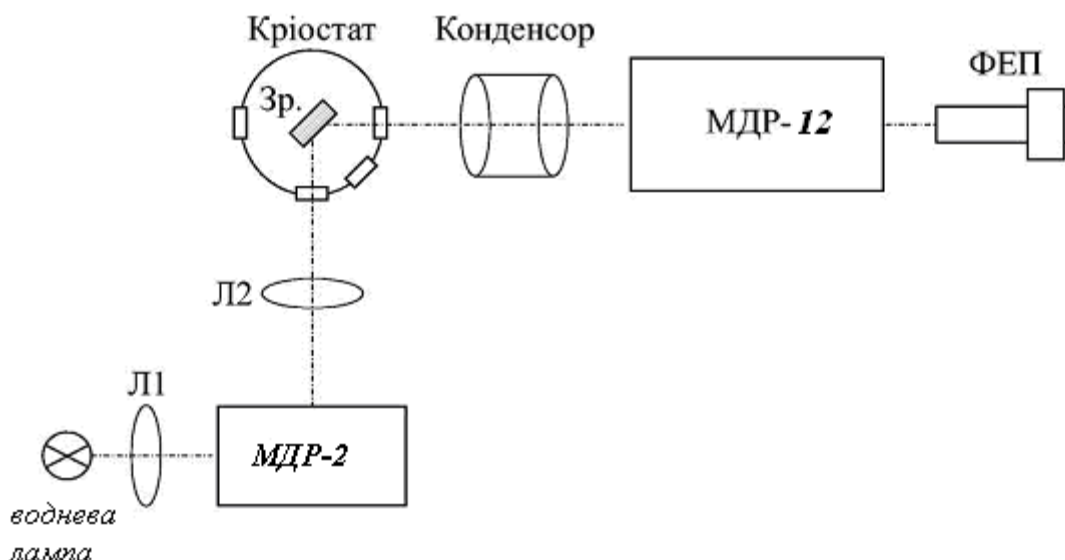


Рис. 2.5 - Схема експериментальної установки для дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції.

Спектри збудження люмінесценції нормувались при умові постійного числа падаючих на кристал квантів світла по спектру. Для цього використовувався поправочний коефіцієнт побудований з допомогою вимірювання спектру збудження фотолюмінесценції натрій-саліцилату, котрий має постійний квантовий вихід у широкому діапазоні спектру.

Дослідження кінетики післясвічення люмінесценції при збудженні імпульсною розрядною водневою лампою проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Установка дозволяє досліджувати процеси випромінювальної релаксації в часовому інтервалі 10^{-9} - 10^{-6} с. Охоплюваний діапазон довжин хвиль люмінесценції становить 200-700 нм. Досліджувані зразки поміщались у азотний кріостат. Це дає змогу проводити дослідження у діапазоні температур 77-300 К. Температура зразків контролювалась з допомогою мідь-константанової термопари. Реєстрація квантів люмінесценції здійснювалась з допомогою ФЕУ-100, котрий може працювати в режимі ліку одиничних фотонів.

Розділ 3. Люмінесцентно-кінетичні дослідження YVO_3 , активованих іонами Ce, Tb та Eu

3.1 Люмінесцентні властивості $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%)$

Варто зауважити, що невідпалені зразки наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%)$ не виявляли свічення церію в матриці YVO_3 . Люмінесценція іонів церію з'являється у зразках відпалених вже при 200°C , а її інтенсивність зростає при збільшенні температури відпалу. У зразках $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%)$ відпалених при 800°C спостерігається люмінесценція в УФ-області з максимумами при 390 та 416 нм (рис. 3.1). Така структура є характерною для іонів церію і відповідає електронним переходам з 5d-рівнів на розщеплений спін-орбітальною взаємодією основний 4f-стан (терми $^2F_{5/2}$ та $^2F_{7/2}$). В спектрі збудження спостерігаються дві смуги збудження з максимумами при 244 нм (5.1 еВ), 342 (3.6 еВ) та 360 нм (3.42 еВ), що відповідають міжконфігураційним 4f-5d поглинальним переходам в іонах церію.

