



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: aliye vazulfiya@gmail.com

SYNTHESIS, DIMENSIONAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NaYF₄:Yb/Er QUANTUM DOTS

Annotation

The paper presents the results of the synthesis of NaYF₄ quantum dots doped with Er³⁺ and Yb³⁺ 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 3.8×10⁵ nm were detected. Optical analysis showed intense anti-Stokes emission with a maximum at 582 nm, caused by the effective energy transfer Yb³⁺ → Er³⁺. The presence of yellow emission distinguishes the obtained materials from typical NaYF₄:Yb/Er systems, where green and red bands predominate.

Key words: quantum dots, NaYF₄, Er³⁺, Yb³⁺, solvothermal method, dynamic light scattering (DLS), luminescence

СИНТЕЗ, РАЗМЕРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК NaYF₄:Yb/Er

Аннотация

В работе представлены результаты синтеза квантовых точек NaYF₄, допированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺, методом сольвотермального синтеза. Размер частиц определен методом динамического светорассеяния (DLS): обнаружены наночастицы диаметром ~1,3 нм и агрегаты порядка 3,8×10⁵ нм. Оптический анализ показал интенсивное антистоксовое излучение с максимумом при 582 нм, обусловленное эффективным энергетическим переносом Yb³⁺ → Er³⁺. Наличие желтой эмиссии отличает полученные материалы от типичных систем NaYF₄:Yb/Er, где преобладают зеленые и красные полосы.

Ключевые слова: квантовые точки, NaYF₄, Er³⁺, Yb³⁺, сольвотермальный метод, динамическое светорассеяние (DLS), люминесценция.

NaYF₄:Yb/Er KVANT NUQTALARNING SINTEZI, O‘LCHAMLI VA OPTIK XOSSALARI.

Annotatsiya

Maqolada Er³⁺ va Yb³⁺ ionlari bilan dopirlangan NaYF₄ kvant nuqtalarini solvothermal usuli bilan sintez qilish natijalari keltirilgan. Zarrachalar hajmi nurni dinamik yorug‘lik tarqalishi metodi (DLS) bilan aniqlandi: diametri ~1,3 nm bo‘lgan nanozarralar va taxminan 3,8 × 10⁵ nm agregatlar aniqlandi. Optik tahlil Yb³⁺ → Er³⁺ 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 NaYF₄:Yb/Er tizimlaridan ajratib turadi.

Kalit so‘zlar: kvant nuqtalari, NaYF₄, Er³⁺, Yb³⁺, 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 выраженными 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 NaYF₄, - легированные ионами Er³⁺ и Yb³⁺, обладающие уникальными оптическими характеристиками[2]. Ионы Yb³⁺ эффективно поглощают излучение в ближнем инфракрасном диапазоне (около 980 нм) и передают энергию ионам Er³⁺, 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 NaYF₄: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 NaYF₄ были синтезированы сольвотермальным методом в два этапа. Для этого в 15 мл этиленгликоля растворяли 0,1 ммоль Re₂O₃ (где Re = Y_{0.8}Yb_{0.18}Er_{0.02}), 2,4 ммоль NaCl, 5 ммоль NH₄F и

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



Рис.1. Схема синтеза квантовых точек NaYF₄: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 (3,8×10⁵ нм, 73,7 %). Наличие мелкодисперсной фракции указывает на успешное формирование квантовых точек NaYF₄ 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 агрегацию. Подобные bimodal-распределения размеров наблюдались ранее для NaYF₄:Ln³⁺ 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.

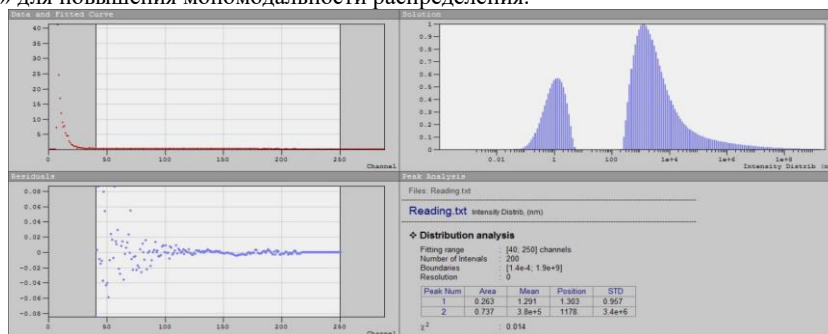


Рис.2. Результаты DLS анализа квантовых точек NaYF₄:Er/Yb

Флуоресцентный анализ выявил интенсивный максимум при 582 нм, что соответствует переходам ионов Er³⁺ (⁴G_{11/2} → ⁴I_{15/2}). Наблюдаемая жёлто-оранжевая эмиссия подтверждает эффективность энергетического переноса от Yb³⁺ (донор) к Er³⁺ (акцептор). Yb³⁺ поглощает излучение в ближнем ИК-диапазоне (λ ≈ 980 нм), после чего энергия передаётся Er³⁺, инициируя эмиссию в видимой области.

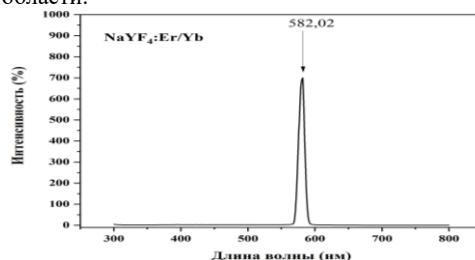


Рис.3. Фотолюминесцентный (PL) спектр квантовых точек NaYF₄:Er/Yb

Интересно отметить, что в классических системах NaYF₄: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 Er³⁺ в исследуемом материале.

Ранее сообщалось, что β-NaYF₄ 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 агрегация 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 NaYF₄, допированные ионами Er³⁺ и Yb³⁺. Проведённый анализ размеров с использованием метода динамического светорассеяния показал наличие наночастиц с диаметром ~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 Er³⁺/Yb³⁺-допированные NaYF₄ 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-Il 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.