

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.03.02 – Физика

Профиль: Физика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Исследования спектральных форм люминофоров с ионами  
редкоземельных элементов  $\text{LiYF}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  для целей сенсорики

Студент 4 курса группы 06-811

«17» июня 2022 г.

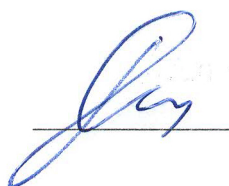


(Волкова Е.О.)

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

«17» июня 2022 г.

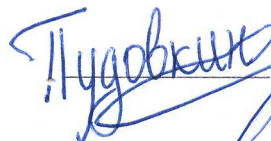


(Семашко В.В.)

Научный консультант

к.ф.-м.н.

«17» июня 2022 г.



(Пудовкин М.С.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.ф.-м.н., профессор

«17» июня 2022 г.



(Аганов А.В.)

Казань-2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Обзор литературы .....	4
2. Материалы и методы .....	16
3. Результаты и обсуждения .....	20
3.1.    Физико-химический анализ .....	19
3.2.    Спектры люминесценции при комнатной температуре .....	22
3.3.    Кинетики затухания люминесценции .....	23
3.4.    Спектры люминесценции в диапазоне температур от 80-320 К .	25
4. Заключение .....	28
5. Список литературы .....	29
Глоссарий .....	31

## ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентная термометрия на сегодняшний день является одним из самых востребованных методов определения температуры бесконтактным способом. Данный метод имеет широкий спектр применения и большое количество преимуществ. В основе люминесцентного метода лежит температурная зависимость интенсивности люминофоров.

Цель работы – создание люминофоров на основе  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  для температурной сенсорики в широком диапазоне температур, включая физиологический (20 – 45°C).

Задачи, которые перед нами стоят:

- провести физико-химическую характеризацию образцов;
- провести спектральную характеризацию образца  $LiYF_4: Tm^{3+}, Yb^{3+}$  (концентрация  $Yb^{3+} = 20\%, 40\%, 60\%, 80\%$  и  $100\%$ ) в диапазоне температур 80-320 К;
- рассчитать абсолютную температурную чувствительность.

В ходе экспериментов убедились в том, что происходит передача энергии от  $Tm^{3+}$  к  $Yb^{3+}$ . Данный образец показал себя в качестве достаточно хорошего температурного сенсора в физиологическом диапазоне температур. Абсолютная температурная чувствительность, полученная нами, соответствует мировым аналогам. Также стоит отметить, что все значения абсолютной температурной чувствительности для образцов с разной концентрацией  $Yb^{3+}$  одного порядка, что очень важно для применения образца  $LiYF_4: Tm^{3+}, Yb^{3+}$  в биологии и медицине.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Температура – это один из важнейших физических параметров, влияющих на динамику практически всех биологических или физических систем, от молекулярного до макроскопического уровней. На сегодняшний день актуальной задачей является разработка точного метода для определения внутриклеточных температур, что, в свою очередь, приведет к новому пониманию клеточной патологии и физиологии. Решая эту задачу, можно столкнуться с рядом ограничений для контактных термометров и именно это стимулировало разработку новых бесконтактных (полуинвазивных и неинвазивных) точных термометров, которые смогут работать в микро- и нанометрических масштабах.

Точное определение температуры на микро и наноуровнях является серьёзной проблемой в нанотехнологиях в области физики, химии и биологии. В данной работе, в качестве параметра, зависящего от температуры, берется отношение интегральных интенсивностей (анг. LIR), люминофоров, активированных ионами редкоземельных элементов ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Данный класс материалов, с теоретической точки зрения, должен идеально подойти для измерения температуры в микро- и нано- масштабах, поскольку он может обеспечить быструю реакцию с высокой точностью и высоким пространственным разрешением. В частности, рассматриваемый нами ион  $\text{Yb}^{3+}$ , также используют для оптического измерения температуры. Большое сечение поглощения иона  $\text{Yb}^{3+}$  при 980 нм помогает достичь эффективной ап-конверсии [1].

На сегодняшний день нанотехнологии предоставили новые способы и материалы для решения сложных биологических вопросов [2]. Например, нанотехнологии сделали возможным лечение опухолей головного мозга с помощью магнитных наночастиц и т. п. Неинвазивное тепловое воздействие в данный момент является претендентом, который бы использовали в качестве инструмента ранней диагностики такого заболевания, как рак, или в

качестве метода контроля, который будет использоваться во время лечения гипертермии [3]. Нам нужно выбрать такие вещества, которые работают не в видимой области, где оптическое проникновение в ткани минимально, а в инфракрасном диапазоне, потому что оно проникает в ткани на максимальную глубину, не повреждая их. Другими словами, в спектральном диапазоне, соответствующему первому биологическому окну (630–950 нм), либо второму (1000–1400 нм), где поглощение тканей сведено к минимуму. Работа в первом и втором биологических окнах обусловлена тем, что видимый свет не может эффективно проникать в ткани из-за двух явлений, таких как рассеяние, оно происходит из-за оптической неоднородности тканей, и поглощения света, вызванного различными компонентами, присутствующих в реальных тканях, такие как кровь и различные хромофоры [4].

На данную тему было проведено ряд исследований, в котором вводили инъекции коллоидного раствора наночастиц  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$  в кожные покровы подопытной мыши на разную глубину [5]. В первой серии экспериментов инъекцию откладывали на глубину 2 мм, контрастированное наночастицами изображение опухоли в инфракрасном диапазоне (1050 нм) мыши показано на рисунке 1.1.b. Было получено высококонтрастное изображение инфракрасной флуоресценции на полностью темном фоне. На рисунке 1.1. с. не было получено никакого дополнительного сигнала от остальной части тела мыши, т.е. автофлуоресценция ткани никак не влияет на изображение флуоресценции. Далее они вводили инъекции внутримышечно, на глубину 4 мм. Изображение инфракрасной флуоресценции на рисунке 1.1. е. И опять же, получено отчетливое флуоресцентное изображение с полным отсутствием какой-либо автофлуоресценции. Затем эксперимент был продолжен на внутривенном введении инъекции. На рисунке 1.2. показано флуоресцентное изображение, полученное через 1 час после инъекции. И также было получено высококонтрастное флуоресцентное изображение.

Спустя две недели у мышей отсутствовали побочные эффекты, такие как боли или потеря веса.

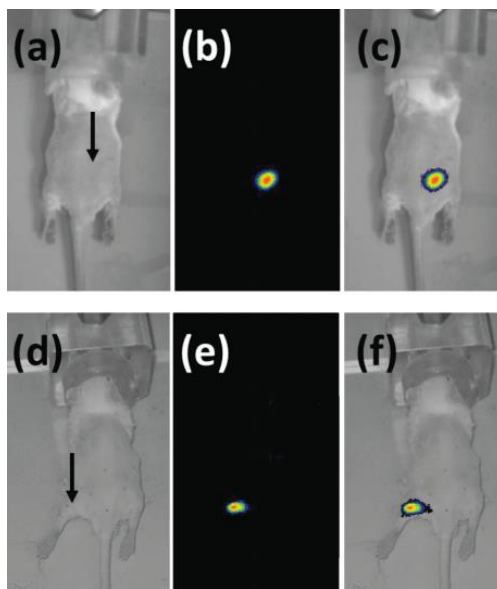


Рисунок 1.1 – (а) Изображение мыши, с введенной подкожно инъекцией; расположение инъекции, обозначено стрелочкой; (b) инфракрасное изображение мыши, возбужденное излучением с длиной волны 1050 нм; (с) наложение оптического и инфракрасного изображений; (d) оптическое изображение, вводили в мышечные ткани; (е) инфракрасное изображение внутримышечной инъекции в теле мыши; (f) наложение оптического и инфракрасного изображений

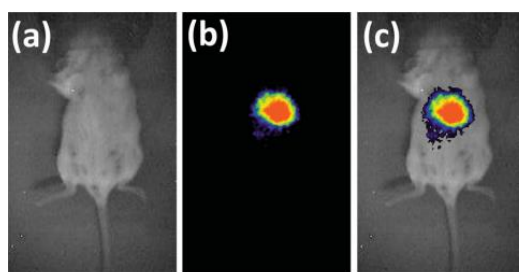


Рисунок 1.2 – (а) Оптическое изображение мыши после внутривенного введения инъекции; (b) Инфракрасное изображение всего тела мыши, полученное через 1 час после инъекции. Мышь освещалась лучом с длиной волны 808 нм. (с) Наложение оптического и флуоресцентного изображений

Эта серия экспериментов подтверждает низкую токсичность  $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ , используемых в этой работе, следовательно, можно говорить о возможности применения ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , работающих в первом или во втором биологических окнах, в качестве универсальных, стабильных излучателей, для решения актуальных задач в области медицинской физики [6].

На данный момент поиск новых материалов и методов очень актуален. Уникальность ионов  $\text{Ln}^{3+}$  заключается в их широком спектре применений, так как они охватывают электромагнитный спектр от УФ ( $\text{Gd}^{3+}$ ) до ИК ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ). Также термометры, основанные на  $\text{Ln}^{3+}$  распространяются на широкие температурные области, включая криогенный ( $T < 100 \text{ K}$ ), физиологический (298–323 K) и даже высокотемпературный (400–1500 K) [7]. Класс материалов, состоящий из комплекса редкоземельных элементов, способен преобразовывать инфракрасное излучение в видимое за счет явления ап-конверсии.