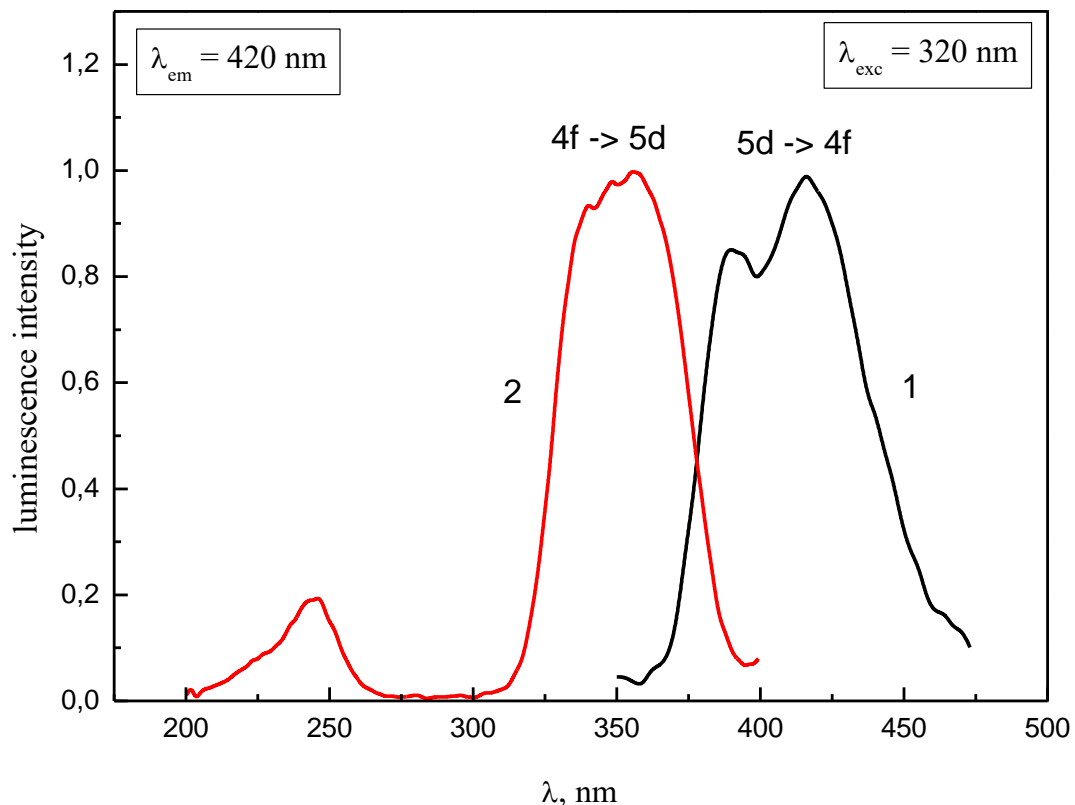


Рис. 3.1 - Спектри люмінесценції (1) та збудження люмінесценції (2) наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%)$ відпалених при температурі 800°C .

3.2 Спектральні параметри наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%),\text{Tb}(15\%)$

У відпалених наночастинках формується кристалічна структура, як це видно із рентгенівських дифракційних даних та підтверджується особливостями спектрів люмінесценції та збудження. На рисунку 3.2 представлено спектри люмінесценції наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(5\%),\text{Tb}(15\%)$, відпалених при різних температурах протягом 30 хв. В спектрі люмінесценції спостерігаються вузькі інтенсивні смуги випромінювання, що відповідають $4f-4f$ переходам в іоні тербію, з максимумами при 490 та 498 нм ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 544 and 554 нм ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) та низько-інтенсивні смуги в області 580-630 нм, що відповідають випромінювальним переходам $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$. Смуга люмінесценції іонів Tb^{3+} при 544 нм розщеплюється на декілька компонент під впливом низько симетричного кристалічного поля матриці. Інтенсивність смуг при 490 та 544 нм є переважаючою. Із зростанням температури відпалу наночастинок зростає інтенсивність тербієвої люмінесценції (рис. 3.2).

