Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

بررسی وابستگی دمایی طیف فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$

فاطمه کابلی | ناهید غضیانی | محمد حسین مجلس آرا | اسماعیل حیدری*

گروه فیزیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

چکیده: در سال‌های اخیر، نانوذرات تبدیل افزایشی فرکانس بسیار مورد توجه قرار گرفته و کاربردهای متنوعی نیز پیدا کرده‌اند. در این پژوهش، اثر دما بر عملکرد فوتونیکی نانوذرات تبدیل افزایشی فرکانس $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ مورد بررسی قرار می‌گیرد. بدین منظور، این نانوذرات در ماتریس بسپاری قرار می‌گیرند و با لیزر ۹۸۰ نانومتر تحریک می‌شوند. طیف فلورسانس دارای ۴ بیشینه در نواحی قرمز، سبز و آبی و به رنگ سبز قابل مشاهده است. سپس، دمای این نانوذرات به آهستگی از ۲۹۸ کلوین تا ۳۴۸ کلوین افزایش داده می‌شود و تغییرات شدت تابش فلورسانس در بیشینه‌های ۵۲۵ و ۵۴۱ نانومتر مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دما شدت فلورسانس به دلیل افزایش گذار غیرتابشی از تراز برانگیخته به تراز پایین که ناشی از ارتعاشات فوتونی ماتریس میزبان $NaYF_4$ است، کاهش پیدا می‌کند.

واژگان کلیدی: فلورسانس، نانوذرات تبدیل افزایشی، لانتانیدها، دما.