В литературе приведено множество примеров спектральной характеристики для пары лантаноидов, рассмотрим некоторые из них. Например, образец, состоящий из пары лантаноидов  $\text{YF}_3: \text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  [8]. На рисунке 1.3. показана схема даун-конверсии для данной пары посредством последовательной двухступенчатой передачи энергии. Оптически возбуждая  $\text{Nd}^{3+}$  длиной волны  $\lambda = 790 \text{ нм}$ , заселяется уровень энергии  ${}^4\text{G}_{9/2}$ . Благодаря процессу безызлучательной релаксации на уровень  ${}^4\text{F}_{3/2}$  происходит передача энергии на уровень  ${}^2\text{F}_{5/2}$   $\text{Yb}^{3+}$ , или люминесценция на уровень  ${}^4\text{I}_{9/2}$ . Далее возможны несколько исходов событий: либо происходит обратный переход на уровень  ${}^4\text{F}_{3/2}$ , либо переходы от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . Здесь важно отметить, что вероятность переходов от  $\text{Nd}^{3+}$  к  $\text{Nd}^{3+}$  крайне мала за счет того, что в рассматриваемой нами системе низкая концентрация  $\text{Nd}^{3+}$  используется для предотвращения перекрестной релаксации между парами  $\text{Nd}^{3+}$ . Концентрация же  $\text{Yb}^{3+}$  варьировалась. Так при низких концентрациях  $\text{Yb}^{3+}$  происходит меньшее концентрационное тушение, в то время как при более высоких концентрациях передача энергии от  $\text{Nd}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  происходит более эффективно, потому что каждый ион  $\text{Nd}^{3+}$  имеет одного или более соседей  $\text{Yb}^{3+}$ .

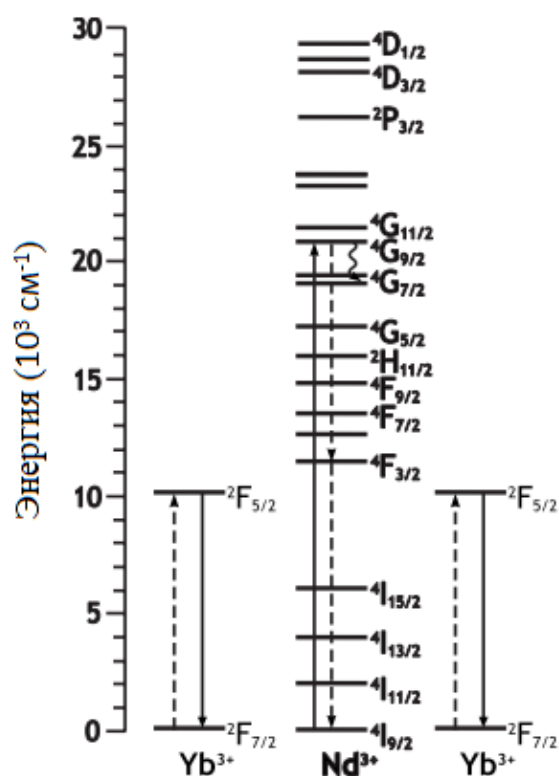


Рисунок 1.3 – Схема энергетических уровней YF<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>

Концентрация Nd<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> в следующей серии экспериментов остается постоянной и равна 0,5 % и 1,0 % соответственно. На рисунке 1.4. показано, как изменяются пики интенсивности в зависимости от температуры [9]. Над пиками сверху подписаны переходы между уровнями энергии. Из этого рисунка видно, что пики как Nd<sup>3+</sup>, так и Yb<sup>3+</sup> при комнатной температуре относительно шире, чем пики при температуре 80 К. Можно предположить, что это связано с тем, что кристаллическая решетка образцов постоянно колеблется и, следовательно, с повышением температуры колебания решетки становятся более частыми. Также здесь стоит подчеркнуть, что кристаллическая решетка сжимается при уменьшении температуры, то есть атомы становятся ближе друг к другу и передача энергии от Nd<sup>3+</sup> к Yb<sup>3+</sup> становится более доступным процессом.



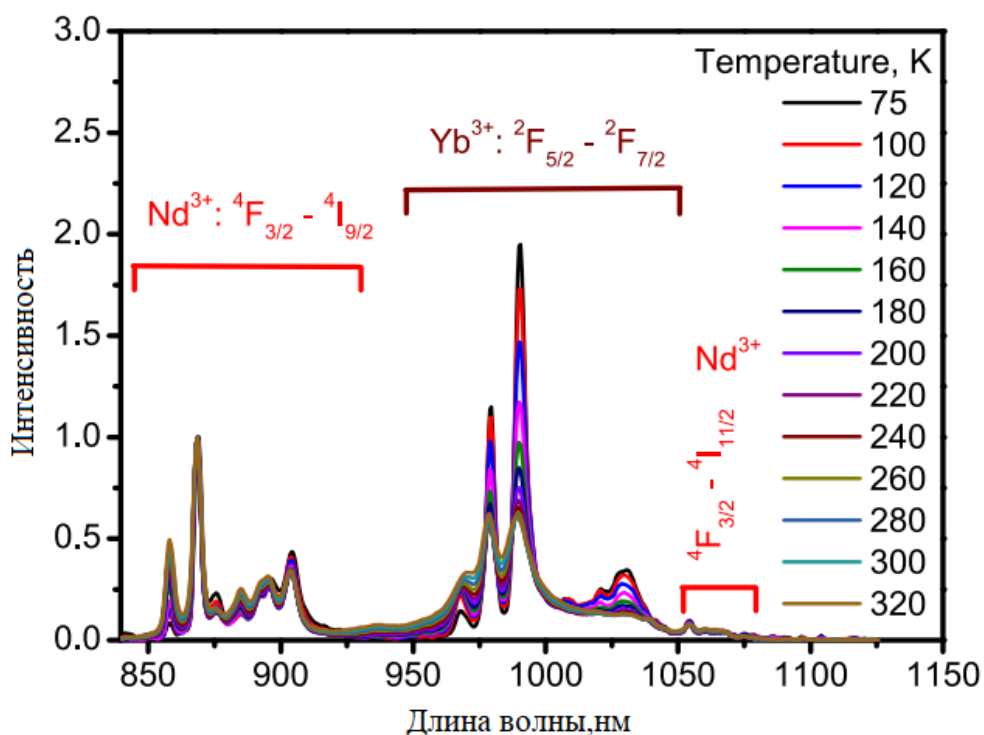


Рисунок 1.4 – Зависимость формы спектра от температуры для образца  $YF_3: Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в диапазоне температур от 80-320 К

Для анализа спектральной температурной зависимости был рассчитан LIR (англ. Luminescent Intensity Ratio) для всех образцов, в которых менялась концентрация  $Yb^{3+}$ , в соответствии с определением:

$$LIR(T) = \frac{\int I_{Nd}(\lambda, T) d\lambda}{\int I_{Yb}(\lambda, T) d\lambda} \quad (1)$$

Зависимости LIR представлены на рисунке 1.5. Форма функции сильно зависит от концентрации  $Yb^{3+}$ , здесь она менялась от 1 до 8 мол.%. Видно, что LIR с содержанием  $Yb^{3+}$  3, 4 и 8 моль имеет тенденцию к затуханию с увеличением температуры. Эта тенденция особо заметна на линии графика, соответствующей содержанию  $Yb^{3+}$  8 моль. Обратим внимание на красную линию, отвечающую концентрации 2 моль. Она имеет более сложную температурную зависимость. Затухание LIR происходит на участках 75-120 К и 250-320 К, а на участке 120-260 К LIR повышается. Такой сложный характер функции связан с конкуренцией двух процессов: передачи энергии

обратно от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Nd}^{3+}$  и диффузии энергии между ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . Последнее становится доминирующим процессом при более высокой концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ , в отличие от обратной передачи энергии с помощью фононов. Исходя из этого, был сделан вывод о том, что для 1 моль  $\text{Yb}^{3+}$  обратная передача энергии способствует увеличению LIR [10].

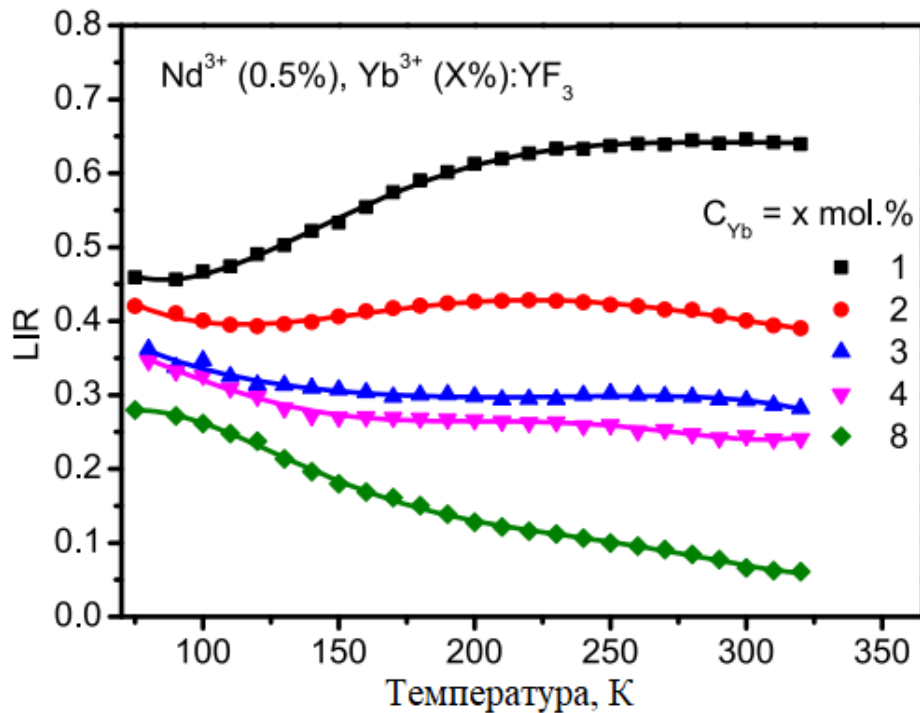


Рисунок 1.5 – Зависимость параметра LIR от температуры для разных концентраций  $\text{Yb}^{3+}$