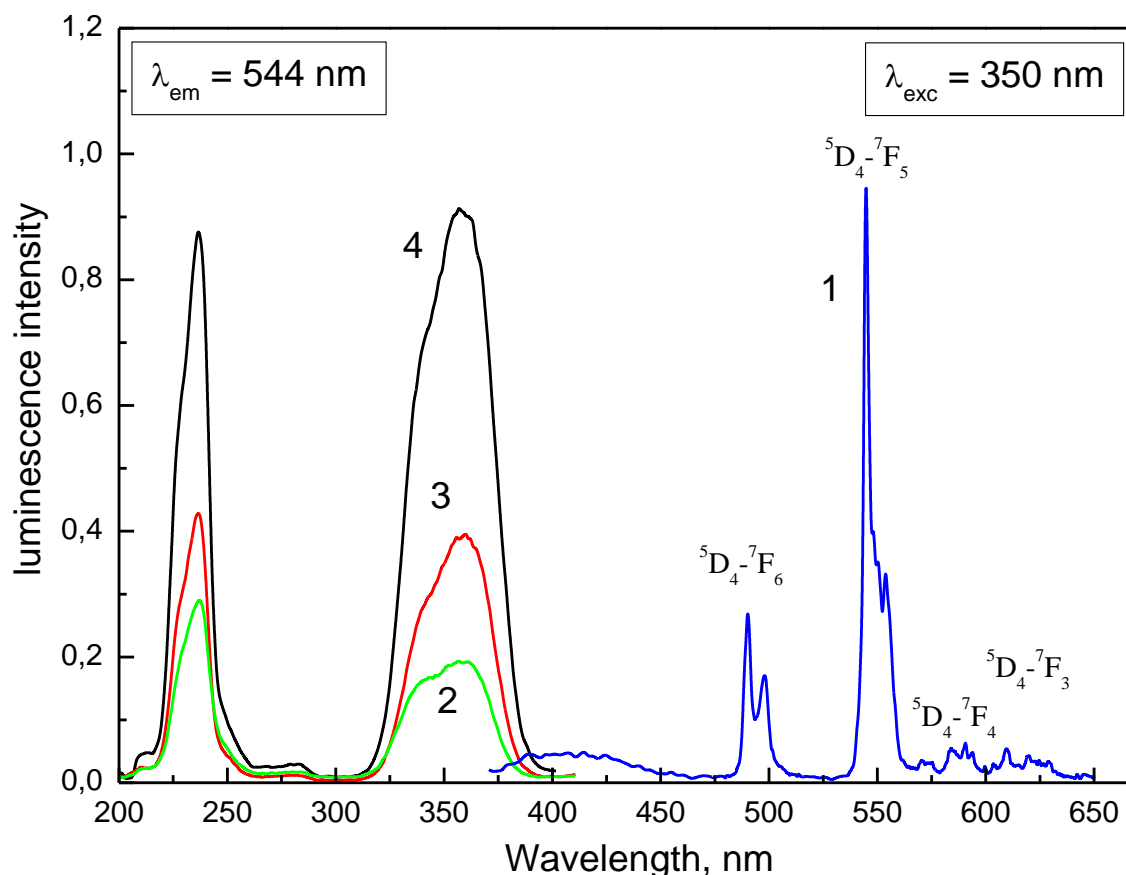


Рис.

3.2 – Спектр випромінювання наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$, відпалених при 800°C ($\lambda_{\text{exc}} = 350$ нм, крива 1) і спектри збудження ($\lambda_{\text{em}} = 543$ нм) для наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$, синтезованих у присутності NVP-VEP-GMA (0,5%) та при різних температурах відпалу (2 – 400, 3 – 600, 4 – 800°C) протягом 0,5 год.

У спектрі збудження тербієвої люмінесценції ($\lambda_{em} = 543 \text{ nm}$) можна виділити інтенсивні широкі смуги з максимумами при 237 нм (5.2 еВ), 342 нм (3.6 еВ) та 360 нм (3.4 еВ), а також менш інтенсивні смуги збудження при 244 нм (5.1 еВ) та 281 нм (4.4 еВ). Смуги збудження при 232 та 281 нм відповідають $4f-5d$ переходам Tb^{3+} , тоді як смуги при 244 and 352 відповідають міжконфігураційним $4f-5d$ поглинальним переходам в іонах церію. Наявність інтенсивних смуг поглинання церію в спектрі збудження люмінесценції тербію свідчить про високу ефективність перенесення енергії в наночастинках $\text{YBO}_3\text{-Ce,Tb}$. Переконливим доказом наявності безвипромінювального перенесення енергії від іонів церію до тербію є зміна кінетики загасання іонів церію (концентрації 5 %) за присутності іонів тербію (15 %).

