

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР ДОПИРОВАННЫХ NaYF₄:Er,Yb НАНОКРИСТАЛЛАМИ

Кочаков А. В.¹, Соловьева Е. О.¹, Дададжанов Д. Р.¹
Научный руководитель – PhD, в.н.с Дададжанов Д. Р.¹

¹Университет ИТМО
kochakov.a.v@mail.ru

Введение

Микрорезонаторы с модами шепчущей галереи (МШГ) представляют значительный интерес для интегральной оптики и сенсорики благодаря малому модовому объёму, высокой добротности и крайне узкой ширине спектральных линий. В данной работе рассматриваются активные микрорезонаторы на основе полистироловых микросфер (ПМС). МШГ в микрорезонаторах обладают высокой чувствительностью к показателю преломления окружающей среды, что позволяет использовать их для детектирования малых концентраций молекул и мониторинга изменений показателя преломления внутри клетки в течение её жизненного цикла [1]. Однако при использовании в биологических условиях микрорезонаторы, основанные на классических допантах (органические красители или квантовые точки), исследователи сталкиваются с проблемами фотодеградации, ограниченной биосовместимостью и необходимостью коротковолновых источников света, вызывающих автофлуоресценцию и паразитное рассеяние от биологических тканей. Для преодоления данных ограничений предлагается допировать микросферы апконверсионными нанокристаллами (АПНК). Рассматриваемый механизм позволяет подавить паразитный фон и регистрировать люминесценцию в видимой спектральной области при возбуждении нанокристаллов в микрорезонаторах длинноволновым излучением [2].

Основная часть

Нанокристаллы NaYF₄, легированные ионами эрбия (Er³⁺) и иттербия (Yb³⁺), были синтезированы сольвотермическим методом [3]. Для этого 100 мг NaOH были смешаны в 1014 мг олеиновой кислоты и 1429 мг этанола. Затем было добавлено 1779 мкл 0.58 М раствора NaF и оставлено перемешиваться до получения прозрачного раствора. После этого отдельно были смешаны 157 мкл 0.8 М раствора Y(NO₃)₃, 50 мкл 0.63 М раствора Yb(NO₃)₃ и 7.1 мкл 0.4 М раствора Er(NO₃)₃. Данный раствор был добавлен в основной при перемешивании магнитной мешалкой и оставлен на 20 минут. Затем полученный раствор был перелит в тefлоновый автоклав объёмом 5 мл. Который впоследствии был помещён в печь на 15 часов при температуре 220°C. После этого полученные наночастицы были перерастворены в гексане путём центрифугирования на 12000 RPM в течение 20 минут. Данная процедура повторялась 3 раза [3]. В результате синтеза нанокристаллы обладали отрицательным зарядом, обусловленным присутствием олеиновой кислоты, стабилизирующей их поверхность.

Для последующего допирования ПМС апконверсионными нанокристаллами был проведён лигандообмен на их поверхности с использованием 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЕС). Для этого 30 мкл концентрированного раствора АПТЕС были смешаны с 2 мл тетрагидрофурана (ТГФ). Затем в полученный раствор было добавлено 10 мг высушенных нанокристаллов. Полученная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 10 минут, после чего перемешивалась на вортексе в течение 12 часов. Для удаления избытка лиганда и побочных продуктов реакции нанокристаллы трижды промывали ТГФ и дважды водой с центрифугированием (14600 rpm, 25 мин). В результате процедуры АПНК были растворены в воде [4].

Для допирования микросфер проводилась серия экспериментов по их инкубации в растворе синтезированных нанокристаллов. Использовались микросферы диаметром 5 и 40 мкм. Для этого 20 мкл исходного раствора ПМС растворяли в 1750 мкл деионизованной воды, после чего к полученной суспензии добавляли 250 мкл водной дисперсии АПНК. Смесь перемешивали на вортексе в течение 4, 8 и 12 часов.

Результаты

Спектр апконверсионной люминесценции синтезированных нанокристаллов при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм характеризовался интенсивными полосами в зелёной области (525 и 540 нм), соответствующими переходам $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , а также полосой в красной области (~660 нм), обусловленной переходом $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$. По итогам процедуры допирования ПМС нанокристаллами было установлено, что ПМС с размером 40 мкм содержат АПНК после 12 часов инкубации. Это подтверждается регистрацией люминесценции в зелёной и красной областях спектра при возбуждении излучением с длиной волны 980 нм. Отсутствие люминесценции у микросфер ПМС диаметром 5 мкм, вероятно, связано с преобладанием электростатического отталкивания между функциональными группами на поверхности АПНК и ПМС. Полученные ПМС с диаметром 40 мкм потенциально можно использовать для создания биосенсора молекул или показателя преломления на основе микрорезонатора с модами шепчущей галереи [2].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-10057-П

Литература

1. Toropov N. et al. Review of biosensing with whispering-gallery mode lasers // *Light Sci Appl*. 2021. Vol. 10, № 1. P. 42. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00471-3>
2. Fernandez-Bravo A. et al. Continuous-wave upconverting nanoparticle microlasers // *Nature Nanotech*. 2018. Vol. 13, № 7. P. 572–577. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0161-8>
3. Zhang F. et al. Uniform Nanostructured Arrays of Sodium Rare-Earth Fluorides for Highly Efficient Multicolor Upconversion Luminescence // *Angew Chem Int Ed*. 2007. Vol. 46, № 42. P. 7976–7979. <https://doi.org/10.1002/anie.200702519>
4. Chen Y. et al. Dispersion stability and biocompatibility of four ligand-exchanged NaYF₄: Yb, Er upconversion nanoparticles // *Acta Biomaterialia*. 2020. Vol. 102. P. 384–393. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.11.048>