Ещё в качестве одного примера похожей системы можно привести образец  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  [11]. На рисунке 1.6. представлена диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  с люминесцентными переходами. На этой диаграмме числом 1 отмечен безызлучательный переход энергии возбуждения от  $\text{Pr}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ , обусловленный близостью энергий перехода  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{G}_4$  в ионах  $\text{Pr}^{3+}$  и перехода  $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$  в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ , процессу 2 соответствует возникновение двух возбужденных ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с помощью механизма дробления квантового возбуждения, случившееся в результате затухания безызлучательного возбуждения  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ; под зеленой

стрелочкой, отмеченной числом 3, подразумевается возможный обратный перенос энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Pr}^{3+}$ .

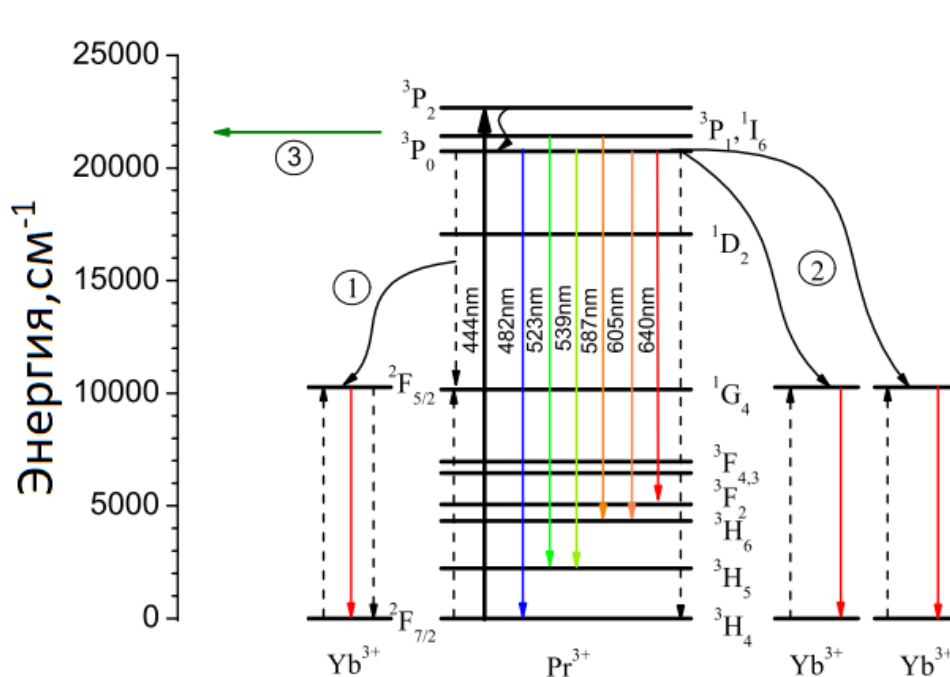


Рисунок 1.6 – Схема энергетических уровней и переходов  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$

На рисунке 1.7 – спектр люминесценции в зависимости от температуры в диапазоне температур 80-320 К. Из данной зависимости виден широкий пик люминесценции в интервале 900-1100 нм, это соответствует переходу  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  в  $\text{Yb}^{3+}$ . Следовательно, здесь также, как и в примере с  $\text{Nd}^{3+}$ , происходит передача энергии возбуждения от  $\text{Pr}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . Такая хорошая передача энергии идеально подходит для решения термометрических задач. Эксперименты по оптической спектроскопии показали, что образец  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , с содержанием  $\text{Pr}^{3+}$  0,1 мол.% и  $\text{Yb}^{3+}$  10,0 мол.% был наиболее подходящим для термометрических применений среди других образцов с другими концентрациями ионов по таким критериям, как яркое излучение двух ионов одновременно  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  и самое высокое отношение сигнал/шум.

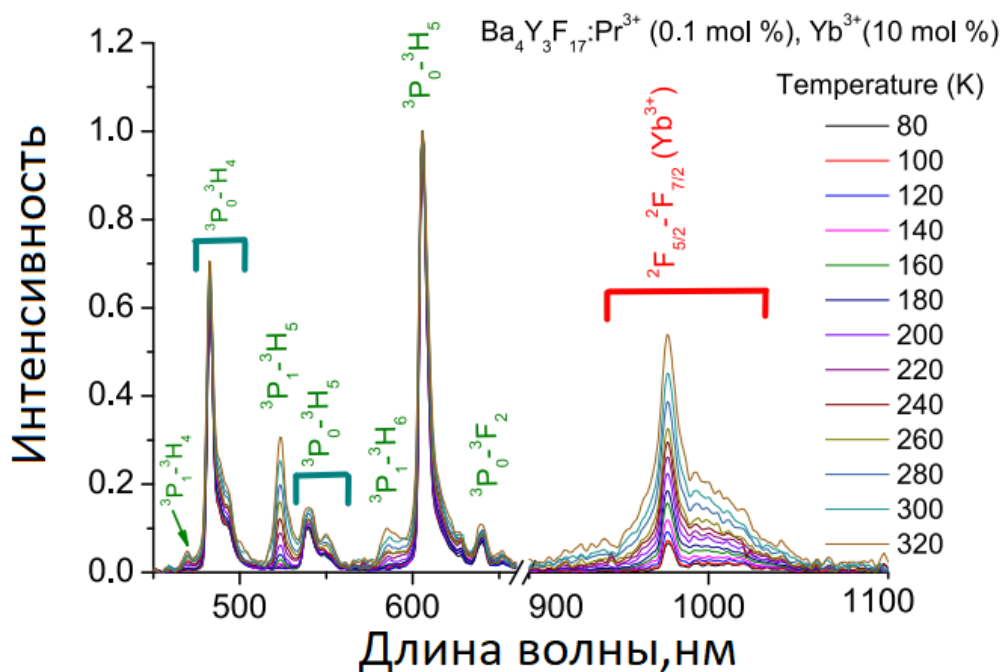


Рисунок 1.7– Зависимость интенсивности от температуры для образца  $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  в диапазоне температур от 80-320 К

Перейдем к рассмотрению образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  [12]. На рисунке 1.8. показан механизм возбуждения, используемый для генерации этих линий излучения после возбуждения при 980 нм. Излучение длиной волны 980 нм поглощается  $\text{Yb}^{3+}$ , переводя его электроны из основного состояния  $^2\text{F}_{7/2}$  в возбужденное состояние  $^2\text{F}_{5/2}$ . Из этого возбужденного состояния  $\text{Yb}^{3+}$  посредством процессов передачи энергии заполняются возбужденные состояния  $\text{Tm}^{3+}$ . Следовательно, три процесса передачи энергии заполняют уровни  $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4, ^2\text{F}_{2,3}$  и  $^3\text{H}_5$ . С уровня  $^1\text{G}_4$  электроны без излучения релаксируют до уровня  $^2\text{F}_{2,3}$ , с которого они возвращаются на  $^3\text{H}_5$ , уровень основного состояния, генерируя излучение 700 нм. С уровня  $^2\text{F}_{2,3}$  процесс безызлучательной релаксации до уровня  $^3\text{H}_5$ , за которым следует радиационный распад до основного состояния, приводит к излучению 800 нм. Здесь следует подчеркнуть, что в этом процессе могут быть задействованы другие механизмы, но мы предоставили только полосы

люминесценции, используемые для определения термометрических характеристик.