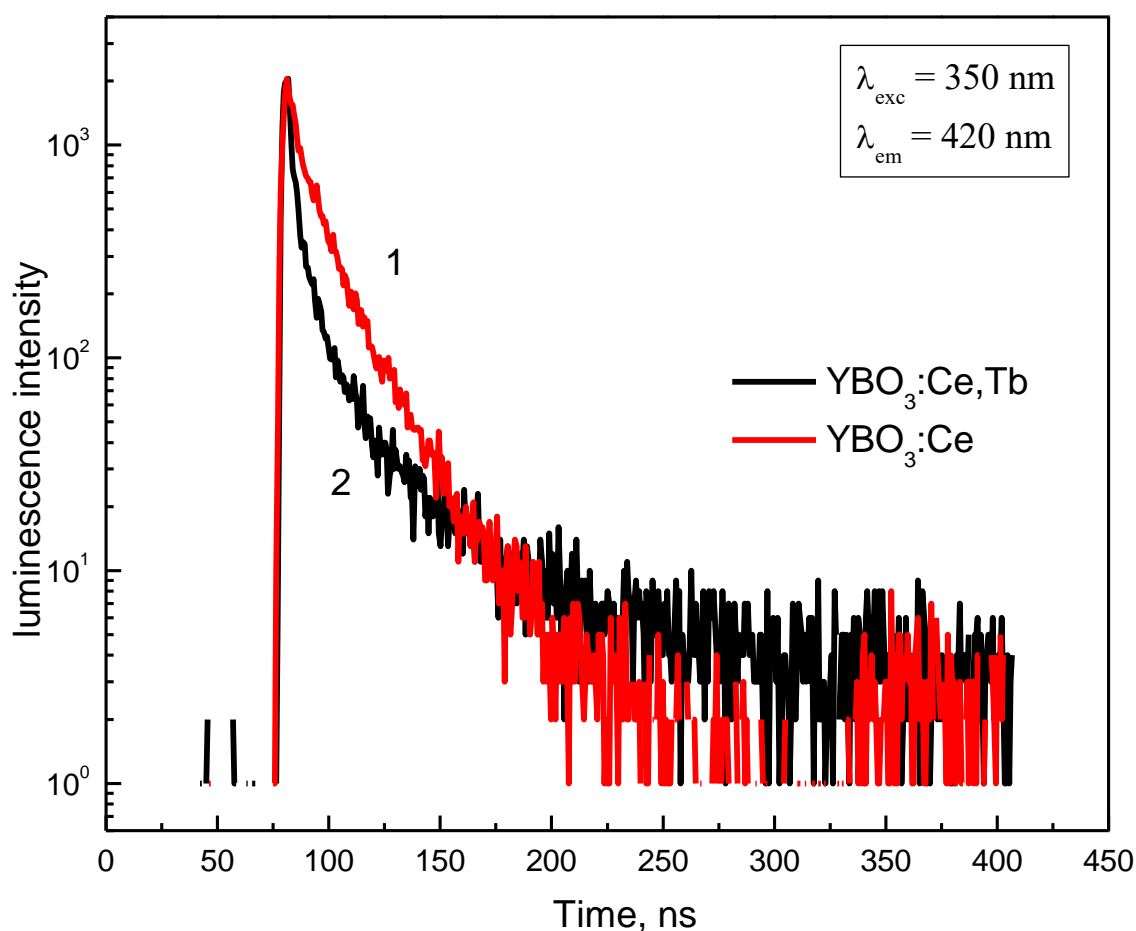


Fig. 3.3 - Криві загасання люмінесценції для наночастинок $\text{YBO}_3\text{-Ce}$ (1) і $\text{YBO}_3\text{-Ce,Tb}$ (2), відпалених при 800°C ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 420 \text{ nm}$).

Часові параметри кінетики загасання (рис. 3.3, крива 2) можна апроксимувати експонентами, що дають основний вклад в загасання. В такому випадку для наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}$ час загасання люмінесценції складає 16,1 нс, а для наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ – 2.3 нс. Тоді для отриманих параметрів загасання ефективність перенесення складає близько 86 %. Це добре узгоджується із ефективністю перенесення енергії в мікрокристалах $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ [16].