e.heydari@khu.ac.ir

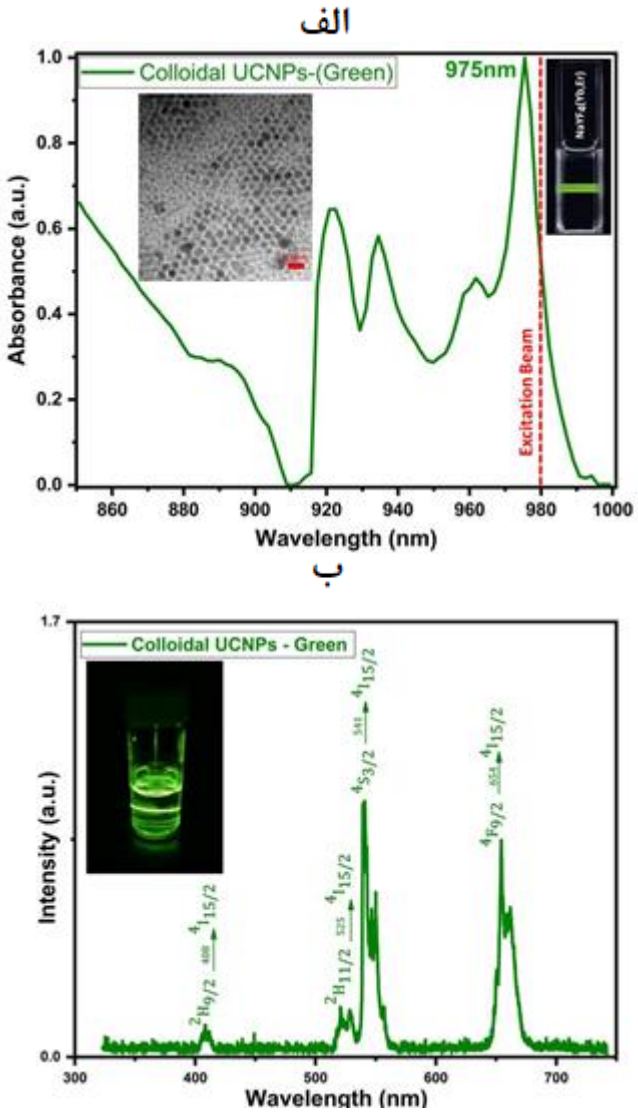
۱- مقدمه

به‌طور کلی، اغلب تابش‌ها در طبیعت تبدیل کاهشی هستند، به این معنا که انرژی نور تابش شده کمتر از انرژی تحریک آن‌ها است که این در مقابل فرایند تبدیل افزایشی فرکانس است که خود یک پدیده نوری ضد استوکس و غیرخطی است که معمولاً شامل برهمکنش دو یا چند فوتون با طول موج بلند و انرژی کم است که نتیجه‌ی آن یک فوتون با طول موج کوتاه و انرژی بالا است مواد تبدیل افزایشی برای اولین بار توسط آئوزل معرفی شد [۱]. نانوذرات تبدیل افزایشی دارای ویژگی نوری و شیمیایی منحصر به فرد از قبیل سازگار با محیط زیست، بازده‌ی کوانتومی بالا، پایداری اپتیکی بالا، طول عمر طولانی و پهنای طیف باریک هستند [۲و۳]. برای کاربردهایی مانند روشنایی‌های صفحه‌ی نمایش، حسگرهای دمایی، تصویربرداری‌های زیستی، آزمایشات زیستی، دارورسانی، سلول خورشیدی، برچسب‌های امنیتی، برچسب‌های زیستی و جوهرهای پرینترهای سه‌بعدی، حسگرهای فروسرخ نزدیک، لیزرها و نمایشگرها قابل استفاده هستند [۴ و۵]. نانوذرات تبدیل افزایشی آلاییده شده به مواد لانتانیدی تحت تابش نور لیزر فروسرخ نزدیک از خود نور فلورسانس تابش می‌کنند. این ویژگی منحصر به فرد مواد تبدیل افزایشی آنها را از مواد متداول نور گسیل تبدیل کاهشی مانند رنگینه‌های فلورسانس، پروتئین‌ها و نقاط کوانتومی، که به وسیله‌ی نور فرابنفش و یا نور مرئی تحریک می‌شوند، متمایز می‌کند [۶ و۷]. نانوذرات تبدیل افزایشی متداول شامل یون‌های لانتانیدی حساس‌کننده و فعال‌کننده آلاییده شده در ماتریس میزبان هستند که ویژگی‌های فوتولومینسانس تبدیل افزایشی را فراهم می‌کنند[۱۰- ۸]. در این فرایند حساس‌کننده پس از قرار گرفتن تحت لیزر تحریک کننده‌ی فروسرخ نزدیک دو یا چند فوتون کم انرژی را جذب کرده و به فعال‌کننده انتقال می‌دهد که منجر به گسیل یک فوتون پرانرژی در ناحیه‌ی مرئی می‌شود. در

www.SID.ir
تاریخ دریافت : ۱۳۹۸/۰۴/۱۹
تاریخ پذیرش : ۱۳۹۸/۰۵/۲۶

Archive of SID

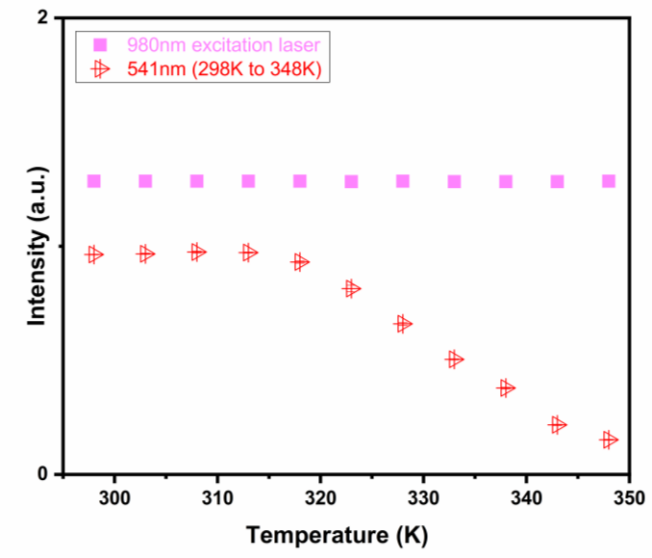
این پژوهش اثر تغییر دما بر شدت تابش فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی آلاییده شده به مواد لانتانیدی را تحت تاثیر لیزر فروسرخ نزدیک مورد بررسی قرار دادیم. ما مشاهده کردیم که نانوچندسازه تبدیل افزایشی پس از قرار گرفتن تحت تابش لیزر تحریک کننده ی فروسرخ نزدیک با تابش فلورسانس در ناحیه‌ی مرئی همراه است. شدت فلورسانس نانوچندسازه تبدیل افزایشی به دما وابسته بوده و با افزایش دما با کاهش شدت تابش فلورسانس روبه رو می‌شود.



