



УДК 530.145.075.8:535.371.07

**Зулфия АЛИЕВА,**

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

**Хамдам АКБАРОВ,**

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

**Нуритдин КАТТАЕВ,**

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н

E-mail: aliyevazulfiya@gmail.com

## SYNTHESIS, DIMENSIONAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er QUANTUM DOTS

### Annotation

The paper presents the results of the synthesis of NaYF<sub>4</sub> quantum dots doped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> ions by the solvothermal synthesis method. The particle size was determined by dynamic light scattering (DLS): nanoparticles with a diameter of ~1.3 nm and aggregates of about 3.8×10<sup>5</sup> nm were detected. Optical analysis showed intense anti-Stokes emission with a maximum at 582 nm, caused by the effective energy transfer Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup>. The presence of yellow emission distinguishes the obtained materials from typical NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er systems, where green and red bands predominate.

**Key words:** quantum dots, NaYF<sub>4</sub>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, solvothermal method, dynamic light scattering (DLS), luminescence

## СИНТЕЗ, РАЗМЕРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er

### Аннотация

В работе представлены результаты синтеза квантовых точек NaYF<sub>4</sub>, дopedированных ионами Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, методом сольвотермального синтеза. Размер частиц определён методом динамического светорассеяния (DLS): обнаружены наночастицы диаметром ~1,3 нм и агрегаты порядка 3,8×10<sup>5</sup> нм. Оптический анализ показал интенсивное антистоксовое излучение с максимумом при 582 нм, обусловленное эффективным энергетическим переносом Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup>. Наличие жёлтой эмиссии отличает полученные материалы от типичных систем NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er, где преобладают зелёные и красные полосы.

Ключевые слова: квантовые точки, NaYF<sub>4</sub>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, сольвотермальный метод, динамическое светорассеяние (DLS), люминесценция.

## NAYF<sub>4</sub>:YB/ER KVANT NUQTALARNING SINTEZI, O'LCHAMLI VA OPTIK XOS SALARI.

### Annotatsiya

Maqolada Er<sup>3+</sup> va Yb<sup>3+</sup> ionlari bilan dopirlangan NaYF<sub>4</sub> kvant nuqtalarini solvotermal usuli bilan sintez qilish natijalari keltirilgan. Zarachalar hajmi nurni dinamik yorug'lik tarqalishi metodi (DLS) bilan aniqlandi: diametri ~1,3 nm bo'lgan nanozarralar va taxminan 3,8 × 10<sup>5</sup> nm agregatlar aniqlandi. Optik tahlil Yb<sup>3+</sup> → Er<sup>3+</sup> energiyaning samarali uzatilishi natijasida kelib chiqqan maksimal 582 nm bo'lgan kuchli anti-Stoks emissiyasini ko'rsatdi. Sariq emissiyaning mavjudligi olingan materiallarni yashil va qizil chiziqlar ustunlik qiladigan odatiy NaYF<sub>4</sub>:Yb/Er tizimlaridan ajratib turadi.

**Kalit so'zlar:** kvant nuqtaları, NaYF<sub>4</sub>, Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, solvothermal usul, yorug'likning dinamik tarqalishi (DLS), luminesensiya.

**Введение.** В последние десятилетия проблема загрязнения окружающей среды приобретает всё большую актуальность, и одним из наиболее значимых факторов является антропогенное воздействие. В частности, сточные воды содержат широкий спектр органических соединений, представляющих потенциальную опасность для экосистем. Особое внимание исследователей привлекает триклозан – фенольное соединение с выраженным антибактериальными свойствами, широко применяемое в составе зубных паст, мыл и моющих средств. Несмотря на широкое использование, токсикологический профиль триклозана в отношении человека остаётся недостаточно изученным, однако его негативное влияние на водные микроорганизмы, флору и фауну подтверждено многочисленными исследованиями.