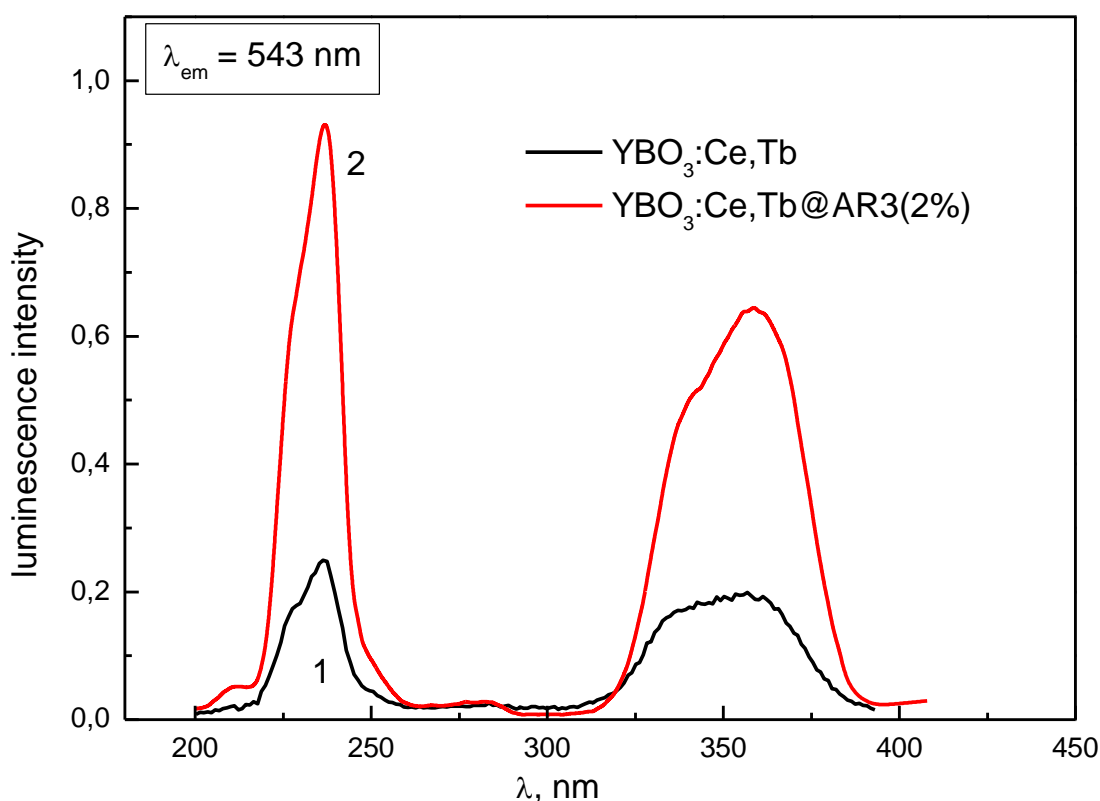


Рис. 3.4 - Спектри збудження люмінесценції для наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$, відпалених при 800°C ($\lambda_{\text{em}}=543$ нм) синтезованих за відсутності (1) та в присутності NVP-VER-GMA (2%).

Варто відзначити, що відпал наночастинок, покритих полімером, не вимагає відновлювальної атмосфери для запобігання перетворення іонів Ce^{3+} на іони Ce^{4+} . Тоді як для наночастинок без оболонки для запобігання зарядового перетворення відпал проводиться в атмосфері CO . Однак, навіть незважаючи на використання відновлювальної атмосфери, інтенсивність люмінесценції наночастинок, синтезованих без використання полімерних темплатів, є меншою

(Рис. 3.4, криві 1, 2). Отож синтез наночастинок у присутності темплатів є бажаним з метою запобігання зміни валентності іонів Ce^{3+} .

3.3. Люмінесцентні параметри $\text{YVO}_3\text{-Ce}(15\%),\text{Tb}(5\%),\text{Eu}(5\%)$

Співактивування борату ітрію одночасно домішками церію, тербію та європію дозволяє отримати наночастинок, які випромінюють в червоній області спектра. Це досягається внаслідок послідовного перенесення енергії від церію до тербію, а потім від тербію до європію. Оптимальна ефективність перенесення досягається при концентраціях співактиваторів: Ce^{3+} – 5 %; Tb^{3+} – 15 %; Eu^{3+} – 5 %. Спектр збудження іонів європію (рис. 3.5) в $\text{YVO}_3\text{-Ce}(15\%),\text{Tb}(5\%),\text{Eu}(5\%)$ відтворює спектр поглинання іонів церію та тербію як у випадку наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce},\text{Tb}$. Тобто у спектрі збудження присутні інтенсивні смуги поглинання, які можна ідентифікувати як поглинальні $4f\text{-}5d$ переходи в іонах церію та тербію.