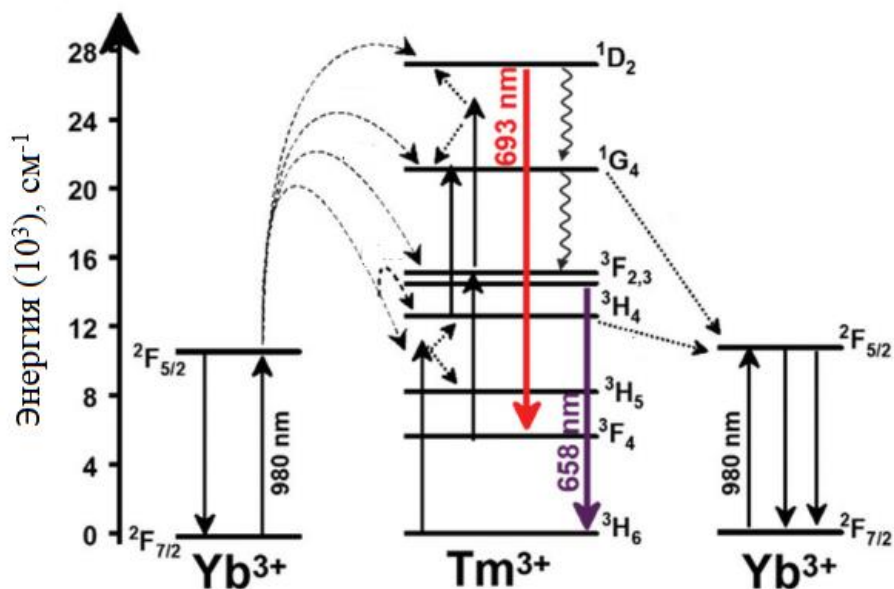


Рисунок 1.8 – Схема энергетических уровней и переходов LiYF<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>

Также изучен образец CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Tm<sup>3+</sup> (0,2 %), Yb<sup>3+</sup> (x %) (x=0–30 %) [13]. Схема энергетических уровней для такого образца аналогична, той, которая изображена и описана на рисунке 1.8. Спектры люминесценции данного образца представлены на рисунке 1.9., в прямоугольнике слева изображены полосы люминесценции Tm<sup>3+</sup>, а справа – Yb<sup>3+</sup>. Концентрация Yb<sup>3+</sup> менялась от 0 % до 10 %. Из этого рисунка можно проследить зависимость того, что с увеличением концентрации Yb<sup>3+</sup> пики Tm<sup>3+</sup> проседают, а полосы люминесценции Yb<sup>3+</sup> наоборот становятся ярче с увеличением концентрации. Излучение Yb<sup>3+</sup> представляет из себя два пика люминесценции на длинах волн 980 нм и 1010 нм. Это связано с переходами с самого низкого Штарковского уровня 2F<sub>5/2</sub> к 2F<sub>7/2</sub>.

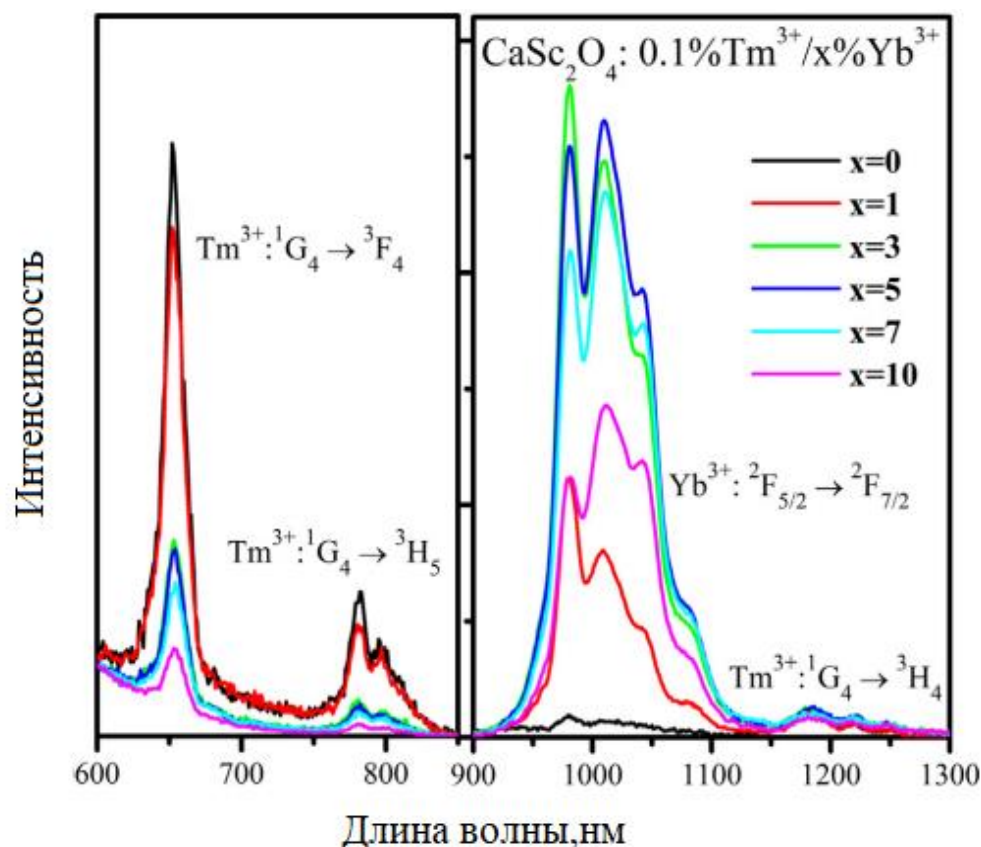


Рисунок 1.9 – Спектры люминесценции образца  $\text{CaSc}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+} (0,2 \%), \text{Yb}^{3+} (x \%)$  ( $x=0-10 \%$ ) при комнатной температуре

Кинетики затухания люминесценции образца  $\text{CaSc}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с варьируемой концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$  в диапазоне от 0 % до 30 % представлены на рисунке 1.10. Как видно из графика с увеличением концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  кинетики заметно закорачиваются. Это происходит по той причине, что движение электронов с уровня  $^1\text{G}_4$  начинает протекать быстрее, в связи с тем, что открываются новые каналы депопуляции с уровня  $\text{Tm}^{3+}: ^1\text{G}_4$  до уровня  $\text{Yb}^{3+}: ^2\text{F}_{5/2}$ , что ускоряет скорость затухания уровня  $^1\text{G}_4$ .

Кинетики затухания спадают не экспоненциально. Из-за того, что распределение ионов  $\text{Yb}^{3+}$  вокруг иона  $\text{Tm}^{3+}$  изменяется и это приводит в свою очередь к тому, что скорость передачи энергии от  $\text{Tm}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  будет различна.

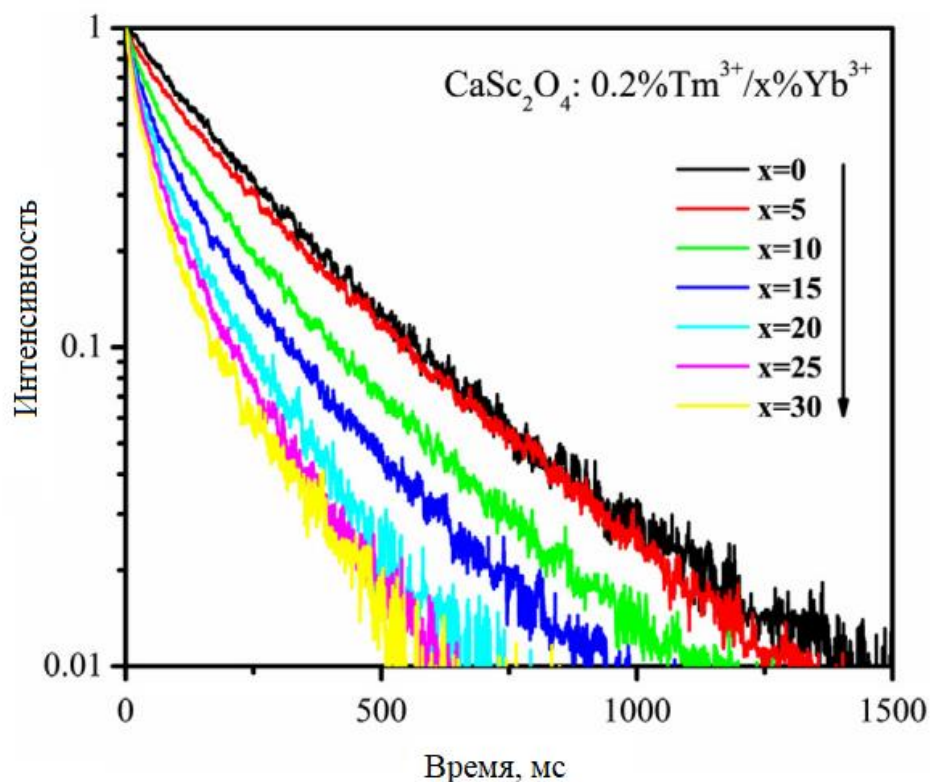


Рисунок 1.10 – Кинетики затухания люминесценции образца  $\text{CaSc}_2\text{O}_4: \text{Tm}^{3+} (0,2 \%), \text{Yb}^{3+} (x\%) (x=0-30 \%)$  при комнатной температуре

Подводя итоги, можно подчеркнуть, что все три пары лантаноидов–однозначно подходят для целей температурной сенсорики, спектры люминесценции находятся в пределах первого и второго биологических окон, характеризуются высоким квантовым выходом люминесценции и низкой токсичностью. Однако если внимательно посмотреть на рисунки 1.4, 1.7 и 1.9, можно увидеть, что пики люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  накладываются на пики  $\text{Yb}^{3+}$ , следовательно, спектральная характеристика образцов может быть интерпретирована некорректно, нужно будет основываться не на чисто экспериментальных данных, но и еще на теоретических. В паре  $\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  полосы люминесценции не накладываются друг на друга. Поэтому в данной работе мы проводим спектральную характеристику образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , для того, чтобы оценить его конкурентоспособность в нише люминесцирующих лантаноидных пар в целях биовизуализации и ранней диагностики заболеваний.



## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Кристалл  $\text{LiYF}_4$ , содержащий примеси редкоземельных металлов, широко используется в ультрафиолетовых лазерах. На рисунках 2.1 и 2.2 представлена кристаллическая структура данного кристалла: в более объёмной картинке и в плоской, схематичной интерпретации. Ион  $\text{Li}$  имеет четыре соседа ионов  $\text{F}$ , в то время, как  $\text{Y}$  вдвое больше [14].