شکل۱: الف) طیف جذب محلول کلوئیدی نانو ذرات تبدیل افزایشی $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ در هگزان ب) طیف فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی کلوییدی $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$

۲- بخش تجربی

در این پژوهش پربازده‌ترین نانوذرات تبدیل افزایشی آلاییده شده به مواد لانتانیدی $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$، انتخاب شد. در اینجا ماتریس میزبان $NaYF_4$ با یون لانتانیدی Yb^{3+} در نقش حساس-کننده و یون Er^{3+} در نقش فعال‌کننده آلاییده شده است. برای ساخت نانوکامپوزیت، فوتورزیست حساس به نور استفاده شده در این پژوهش از شرکت لاکسیل خریداری شده است. نانوذرات تبدیل افزایشی به حجم ۱ میلی‌لیتر (۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در حلال هگزان) در حجم ۱ میلی‌لیتر به ماده‌ی فوتورزیست حساس نور افزوده شد. سپس، به وسیله‌ی لامپ فرابنفش و با فرآیند فوتوبسپارش نانوچندسازه تبدیل افزایشی به ماده‌ی پلیمری جامد تبدیل شد. اندازه گیری طیف تابش فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج CSS100 شرکت تورلبز انجام شد. در این پژوهش، مواد شیمیایی استفاده شده از سیگما آلدریچ خریداری شده است.



شکل ۲: تغییرات شدت فلورسانس بر حسب دما

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی طیف‌های جذبی و فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی فرکانس

شکل۱- (الف) طیف جذب نانوذرات تبدیل افزایشی را نشان می دهد. حداکثر جذب در ۹۷۵ نانومتر است که ناشی از جذب یون‌های

www.SID.ir

Archive of SID

حساس کننده Yb^{3+} است. طول موج تابش لیزر فروسرخ نزدیک با خط چین قرمز در ناحیه ۹۸۰ نانومتر نمایش داده شده است. تصویر TEM در شکل ۱- (الف) نشانگر توزیع بیشینه نانوذرات با ابعاد ۱۵ نانومتر است. شکل۱- (ب) طیف جذبی فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی کلوییدی را در دمای اتاق نشان می‌دهد. این نانوذرات کلوییدی تحت تحریک تابش لیزر فروسرخ نزدیک منجر به پیک اصلی تابش در منطقه آبی دارای انتقال $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$، $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ و پیک‌های دیگر تابش در منطقه آبی دارای انتقال $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$، $^1I_6 \rightarrow {}^3F_4$ و پیک اصلی تابش در منطقه قرمز دارای انتقال $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ است.

۳-۲- اثر دما بر طیف فلورسانس نانوذرات تبدیل افزایشی

از دیگر ویژگی فوتونیکی نانوذرات تبدیل افزایشی آلاییده شده به مواد لانتانیدی که در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت رفتار شدت فلورسانس آنها با تغییر دما است. شناخته شده است که در دماهای بالا ارتعاشات شبکه با احتمال بیشتری به گذار الکترون‌ها به صورت غیر تابشی به تراز پایین‌تر کمک می‌کنند [۱۲و۱۱]. بنابراین، رفتار دمایی طیف فلورسانس نانوچندسازه‌های تبدیل افزایشی را در بازه دمای ۲۹۸ کلوین تا ۳۴۸ کلوین مورد بررسی قرار دادیم. در شکل ۲ مثلث‌های قرمز شدت فلورسانس نانوچندسازه‌های تبدیل افزایشی برای بیشینه شدت تابش سبز در طول موج ۵۴۱ نانومتر، متناظر با انتقال $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$، را بر اساس تغییر دما نشان می‌دهد. تا دمای ۳۱۳ کلوین تغییرات شدت اندک است و با افزایش بیشتر دما شدت فلورسانس به سرعت تا ۸۰ درصد مقدار اولیه در دما ۳۴۸ کلوین کاهش می‌یابد. در این فرآیند الکترون‌ها با تحریک حرارتی از تراز $^4S_{3/2}$ به تراز $^2H_{11/2}$ کاهش یافته و به صورت گذار غیرتابشی به تراز $^4F_{9/2}$ انتقال می‌یابد و در نهایت پس از رسیدن به تراز $^4I_{15/2}$ منجر به تابش فلورسانس در ناحیه‌ی مرئی می‌شود [۱۴و۱۳].

رابطه بین شدت فلورسانس از دو تابش به شرح زیر است [۱۶ و ۱۵].