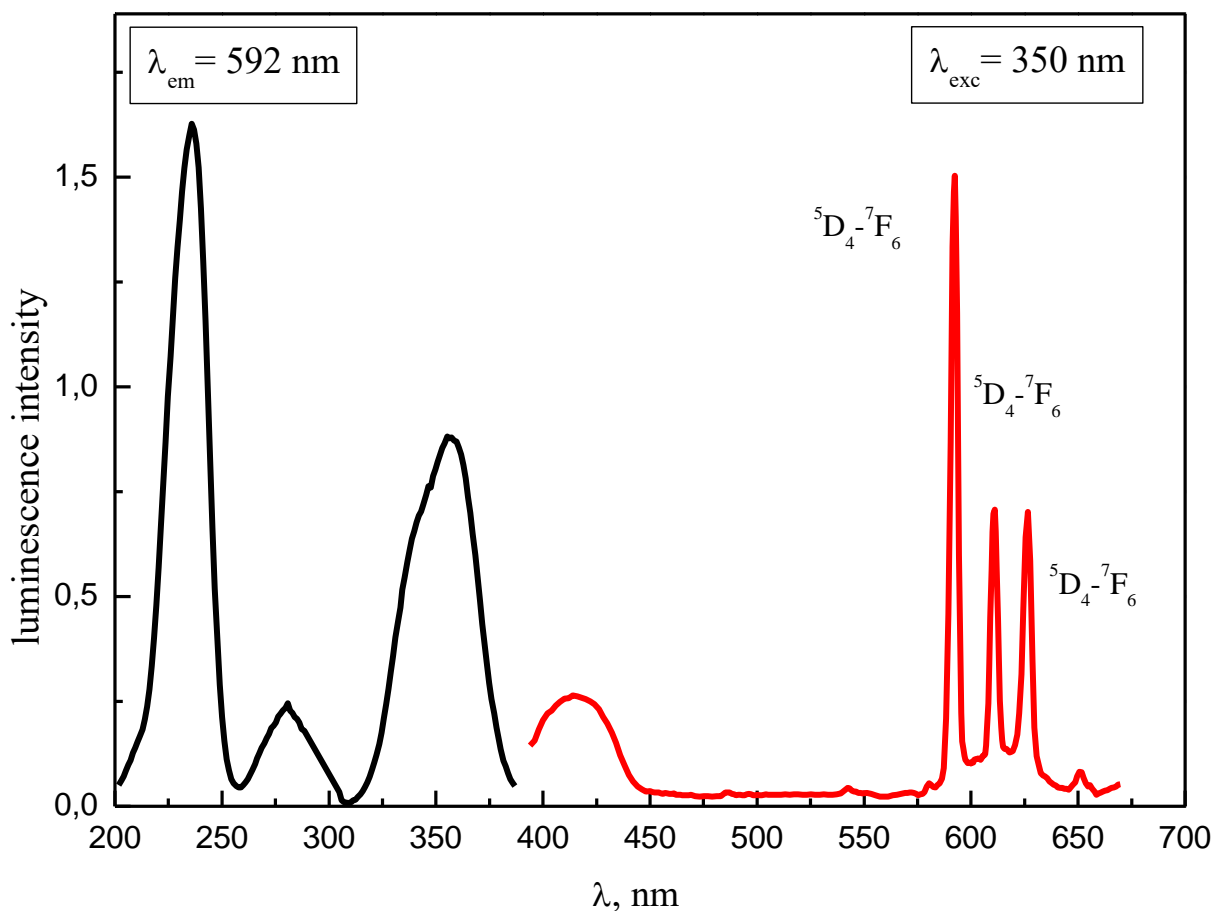
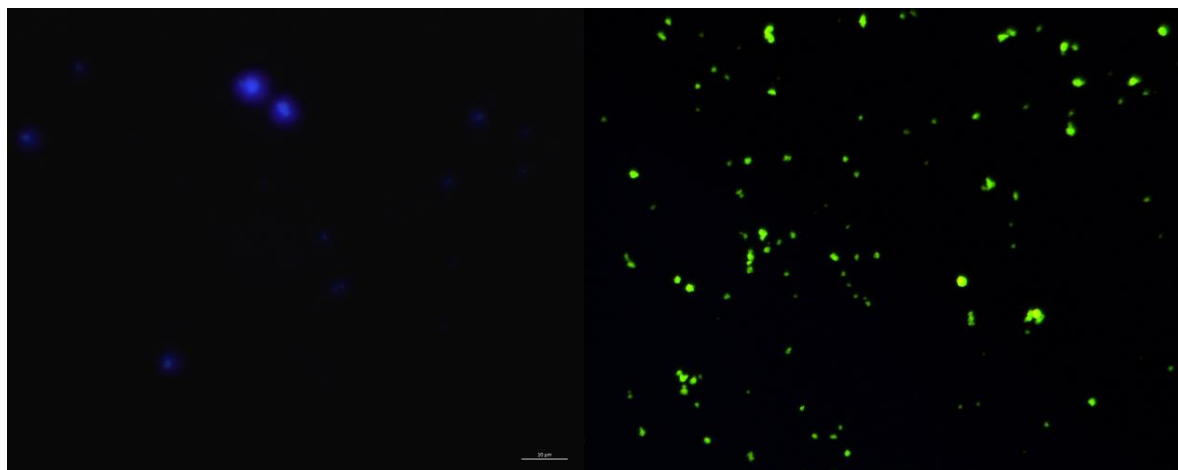


