

УДК 535.37; 539.25; 539.26

СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДОВ И ГРАНАТОВ ИТТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕОДИМА, ДЛЯ ТЕРМОМЕТРИИ

Севастьянова И.М. (Университет ИТМО) Кузьменко Н. К. (Университет ИТМО) Асеев В.
А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – доктор физ.-мат. наук, профессор Никоноров Н. В
(Университет ИТМО)

В ходе проекта были синтезированы нанокристаллы $(Y_{(1-x)}Gd_x)_2O_3$ и $(Y_{(1-x)}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ полимерно-солевым методом. Проведен структурный анализ образцов с помощью рентгеновской дифракции, показывающий, что полученные образцы представляют собой твердые растворы, размер полученных кристаллов при этом не превышает 30 нм. Изменение соотношения иттрий-гадолиний приводит к изменению параметров кристаллической решетки и как следствие силы кристаллического поля, воздействующего на внешние электронные оболочки неодима. Такая замена приводит к изменению величины энергетического зазора как между уровнями, так и влияет на величину штарковского расщепления, что показано с помощью спектров люминесценции при различной температуре. Для измерения температурной чувствительности применен метод отношения интенсивностей полос флуоресценции при переходах с двух термально связанных уровней энергии. Полученные материалы могут быть использованы для измерения температуры глубоких биологических тканей.

Введение. В связи с развитием в медицине персонализированного подхода интерес последние несколько лет представляет измерение температуры в локальной области. Для визуализации температуры глубоких тканей и используются наноматериалы, излучающие в биологических окнах прозрачности (первое окно - от 700 до 980 нм, второе - от 1000 до 1350 нм и третье - от 1550 до 1870 нм). В качестве активаторов, возбуждаемых излучением ближнего ИК диапазона и излучающих в этом же диапазоне, активно используются ионы Nd^{3+} . Флуоресценция при переходах ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ иона неодима лежит в первом биологическом окне прозрачности, а энергетический зазор между центрами спектров этих переходов составляет около 1000 см^{-1} . Активированные неодимом наночастицы $(Y_{(1-x)}Gd_x)_2O_3$ и $(Y_{(1-x)}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ хорошо кристаллизуются с размерами менее 100 нм и могут быть диспергированы в воде без дополнительной модификации структуры. Таким образом основной задачей проекта является синтез нанокристаллов оптимального состава и калибровка температурных исследований. В мировой науке проблемам оптического теплового зондирования, визуализации глубоких тканей и связанной с ними фотодинамической терапии уделяется огромное внимание.

Цель: создание эффективных нанотермометров на основе кристаллов оксидов и гранатов иттрия и гадолиния, активированных неодимом

Задачи:

1. Синтез ряда составов порошкообразных нанокристаллов $(Gd_{1-x}Y_x)_2O_3$ и $(Y_{(1-x)}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$.
2. Исследование морфологии структуры с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.
3. Исследование спектрально-люминесцентных свойств неодима в полученных кристаллах.
4. Изучение зависимости температурного коэффициента люминесценции от различных параметров синтеза.

Основная часть. Для синтеза нанокристаллов на первом этапе были приготовлены водные растворы соответствующих солей и поливинилпирролидона (ПВП). Растворы подвергались сушке в течение 24 часов при комнатной температуре. Далее материалы поместили в печь для термообработки при $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенограммы были получены с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония). Диапазон углов $2\theta/\theta$ от 15° до 65° в геометрии съемки по Бреггу-Брентано. Скорость сканирования по 2θ составила $0,5^\circ/\text{мин}$. Для интерпретации дифракционных рефлексов использовалась база дифракционных данных ICDD PDF-2 (2008). Размер частиц рассчитывают методом Хальдера-Вагнера.

Люминесценцию регистрировали в спектральном диапазоне 850 - 980 нм с помощью волоконного спектрометра. Возбуждение осуществлялось излучением диодного лазера с длиной волны 808 нм.

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) проведена на базе ИЦ СПб ГТУ. Масштаб фотографий 200 нм.

Рентгенограммы показали, что все образцы представляют собой нанокристаллы с кубической решеткой, размер нанокристаллов уменьшается с заменой гадолиния на иттрий. При этом обнаружено, что все образцы имеют в составе только одну фазу с плавными изменениями кристаллической решетки от гадолиния к иттрию. Изменения влияют также на спектрально-люминесцентные свойства иона активатора, что позволяет контролировать свойства нанотермометров с помощью состава. Сканирующая электронная микроскопия подтверждает данные из рентгена о размере частиц и показывает высокую степень чистоты синтезированного материала.

Выводы. Были синтезированы нанокристаллические порошки $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3:\text{Nd}$ и $(\text{Y}_{(1-x)}\text{Gd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$.

Рентгенофазовый анализ показал, что порошки $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{O}_3:\text{Nd}$ представляют собой систему непрерывных твердых растворов: при их кристаллизации выделяется только одна фаза, а размер кристалла плавно уменьшается от 33 нм до 27 нм при замене гадолиния на иттрий.

По фотографиям SEM видно, что синтезированный материал состоит из мелких частиц размером менее 100 нм и не имеет более крупных частиц.

Из спектров люминесценции можно сделать вывод, что длина волны штарковских переходов смещается к более коротким длинам волн с заменой иттрия на гадолиний, а энергетический зазор между штарковскими подуровнями увеличивается из-за более сильного воздействия на F оболочку неодима, так как элементарная ячейка Y_2O_3 меньше элементарной ячейки Gd_2O_3 . Полученные материалы могут быть использованы в качестве температурных нанозондов в локальной области биологических тканей.

Севастьянова И. М. (автор)

Подпись

Никоноров Н. В. (научный руководитель)

Подпись