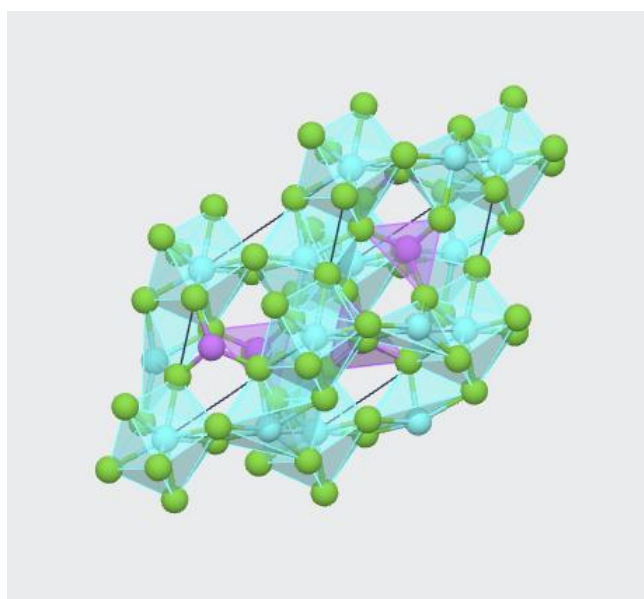


Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура  $\text{LiYF}_4$ ,  $\text{Li}$  выделен фиолетовым,  $\text{Y}$  –голубым,  $\text{F}$  – зеленым

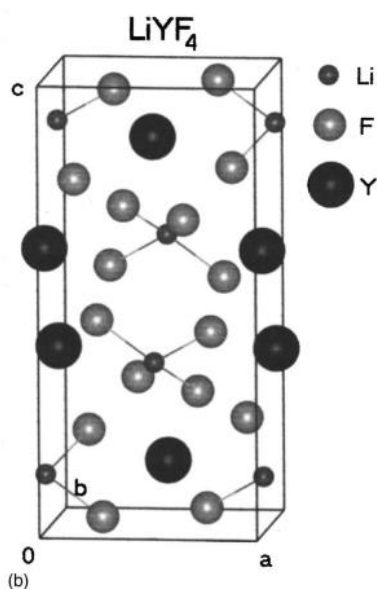


Рисунок 2.2 – Кристаллическая структура  $\text{LiYF}_4$ , представленная схематично



Кристалл  $\text{LiYF}_4$  выращен по методу Бриджмена–Стокбаргера в Казанском Федеральном Университете, на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии, с.н.с. Кораблевой С.Л. и м.н.с. Морозовым О.А. Данный кристалл имеет тетрагональную структуру. Рассматриваемый в этой работе кристалл  $\text{LiYF}_4$  с примесным содержанием  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , где ионы  $\text{Yb}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Y}^{3+}$ .

Метод порошкового рентгеноструктурного анализа, который представляет из себя дифракционный метод исследования структуры вещества, в нашей работе стал ключом для исследования фазового состава наноматериалов. Измерения проводились на дифрактометре Bruker D8 advance (доцент, Киямов А.Г.) в Федеральном центре коллективного пользования физико-химических исследований веществ и материалов Казанского федерального университета.

Методы лазерно-индуцированной флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии использовались для изучения спектрально-кинетических свойств.

В экспериментах для оптического возбуждения образцов применялся генератор света ВВО LT-2214 производства фирмы Lotis-TII на длине волны 688 нм (рисунок 2.3.), соответствующей переходу  $^3\text{H}_4 - ^3\text{F}_2$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ . Длительность импульсов и частота следования составляли 10 нс и 10 Гц, соответственно. Лазерное излучение способно нагревать наш образец, для того, чтобы избежать нагревания использовался импульсный способ оптического возбуждения образца. Регистрация спектров осуществлялась с помощью спектрометра Stellarnet (с разрешением 0,5 нм). Регулировалась температура образца с помощью криостата CRYO industries, с контролером температуры фирмы LakeShore Model 325 (точность выставления температуры 0.2 К). Жидкий азот использовался для охлаждения образца, находящегося на медной подложке криостата, с толщиной слоя нанопорошка не выше 0.4 мм. Данная толщина слоя является оптимальной для равномерного охлаждения или нагрева образца методом «холодного пальца».

Для регистрации кинетик затухания люминесценции в экспериментальной установке (рисунок 2.4) заменили спектрометр Stellonet на монохроматор МДР-23 с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62. Кинетики люминесценции регистрировались цифровым запоминающим осциллографом Tektronix DPO 7354 с шириной полосы 3.3 ГГц и динамическим диапазоном 8 бит.

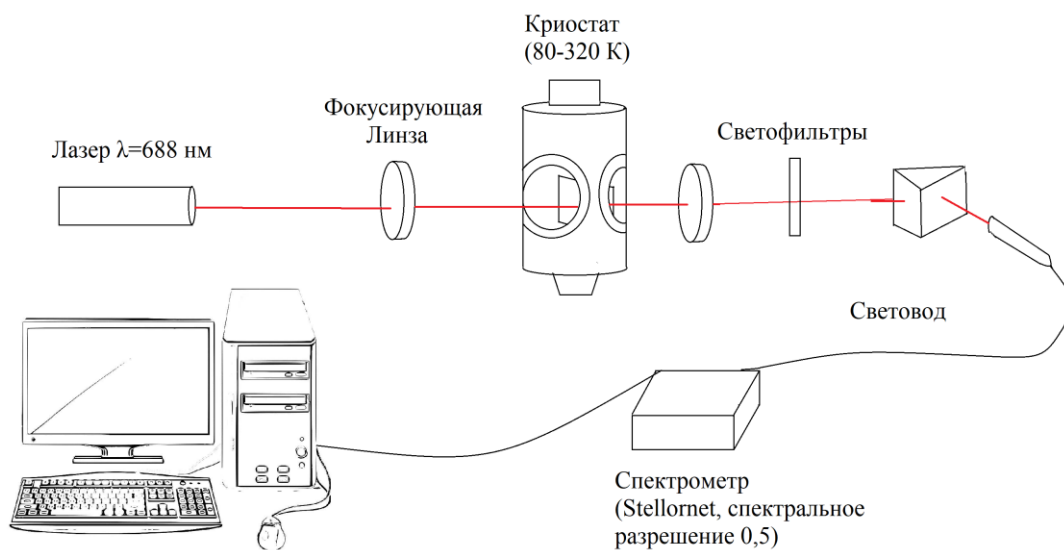


Рисунок 2.3 – Схема установки для определения LIR

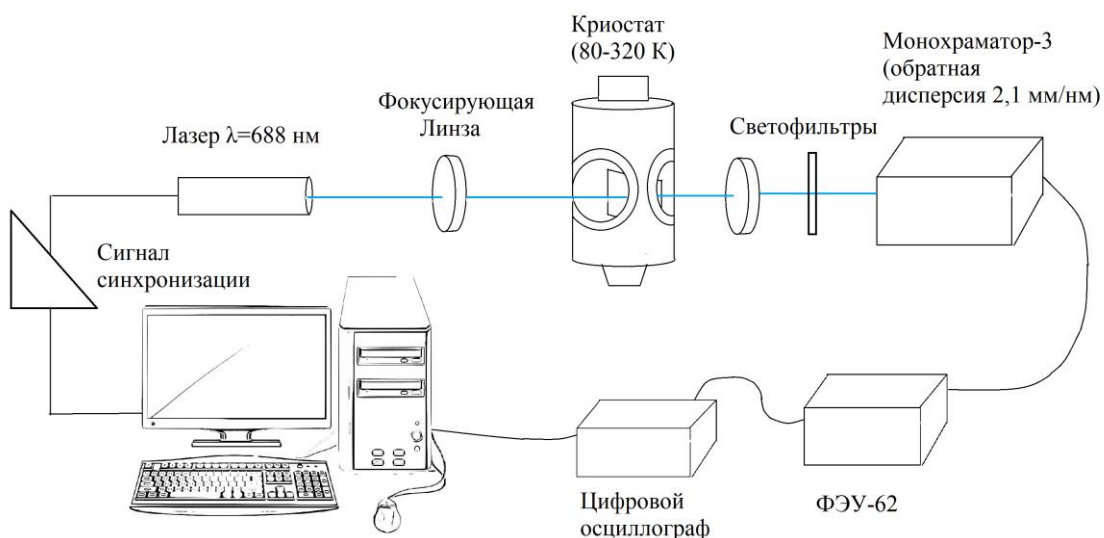


Рисунок 2.4 – Схема установки для записи кинетик затухания люминесценции

3.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Физико-химический анализ

На рисунке 3.1.1. приведена полученная дифрактограмма для образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  0 % и 100 %. Видно, что пики, соответствующие содержанию  $\text{Yb}^{3+}$  100 %, смещаются вправо относительно пиков для 0 %.