**Обзор литературы.** В связи с этим возникает необходимость разработки высокочувствительных и селективных методов детекции триклозана в водных средах. Одним из перспективных подходов является применение люминесцентных сенсоров на основе редкоземельных наноструктур[1]. Особый интерес представляют квантовые точки NaYF<sub>4</sub>, - легированные ионами Er<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>, обладающие уникальными оптическими характеристиками[2]. Ионы Yb<sup>3+</sup> эффективно поглощают излучение в ближнем инфракрасном диапазоне (около 980 нм) и передают энергию ионам Er<sup>3+</sup>, которые излучают в видимой области спектра (540–660 нм). Таким образом реализуется антистоксовый (up-conversion) эффект, обеспечивающий преобразование низкоэнергетического излучения в высокоэнергетическое[3].

Благодаря этим свойствам NaYF<sub>4</sub>:Er, Yb квантовые точки находят широкое применение в сенсорике, фотонике, оптоэлектронике, биомедицинской визуализации, а также для адресной доставки лекарственных препаратов и маркировки клеток. Их высокая эффективность и стабильность делают данный класс материалов перспективным объектом для разработки новых сенсорных систем, предназначенных для мониторинга загрязнителей в водных средах, включая триклозан[4].

**Методология исследования.** Квантовые точки NaYF<sub>4</sub> были синтезированы сольвотермальным методом в два этапа. Для этого в 15 мл этиленгликоля растворяли 0,1 ммоль Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (где Re = Y<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.18</sub>Er<sub>0.02</sub>), 2,4 ммоль NaCl, 5 ммоль NH<sub>4</sub>F и

0,3 г полиакриловой кислоты (PAA) в качестве стабилизатора, предотвращающего агломерацию частиц. Раствор перемешивали в течение 2 часов при 50 °C на магнитной мешалке до получения гомогенной системы. Затем полученный раствор переносили в тefлоновый автоклав и нагревали при 200 °C в течение 12 часов. После охлаждения продукт промывали этианолом и дистиллированной водой, затем сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре в течение 24 часов.



Рис.1. Схема синтеза квантовых точек  $\text{NaYF}_4:\text{Er/Yb}$

**Анализ и результаты.** Результаты динамического светорассеяния (DLS) показали наличие двух фракций: наночастицы диаметром порядка 1,3 нм (26,3 %) и более крупные агрегаты ( $3,8 \times 10^5$  нм, 73,7 %). Наличие мелкодисперсной фракции указывает на успешное формирование квантовых точек  $\text{NaYF}_4$  в условиях сольвотермального синтеза. В то же время образование крупных агрегатов связано с неполной стабилизацией поверхности частиц, что типично для систем, где органический стабилизатор (PAA) не полностью предотвращает агломерацию. Подобные bimodal-распределения размеров наблюдались ранее для  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  наночастиц, синтезированных в условиях ограниченной концентрации стабилизатора [Chen et al., Nanomaterials, 2013]. Это указывает на необходимость оптимизации соотношения «ионные прекурсоры/лиганд» для повышения мономодальности распределения.

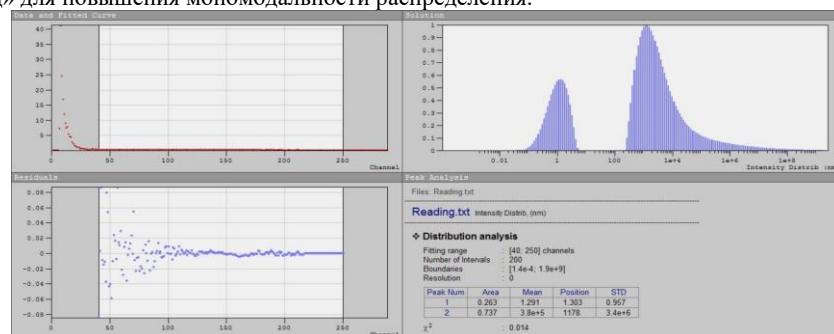


Рис.2. Результаты DLS анализа квантовых точек  $\text{NaYF}_4:\text{Er/Yb}$

Флуоресцентный анализ выявил интенсивный максимум при 582 нм, что соответствует переходам ионов  $\text{Er}^{3+}$  ( $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). Наблюдаемая жёлто-оранжевая эмиссия подтверждает эффективность энергетического переноса от  $\text{Yb}^{3+}$  (донор) к  $\text{Er}^{3+}$  (акцептор).  $\text{Yb}^{3+}$  поглощает излучение в ближнем ИК-диапазоне ( $\lambda \approx 980$  нм), после чего энергия передаётся  $\text{Er}^{3+}$ , инициируя эмиссию в видимой области.