Рис. 3.5 - Спектри люмінесценції (червона крива) та збудження люмінесценції (чорна крива) наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}(15\%),\text{Tb}(3\%),\text{Eu}(3\%)$.

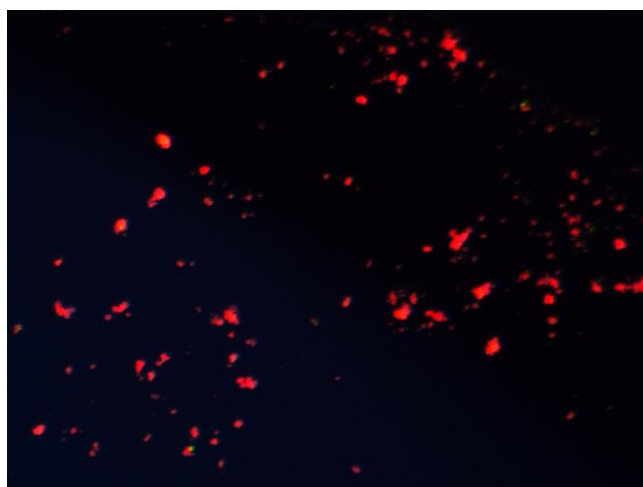
3.4 Дослідження наночастинок боратів методами люмінесцентної мікроскопії

Фотографії наноструктурованих зразків отримано з допомогою люмінесцентного мікроскопу за умови збудження в діапазоні 350-390 нм при різних збільшеннях оптичної системи мікроскопа в діапазоні 10x –100x (рис. 12). Для досліджень на люмінесцентному мікроскопі зразки готувались у наступний спосіб: сухий порошок відповідного люмінофору вносили в полімерну кювету з водою і піддавали ультразвуковій обробці протягом 10 хв до утворення однорідного колоїдного розчину. Краплину суспензії наносили на предметне скло і витримували до повного випаровування води. Вибір області зразка з необхідними наночастинками проводили у відбитому світлі.



а)

б)



в)

Рис. 3.6 - Зображення наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}$ (а), $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ (б), $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb,Eu}$ (в) при збільшенні 100х за умови збудження ультрафіолетовим світлом із довжиною хвилі 366 нм.

У полі зору мікроскопа спостерігаються в основному агрегати, серед яких переважаюча кількість має розміри менше 0,5 мкм. Переважаючий колір люмінесценції наночастинок, видимий у полі зору мікроскопа, відповідає їх спектральному складу випромінювання. Відповідні наночастинки $\text{YVO}_3\text{-Ce}$, $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ та $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb,Eu}$ сприймаються як сині, зелені та червоні мітки (рис. 3.6). наночастинок $\text{YVO}_3\text{-Ce}$, $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ та $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb,Eu}$ мають перспективу використання як багатоколірні люмінесцентні маркери.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано наночастинки YVO_3 темплатним методом з використанням поверхнево-активного олігопероксиду оліго(НВП-ко-ВЕР-ко-ГМА). Щойно синтезовані наночастинки перебувають в аморфній фазі і відпал наночастинок при температурі 800°C сприяє утворенню нанокристалічних частинок, розмір яких залежить від концентрації ПАП.
2. У результаті високотемпературного відпалу 800°C наночастинки зазнають агрегування. Агрегування зменшується якщо наночастинки отримувати у присутності олігомерів. У такому випадку більшість агрегатів мають розмір менше 100 нм. Також відпал наночастинок отриманих у присутності олігопероксидів у якості темплатів покращує люмінесцентні їх якості, оскільки запобігає зміні валентності церію від Ce^{3+} до Ce^{4+} , тому такі наночастинки не потребують відпалу у відновній атмосфері.
3. Виявлено ефективне перенесення енергії збудження від іонів Ce до іонів Tb в $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb}$ та від іонів Tb до Eu в $\text{YVO}_3\text{-Ce,Tb,Eu}$, що дає можливість отримати люмінесцентні наночастинки трьох кольорів, що створює перспективи використання наночастинок біологічного маркування.