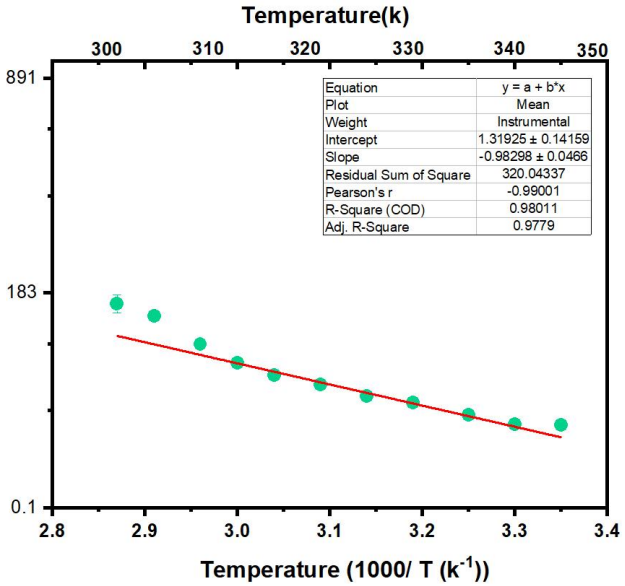
$$\exp(-\frac{\Delta E}{KT})\ R = (\frac{I_{upper}}{I_{lower}}) = C \qquad (۱)$$

I_{UPPER} شدت انتقال انرژی بالا، I_{LOWER} شدت انتقال انرژی پایین، C ثابت ماتریس میزبان، ΔE اختلاف انرژی، K ثابت بولتزمن و T دما است. رابطه‌ی نسبت شدت فلورسانس از دو تابش سبز Er^{3+} و درجه حرارت با استفاده از فرمول‌های ۱ به شرح زیر است [۱۷-۱۲].

$$R = (\frac{I_{525}}{I_{541}}) = C \exp(-\frac{\Delta E}{KT}) \qquad (۲)$$

I_{525} شدت فلورسانس در گذار انرژی $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$، I_{541} شدت فلورسانس در گذار انرژی $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ است.

شکل ۳ نمودار نسبت لگاریتمی شدت در طول موج ۵۲۵ نانومتر به شدت در طول موج ۵۴۱ نانومتر بر حسب عکس دما را نشان می‌دهد. مطابق با رابطه ۲ رابطه خطی بین این پارامترها وجود دارد. بنابراین خط ممتد سیاه رنگ به نقاط سبز رنگ متناظر با دماهای مختلف برازش شده است. شیب نمودار تقریباً برابر است با ۰,۹۸ که در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. نمودار نسبت شدت در طول موج ۵۲۵ به ۵۴۱ بر حسب دما

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از نانوذرات تبدیل افزایشی آلاییده شده به مواد لانتانیدی $NaYF_4:Yb^{3+},Er^{3+}$ با تابش سبز استفاده شد.

www.SID.ir

Archive of SID

نانوچندسازه‌های تبدیل افزایشی استفاده شده دارای ویژگی نوری و شیمیایی ویژه و منحصر به فردی هستند که در این پژوهش، به بررسی حساسیت دمایی نانوچندسازه تبدیل افزایش پرداخته شد. نانوکامپوزیت تبدیل افزایشی نسبت به دما حساس بوده و شدت تابش فلورسانس آن متناسب با افزایش دما تغییر می‌پذیرد. تابش فلورسانس این نانوچندسازه در بیشینه طول موج‌های ۵۴۱ و ۵۲۵ نانومتر در بازه دمایی ۲۹۸ کلوین تا ۳۴۸ کلوین مورد بررسی قرار داده شد و به علت رفتار خطی در این بازه‌ی دمایی برای کاربردهای دماسنجی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تغییرات در طول موج ۵۴۱ نانومتر در حدود ۸۰ درصد مشاهده شد که این کاهش شدت فلورسانس با افزایش دما به گذار غیر تابشی ناشی از ارتعاشات ماتریس میزبان نسبت داده می‌شود.

مراجع

[1] F. Auzel, "Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids," Chemical reviews, 104, 139-174, 2004.

[2] N. Menyuk, K. Dwight, and J. W. Pierce, "NaYF4: Yb^{3+}, Er^{3+}-an efficient upconversion phosphor," Applied Physics Letters, 21, 159-161, 1972.

[3] G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, X. Chen, "Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in theranostics," Chemical reviews, 114, 5161-5214, 2014.

[4] P. Kumar, S. Singh, B. K., Gupta, "Future prospects of luminescent nanomaterial based security inks: from synthesis to anti-counterfeiting applications," Nanoscale, 8, 14297-14340, 2016.

[5] O. Lehmann, H. Meyssamy, K. Kömpe, H. Schnablegger, M. Haase, "Synthesis, growth, and Er^{3+} luminescence of lanthanide phosphate nanoparticles," The Journal of Physical Chemistry B, 107, 7449-7453, 2003.