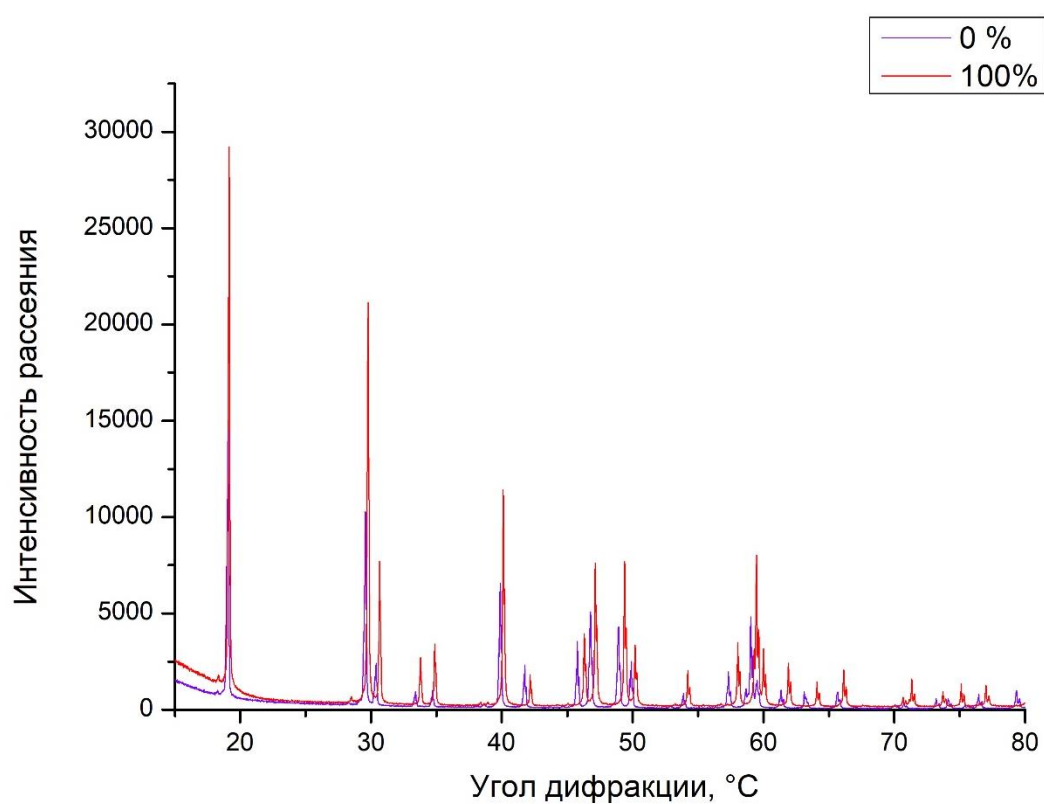


Рисунок 3.1.1 – Дифрактограмма образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  0 % и 100 %

На рисунке 3.1.2 представлены проиндуцированные дифрактограммы для образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  0 % и 100 %.

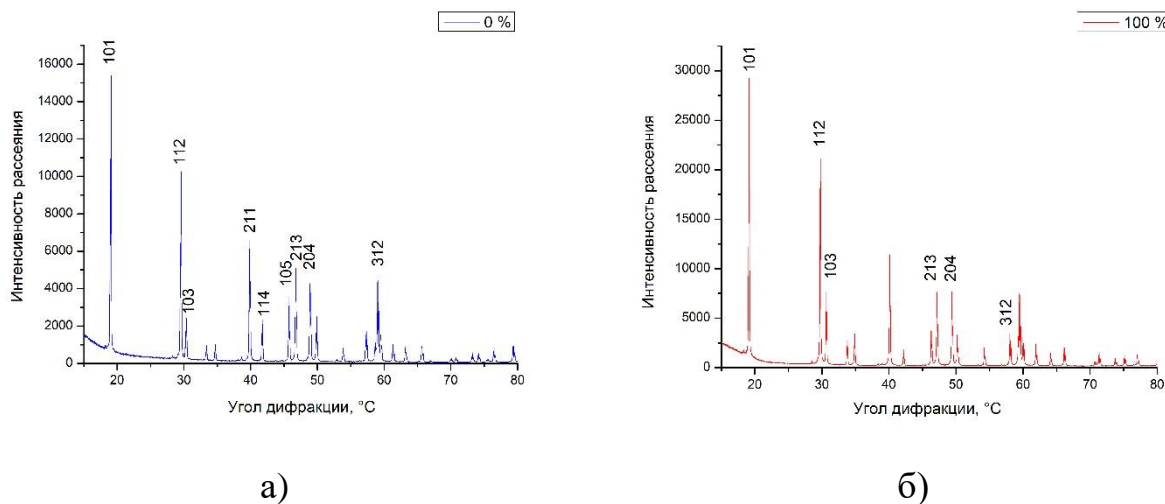


Рисунок 3.1.2 – Дифрактограмма для образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  0 % (а) и 100 % (б)

Также при сравнении полученных нами дифрактограмм и дифрактограммы образца  $\text{LiYF}_4$ , представленные в других источниках, наблюдаем одинаковые дифракционные спектры.

Вторым этапом, физико-химической характеристики образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  стала регистрация спектров отражения. В экспериментах использовалась интегрирующая сфера. Результаты эксперимента на рисунке 3.1.3.

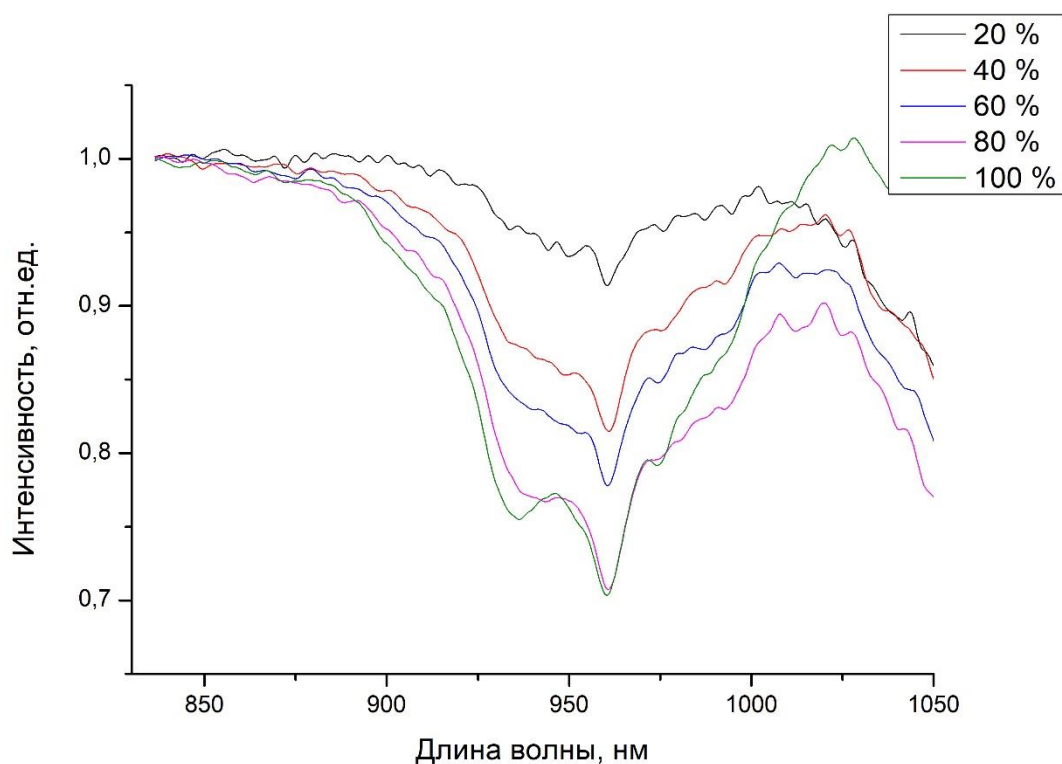


Рис.3.1.3 – Физико-химическая характеристика образца  $\text{LiYF}_4: \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , с варьируемой концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$  (20 %, 40 %, 60 %, 80 %, 100 %)

Концентрация  $\text{Tm}^{3+}$  крайне мала в наших экспериментах (0,2 мол.%), поэтому вклад от него не заметен на нашем графике. Поэтому проследим, как спадала интенсивность нашего образца  $\text{LiYF}_4$  при увеличении концентрации в нем  $\text{Yb}^{3+}$ . Интенсивность  $\text{LiYF}_4$  спадала последовательно при увеличении концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ , только пики  $\text{Yb}^{3+}$  для 80% и 100% перекрываются. Можно предположить, что это происходит из-за больших концентраций  $\text{Yb}^{3+}$  и все ионы Y в образце замещаются ионами  $\text{Yb}^{3+}$ .

### 3.2. Спектры люминесценции при комнатной температуре

В ходе нашей работы получены спектры люминесценции нашего образца с различной концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$  (0%, 20%, 40%, 60%, 80%), представленные на рисунке 3.2. Как видно по графику все пики отчетливо отождествляются и не перекрываются. Возбуждая тулий, длиной волны 688 нм, наблюдается пик  $\text{Yb}^{3+}$ , следовательно, действительно происходит передача энергии от  $\text{Tm}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . Каждый пик состоит из нескольких близко расположенных пиков, это объясняется эффектом Штарка. Из полученного графика можно проследить зависимость, что с увеличением концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ , соответственно увеличивается и интенсивность  $\text{Yb}^{3+}$ . Это объясняется тем, что количество соседей у  $\text{Tm}^{3+}$  увеличивается и, следовательно, передача энергии происходит более эффективно.