Список використаних джерел

- [1] J. Yan, M.C. Estévez, J.E. Smith, K. Wang, X. He, L. Wang, W. Tan, Dye-doped nanoparticles for bioanalysis, *Nano Today*. 2 (2007) 44–50.
[https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70086-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70086-5).
- [2] Luminescent nanoparticles and their use for in vitro and in vivo diagnostics - Document - Gale OneFile: Health and Medicine, (n.d.).
<https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA283760776&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&linkaccess=abs&issn=14737159&p=HRCA&sw=w&userGroupName=anon~7640d61b> (accessed May 21, 2022).
- [3] A. Gnach, A. Bednarkiewicz, Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges, *Nano Today*. 7 (2012) 532–563.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.10.006>.
- [4] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: From laboratory to market, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 696–753. <https://doi.org/10.1039/c0cs00136h>.
- [5] K. Chatterjee, S. Sarkar, K. Jagajjanani Rao, S. Paria, Core/shell nanoparticles in biomedical applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 8–39.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.008>.
- [6] H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon, H. Tian, Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 79–93. <https://doi.org/10.1039/c0cs00058b>.
- [7] T.D. Nguyen, From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles, *Nanoscale*. 5 (2013) 9455–9482.
<https://doi.org/10.1039/c3nr01810e>.
- [8] R. Ladj, A. Bitar, M. Eissa, Y. Mugnier, R. Le Dantec, H. Fessi, A. Elaissari, Individual inorganic nanoparticles: Preparation, functionalization and in vitro biomedical diagnostic applications, *J. Mater. Chem. B*. 1 (2013) 1381–1396.
<https://doi.org/10.1039/c2tb00301e>.
- [9] M.J. Weber, a V Dotsenko, L.B. Glebov, V. a Tsekhomsky, *Handbook of Phosphors*, 2003. <http://link.aip.org/link/OPEGAR/v36/i6/p1584/s1&Agg=doi>.

- [10] A. Vol, Luminescence of doped semiconductor quantum dots, (2001).
- [11] А.Л. Эфрос, Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре, Физ. и Техн. Полупр. 16 (1982) 1209.
- [12] Н.Р. Кулиш, В.П. Кунец, М.П. Лисица, Н.И. Малиш, Эволюция спектров поглощения при переходе от объемных к квантово-размерным кристаллам CdS_xSe_{1-x} , Укр. Физ. Журн. 37 (1992) 1141.
- [13] А.И. Екимов, А.А. Онущенко, Квантовый размерный эффект в оптических спектрах полупроводниковых микрокристаллов, Физ. и Техн. Полупр. 16 (1982) 1215.
- [14] T.S. Malyu, V. V. Vistovskyu, Z.A. Khapko, A.S. Pushak, N.E. Mitina, A.S. Zaichenko, A. V. Gektin, A.S. Voloshinovskii, Recombination luminescence of $LaPO_4$ -Eu and $LaPO_4$ -Pr nanoparticles, J. Appl. Phys. 113 (2013) 224305. <https://doi.org/10.1063/1.4808797>.
- [15] P. Boutinaud, Revisiting the spectroscopy of the Bi^{3+} ion in oxide compounds, Inorg. Chem. 52 (2013) 6028–6038. <https://doi.org/10.1021/ic400382k>.
- [16] K. Yano, S. Takeshita, Y. Iso, T. Isobe, Combinatorial optimization of the atomic compositions for green-emitting $YBO_3 :Ce^{3+}, Tb^{3+}$ and red-emitting $YBO_3 :Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}$ phosphors using a microplate reader, RSC Adv. 7 (2017) 17586–17592. <https://doi.org/10.1039/C7RA01356F>.