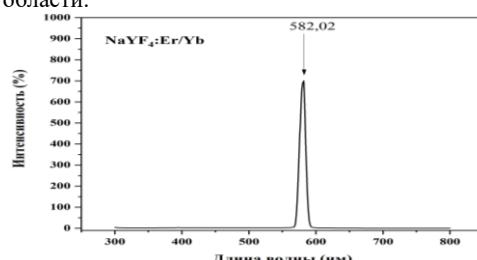


Рис.3. Фотолюминесцентный (PL) спектр квантовых точек  $\text{NaYF}_4:\text{Er/Yb}$

Интересно отметить, что в классических системах  $\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$  обычно наблюдаются два доминирующих диапазона излучения: зелёный (540–555 нм) и красный (650–660 нм) [5]. В нашем случае выделяется жёлтый пик при 582 нм, что может быть связано с особенностями энергетической релаксации в матрице, высокой долей поверхностных состояний, изменяющих пути переходов, либо влиянием PAA-лигандов, способных модифицировать локальную симметрию кристаллической решётки. Таким образом, зафиксированный спектр указывает на специфическую конфигурацию уровней энергии  $\text{Er}^{3+}$  в исследуемом материале.

Ранее сообщалось, что  $\beta\text{-NaYF}_4$  является наиболее эффективной фазой для апконверсионной люминесценции благодаря низкой симметрии кристаллической решётки и, соответственно, более высоким вероятностям оптических переходов [6]. В наших экспериментах наличие интенсивного пика в жёлтой области также подтверждает высокую эффективность энергетического переноса, хотя распределение размеров частиц и частичная агломерация могут снижать квантовый выход.

Обнаруженные свойства делают полученные наночастицы перспективными для сенсорных приложений, в частности для люминесцентного определения органических загрязнителей (например, триклозана) в водных средах. Эмиссия в области 582 нм удобна для регистрации стандартными фотодетекторами, что снижает стоимость аппаратуры. Кроме того, такие материалы могут найти применение в оптоэлектронике (светоизлучающие диоды) и биомедицинской визуализации, где требуется возбуждение в безопасной ИК-области и регистрация сигнала в видимой области.

**Заключение и рекомендации.** Таким образом, методом сольвотермального синтеза получены квантовые точки  $\text{NaYF}_4$ , дopedированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . Проведённый анализ размеров с использованием метода динамического светорассеяния показал наличие наночастиц с диаметром  $\sim 1,3$  нм, а также крупных агрегированных структур. Несмотря на образование двух фракций, удалось зафиксировать выраженные оптические свойства материала, что подтверждает успешность синтеза. Проведённое исследование подтверждает, что  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -допированные  $\text{NaYF}_4$  квантовые точки представляют собой перспективный класс наноматериалов, сочетающих уникальные оптические свойства и широкие возможности практического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dasom Jung, Zayakhuu Gerelkhuu, Bui The Huy, Yong-Ill Lee. Fluorescence Optosensing of Triclosan by Upconversion Nanoparticles with Potassium Permanganate // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, № 5. – P. 7931–7937.
2. Rodricks J. V., Swenberg J. A., Borzelleca J. F., Maronpot R. R., Shipp A. M. Triclosan: A critical review of the experimental data and development of margins of safety for consumer products // *Critical Reviews in Toxicology*. – 2010. – Vol. 40. – P. 422–484.
3. Singer H., Muller S., Tixier C., Pillonel L. Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments // *Environmental Science & Technology*. – 2002. – Vol. 36. – P. 4998–5004.
4. Dann A. B., Hontela A. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action // *Journal of Applied Toxicology*. – 2011. – Vol. 31. – P. 285–311.
5. Djeu N., Whitney W. T. Laser cooling by spontaneous anti-Stokes scattering // *Physical Review Letters*. – 1981. – Vol. 46, № 4. – P. 236–239.
6. Grzechnik A., Bouvier P., Mezouar M., Mathews M. D., Tyagi A. K., Köhler J. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – Vol. 165. – P. 159–164.