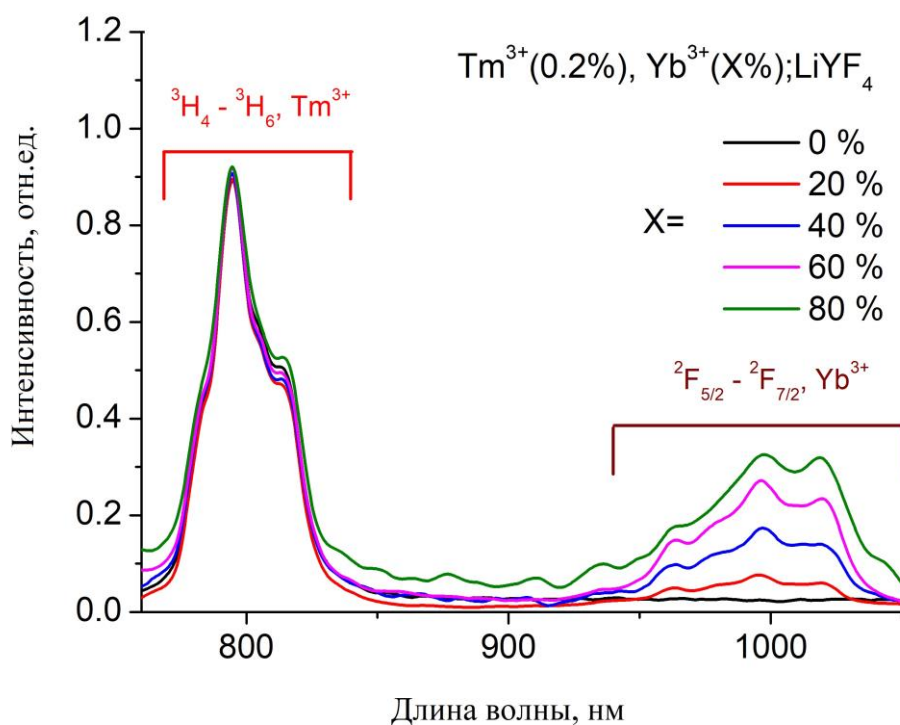


Рисунок 3.2 – Нормированные спектры люминесценции образца  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$  с различной концентрацией иттербия (0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 %) при комнатной температуре 300 К

### 3.3. Кинетики затухания люминесценции

В люминесцентной термометрии ещё одной важной характеристикой является время затухания люминесценции. Зафиксированные нами кинетики затухания люминесценции (рисунок 3.3.), показывают, что с увеличением концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  кинетики закорачиваются. Такой характер функций связан с тем, что с увеличением ионов  $\text{Yb}^{3+}$  создаются новые каналы депопуляции с энергетического уровня  $^3\text{H}_4$  ионов  $\text{Tm}^{3+}$ .

Зависимость спада при наличие  $\text{Yb}^{3+}$  имела не-экспоненциальный вид. Такой процесс объясняется тем, что концентрационное соотношение ионов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  непрерывно меняется в нашей системе, поэтому люминесценция рассматривается, как сумма всех кинетик данного образца с некоторым содержанием  $\text{Yb}^{3+}$ .

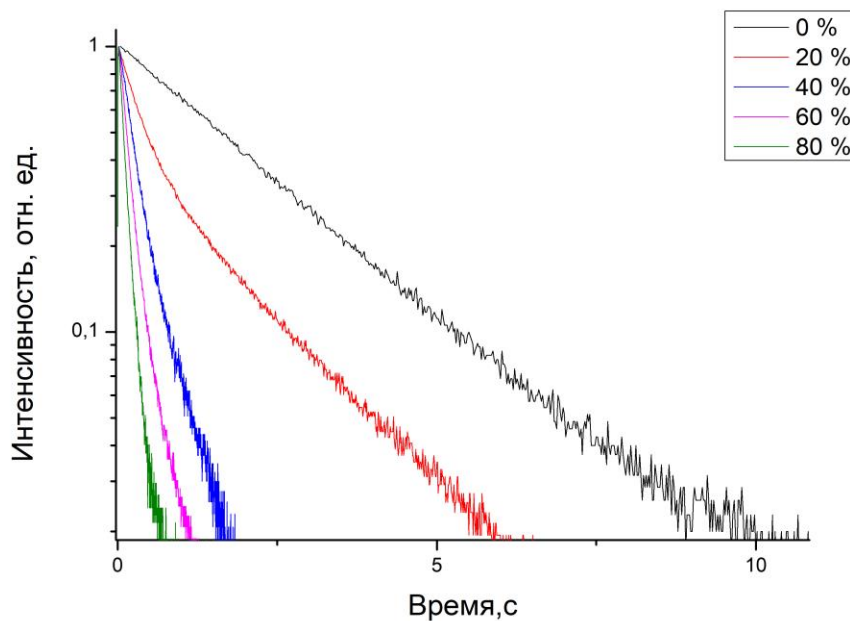


Рисунок 3.3 – Кинетики затухания люминесценции образцов с разной концентрацией  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  (0 %, 20 %, 40 %, 60 %, 80 %) при температуре равной 300 К

На рисунке 3.3.1. кинетика затухания люминесценции образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  100 % при комнатной температуре. Интенсивность люминесценции детектирована с большим количеством шумов, так как и ожидается для образцов с максимальным количеством ионов активаторов.. Эту кинетику представили на отдельном графике для большей наглядности.

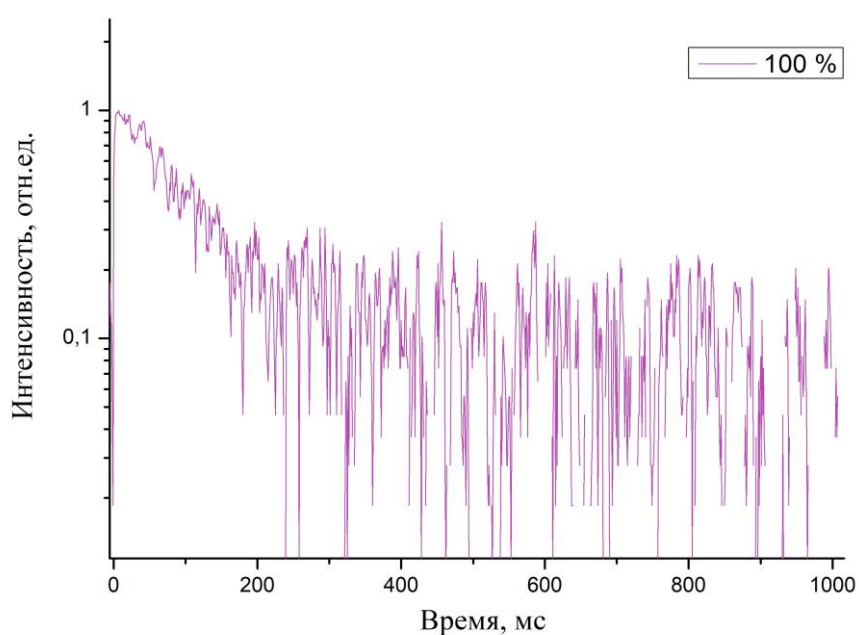


Рисунок 3.3.1 – Кинетика затухания люминесценции образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  100% при температуре равной 300 К



### 3.4. Спектры люминесценции в диапазоне температур от 80-320 К

На рисунке 3.4.1. представлена зависимость для образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  20 %.

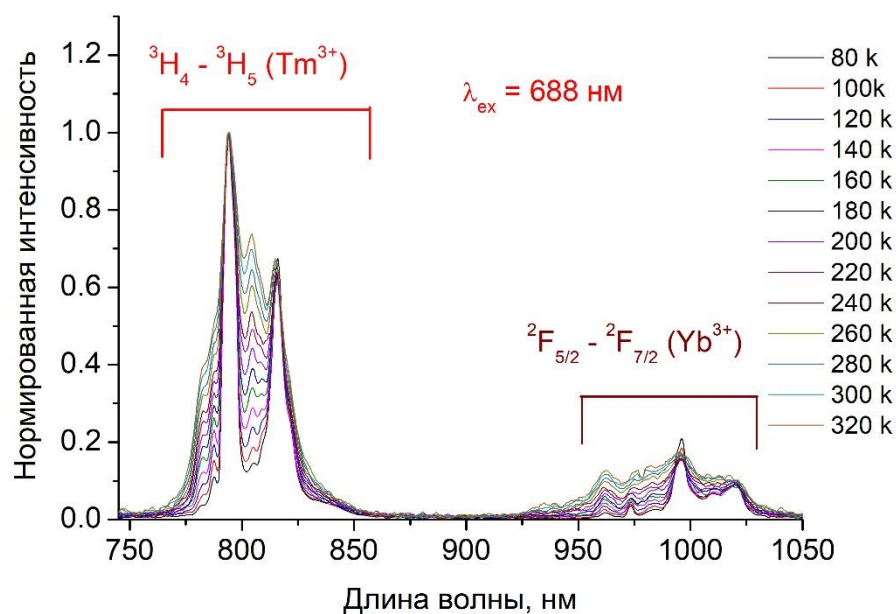


Рисунок 3.4.1 – Спектры люминесценции образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  (содержание  $\text{Yb}^{3+}$  20%) в диапазоне температур от 80-320 К

По рисунку 3.3 заметно как изменяется интенсивность в зависимости от температуры, чтобы следить за этим изменением, используем отношение интегральных интенсивностей LIR (англ. Luminescent Intensity Ratio). Это и есть спектральная характеристика образцов (рисунок 3.4.2.).