[6] C. Li, J. Lin, "Rare earth fluoride nano/microcrystals: synthesis, surface modification and application," Journal of Materials Chemistry, 20, 6831-6847, 2010.

[7] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Liu, "Tuning upconversion through energy migration in core–shell nanoparticles," Nature materials, 10, 968, 2011.

[8] R. B. Anderson, S. J. Smith, P. S. May, and M. T. Berry, "Revisiting the NIR-to-visible upconversion mechanism in β-$NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}," The journal of physical chemistry letters, 5, 36-42, 2013.

[9] D. Li, Q. Shao, Y. Dong, and J. Jiang, "Anomalous temperature-dependent upconversion luminescence of small-sized $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles," The Journal of Physical Chemistry C, 118, 22807-2281, 2014.

[10] H. Qiu, C. Yang, W. Shao, J. Damasco, X. Wang, H. Ågren, P. Prasad, G. Chen, "Enhanced upconversion luminescence in Yb^{3+}/Tm^{3+}-codoped fluoride active core/active shell/inert shell nanoparticles through directed energy migration," Nanomaterials, 4, 55-68, 2014.

[11] M. K. Mahata, H. C. Hofsäss, U. Vetter, "Photon-upconverting materials: advances and prospects for various emerging applications," In Luminescence-An Outlook on the Phenomena and their Applications, IntechOpen, 2016.

[12] H. H. Jaffe, A. L. Miller, "The fates of electronic excitation energy," Journal of Chemical Education 43, 469, 1966.

[13] L. Liu, L. Cheng, B. Chen, J. Shang, X. Qi, Y. Zhu, R. Hua, "Dependence of optical temperature sensing and photo-thermal conversion on particle

www.SID.ir

Archive of SID

size and excitation wavelength in β-$NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} nanoparticles," Journal of Alloys and Compounds, 741, 927-936, 2018.

[14] T. Zhou, R. Luo, Y. Li, T. Li, Y. Zhao, M. Liu, D. Gao, "Yb^{3+}, Tm^{3+} Co-doped β-NaY_1-x$GdxF_4$ (0≤ x≤ 1.00) microcrystals: Hydrothermal synthesis, evolution of microstructures and upconversion luminescence properties," Journal of Luminescence, 2019.

[15] X. Xu, Z. Wang, P. Lei, Y. Yu, S. Yao, S. Song, X. Liu, Y. Su, L. Dong, J. Feng, H. Zhang, "α-NaYb(Mn)F_4: Er^{3+}/Tm^{3+}@ NaYF4 UCNPs as "band-shape" luminescent nanothermometers over a wide temperature range," ACS applied materials & interfaces, 7, 20813-20819, 2015.

[16] D. Li, Q. Shao, Y. Dong, J. Jiang, "Thermal sensitivity and stability of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} upconversion nanowires, nanorods and nanoplates," Materials Letters, 110, 233-236, 2013.

[17] L. Liu, L. Cheng, S. Xu, X. Qi, Z. Liu, X. Zhang, B. Chen, R. Hua, "Study on optical temperature sensing properties of β-$NaYF_4$: Tm^{3+}/Yb^{3+} nanoparticles," Materials Research Bulletin, 2018.

www.SID.ir

Nanomeghyas
www.nanomeghyas.ir
نانومقیاس

Investigating the Temperature-dependent Fluorescence of $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} Upconversion Nanoparticles

F. Kaboli, N. Ghazyani, M. H. Majles Ara, E. Heydari*

Faculty of physics, Kharazmi, University, Tehran

Abstract:

Recently, upconversion nanoparticles have attracted tremendous attention and have been employed for verity of applications. Here, we investigate the impact of applying different temperatures on the optical function of $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} upconversion nanoparticles. Therefore, upconversion nanoparticles are doped in a polymer matrix and excited with a 980 nm laser beam. Its fluorescence spectrum comprises of 4 peaks in the red, green and blue bands and appeared in green color. Then, the temperature was slowly increased from 25C° up to 75C°and subsequently decreases to investigate the fluorescence intensity at two wavelength peaks of 525 nm and 541 nm. Results indicates that the fluorescence intensity decreases by increasing the temperature, due to non-radiative decays induces by thermal de-excitation in the $NaYF_4$ host matrix, and increase again by reducing the temperature.

Keywords: Fluorescence, upconversion nanoparticles, lanthanides, temperature

www.SID.ir

*Corresponding Author Email: e.heydari@khu.ac.ir