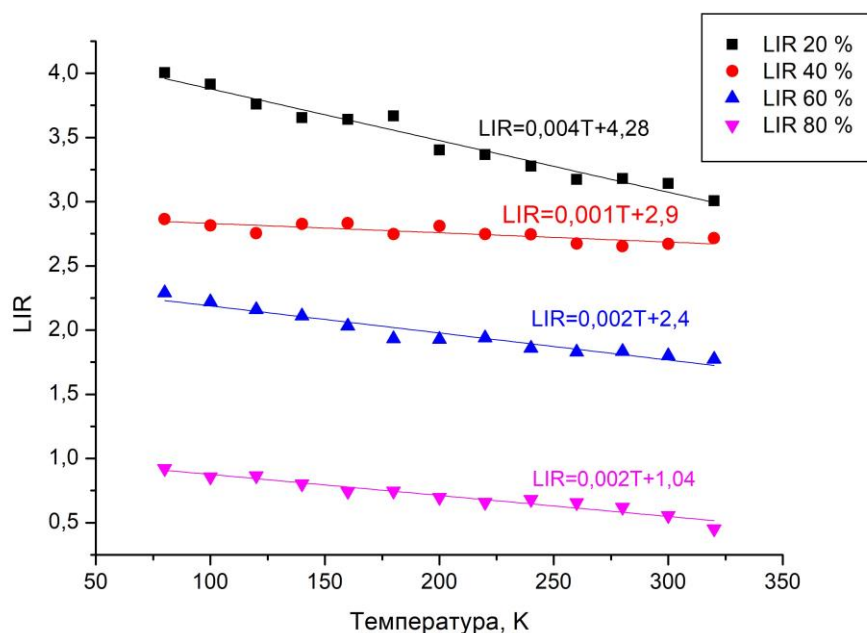


Рисунок 3.4.2 – Зависимость LIR от температуры для образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  с содержанием  $\text{Yb}^{3+}$  20%, 40%, 60%, 80%

На рисунке 3.4.2. представлены, во-первых, полученные зависимости LIR для наглядности мы разделили на графике путем варьирования константы в уравнении прямой, т.к. зависимости LIR накладывались друг на друга; во-вторых, при визуальном рассмотрении зависимостей LIR видно, что они могут быть хорошо аппроксимированы линейной зависимостью ( $\text{LIR}=\text{kT}+\text{b}$ ), где  $\text{k}$  – коэффициент наклона,  $\text{b}$  – константа. Качество линейности зависимости можно оценить по такой характеристике, как индекс Пирсона. И действительно для всех зависимостей данная величина принимала значения в интервале 0,83-0,98. Это достаточно высокие показатели, которые показывают насколько тесна связь между параметром LIR и температурой.

Видим, что при концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  равной 20 % угол наклона прямой больше, чем угол наклона розовой прямой, соответствующей содержанию  $\text{Yb}^{3+}$  80 % в нашем образце. В таких системах, где два иона активатора,  $\text{Yb}^{3+}$  может передавать энергию обратно  $\text{Tm}^{3+}$ , но мы видим, что в данном случае

у нас этого не происходит, потому что все графики спадают монотонно. В случае обратной передачи энергии, то вклад  $\text{Yb}^{3+}$  в зависимость LIR от температуры был бы минимальным. Процесса обратной передачи энергии не происходит, за счет того, что разница энергетических уровней довольно высокая и легче  $\text{Yb}^{3+}$  передать энергию не  $\text{Tm}^{3+}$ , а своему же соседу  $\text{Yb}^{3+}$ . Порядок коэффициента наклона примерно одинаков для всех графиков.

Важным термометрическим параметром, по значению которого можно проследить изменение выбранного параметра при изменении температуры, является абсолютная чувствительность. Мы охарактеризовываем параметр LIR, и тогда формулу для абсолютной температурной чувствительности можно выразить так:

$$Sa = \frac{d(LIR)}{dT}, \quad (2)$$

Следовательно, минимальное значение абсолютной температурной чувствительности для образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  составляет значение порядка 0,001. Это значение аналогично мировым параметрам, а в некоторых случаях даже превосходит параметры, полученные при экспериментах на других образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы сначала теоретически обосновали выбор двух редкоземельных ионов активаторов  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , далее на практике спектрально охарактеризовали образец  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , с варьируемой концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$ , в широком диапазоне температур, включая физиологический (300-320 K). Исследуемый образец хорошо показал себя в качестве люминофора, он подходит для целей температурной сенсорики.

Выводы:

- При возбуждении  $\text{Tm}^{3+}$  появляется пик интенсивности  $\text{Yb}^{3+}$ , следовательно, происходит перенос энергии от  $\text{Tm}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$ . Взаимодействие двух ионов активаторов происходит через энергетические уровни  ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^2\text{F}_{3/2}$ .
- Параметр LIR (англ. Luminescent Intensity Ratio) с увеличением температуры уменьшается монотонно и меняется линейно в физиологическом диапазоне температур (290-320 K).
- Передача энергии происходит при участии фононов и протекает в одну сторону от  $\text{Tm}^{3+}$  к  $\text{Yb}^{3+}$  при увеличении концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  в образце  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ .
- Люминесценция  $\text{Tm}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  происходит в интервале биологических окон ( $\text{Tm}^{3+}$  в первом биологическом окне, а  $\text{Yb}^{3+}$  – во втором). Температурные чувствительности для образца  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , с варьируемой концентрацией, одного порядка. Этот факт является одним из главных критериев для того, чтобы использовать данный образец в биомедицинских применениях.

## Список литературы

- [1] Controlling and probing heat generation in an optical heater system / Hairegu Tuxun, Zefeng Cai [и др.] – Текст : непосредственный // Nanophotonics. – 2022. – № 11 (5). – С.979–986.
- [2] Unveiling in Vivo Subcutaneous Thermal Dynamics by Infrared Luminescent Nanothermometers / Erving Clayton Ximendes, Wesley Queiroz Santos [и др.] – Текст : непосредственный // Nano Lett. – 2016. – № 16 (3). – С.1695–1703.
- [3] Nanoscale Thermometry for Hyperthermia Applications / Rafael Pinol, Carlos D.S. [и др.] – Текст : непосредственный // Elsevier. – 2019. – № 6. – С.139–172.
- [4] Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm / Eva Hemmer, Antonio Benayas [и др.] – Текст : непосредственный // Nanoscale Horiz. – 2016. – № 1. – С.168–184.
- [5] Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> nanoparticles for fluorescence bioimaging in the Second Biological Window / Small. – 2014. – № 10 (6). – С.1141–1154.
- [6] LaF<sub>3</sub> core/shell nanoparticles for subcutaneous heating and thermal sensing in the second biological-window / Erving Clayton Ximendes, Uéslen Rocha [и др.] – Текст : непосредственный// APPLIED PHYSICS LETTERS. – 2016. – № 108. – С.1–5.
- [7] Brites C.D.S. Lanthanides in Luminescent Thermometry Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / C.D.S. Brites, A. Millan and L.D. Carlos. – Текст : непосредственный // Elsevier. – 2016. – № 281 (49). – С.339–427.
- [8] Downconversion for solar cells in YF<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> / Janne-Mieke Meijer, Linda Aarts [и др.] – Текст : непосредственный // Phys. Rev. – 2010.– №81. – С.1-8.
- [9] Pudovkin M.S. Temperature sensitivity of Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>:YF<sub>3</sub> ratiometric luminescent thermometers at different Yb<sup>3+</sup> concentration / M.S. Pudovkin, A.K.

Ginkel , E.V. Lukinova . – Текст : непосредственный // Optical Materials. – 2021. – № 119. – С.1–8.

[10] Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF<sub>3</sub> Nanoparticles/ Ueslen Rocha, Carlos Jacinto da Silva [и др.]– Текст : непосредственный // ACS Nano. – 2013. – № 7 (2)–С. 1188–1199.

[11] Luminescent thermometry based on Ba<sub>4</sub>Y<sub>3</sub>F<sub>17</sub>:Pr<sup>3+</sup> and Ba<sub>4</sub>Y<sub>3</sub>F<sub>17</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Yb<sup>3+</sup> nanoparticles / M.S. Pudovkin, S.V. Kuznetsova [и др.] – Текст : непосредственный // Ceramics International. – 2020. – № 46 (8). – С.11658–11666.

[12] Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications / Albenc Nexha, Joan Josep Carvajal [и др.] – Текст : непосредственный // Nanoscale. – 2021. – № 13. – С.7913–7987.

[13] Cooperative downconversion and near infrared luminescence of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> codoped / Jing Li, Jiahua Zhang [и др.] – Текст : непосредственный // Calcium Scandate phosphor Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – № 583. – С.96–99.

[14] Ching, W. Y. Comparative study of the electronic structure of two laser crystals: BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiYF<sub>4</sub> / W. Y. Ching , Yong-Nian Xu, B. K. Briceen. – Текст : непосредственный // Phys. Rev. – 2001.– № 63. – С.1-8.

## Глоссарий

Ап-конверсия – способ передачи энергии, заключающийся в поглощении фотонов, вследствие чего энергия перехода с конечного уровня превышает энергию поглощенных фотонов.

Гипертермия – избыточное скопление тепла в организме в ответ на повышение температуры тела. Такое накопление тепла с одной стороны увеличивает эффективность передачи тепла извне, а с другой стороны теплоотдача во внешнюю среду затрудняется.

Автофлуоресценция – излучение света биологическими структурами в ответ на поглощение.

Биологическое окно – область прозрачности тканей. Прозрачность тканей наблюдается за счет уменьшения влияния таких двух явлений, как поглощение и рассеяние.

Концентрационное тушение – это один из видов тушения люминесценции, достигаемый за счет поглощения ионами кристалла собственного излучения.

Рентгенофазовый анализ – это метод определения фазы исследуемого кристаллического вещества, посредством идентификации, полученной дифрактограммы.