

## Ап-конверсионная люминесценция в наностеклокерамике.

Г.М. Арзуманян

Центр коллективного пользования (ЦКП)  
«НаноБиоФотоника», ОИЯИ



ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«ПРИНЦИПЫ И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ  
ИННОВАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ»  
(включая мероприятия VIII ежегодной конференции «Особая экономическая зона «Дубна»)

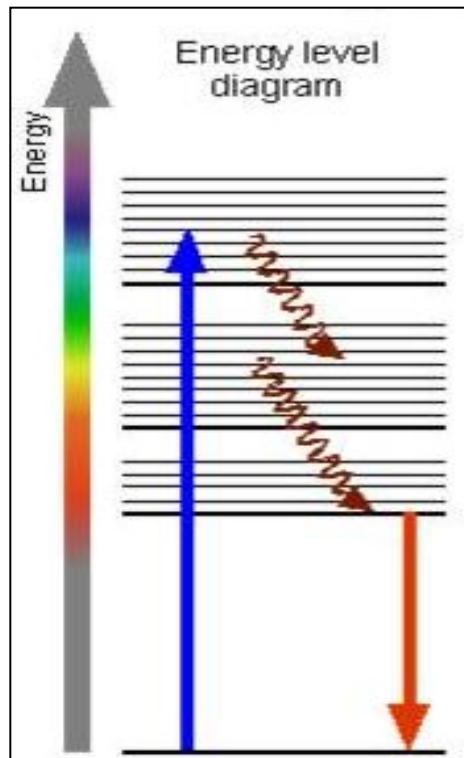
---

КАДРОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ  
КОМПАНИЙ

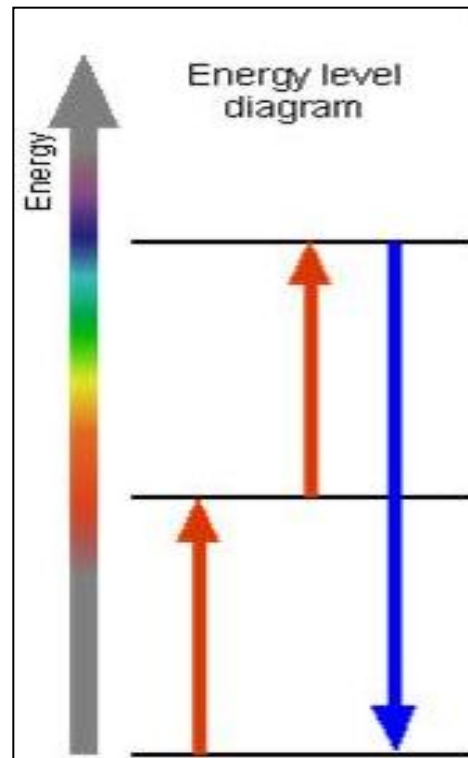
03-04 октября 2013 года, г. Дубна, Московская область

# Ап-конверсионная люминесценция (АКЛ)

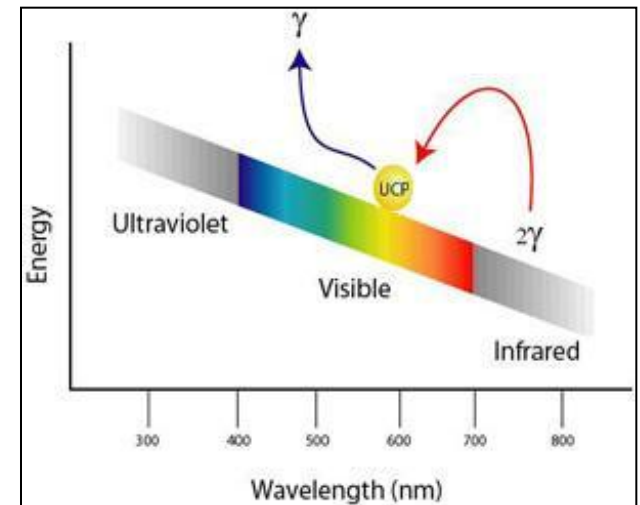
**Ап-конверсия** – процесс конвертирования нескольких фотонов с более низкой энергией (большой длины волны) в один фотон с более высокой энергией (короткой длины волны).



Обычная люминесценция



Ап-конверсионная люминесценция



Примером АКЛ является преобразование инфракрасного излучения в видимый свет.

# Ап-конверсионная люминесценция в различных материалах

Для эффективной АКЛ необходимы матрицы и допанты с определенными физико-химическими свойствами:

Матрицы, отвечающие требованиям:

- Низкая энергия фононов: определяет скорость безрадиационных переходов в среде.
- Химическая стойкость
- Механическая прочность
- Термическая стабильность



В качестве матриц чаще всего используют фториды, оксиды, галлиды и др.

# Ап-конверсионная люминесценция в различных материалах

Для эффективной АКЛ необходимы матрицы и допанты с определенными физико-химическими свойствами:

Допанты должны быть:

- с четко определенными энергетическими уровнями:  
ионы лантанидов (РЗЭ) – лучший выбор.
- с богатыми люминесцентно активными переходами в широком спектральном диапазоне.
- с двумя или более метастабильными состояниями.

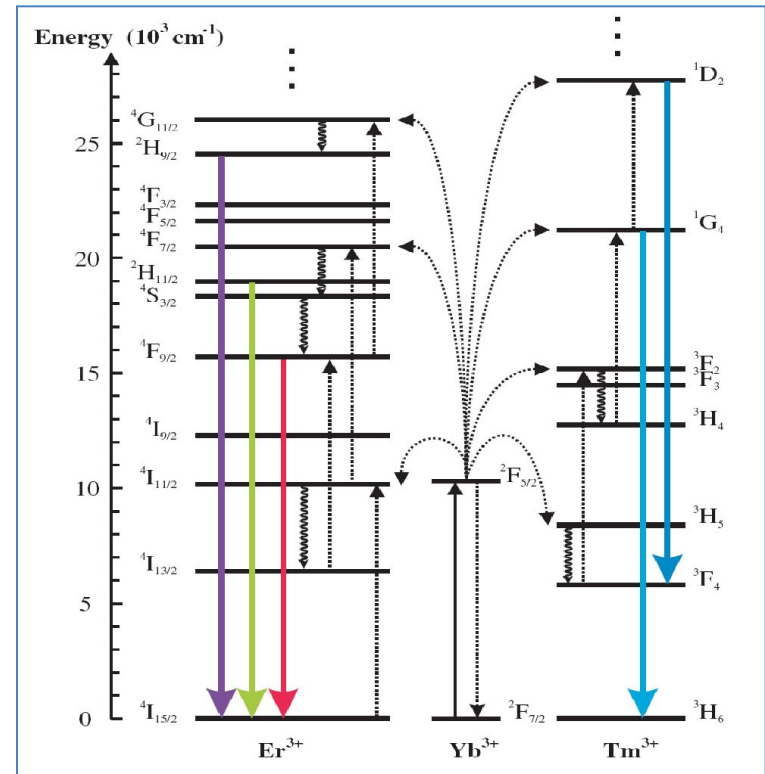
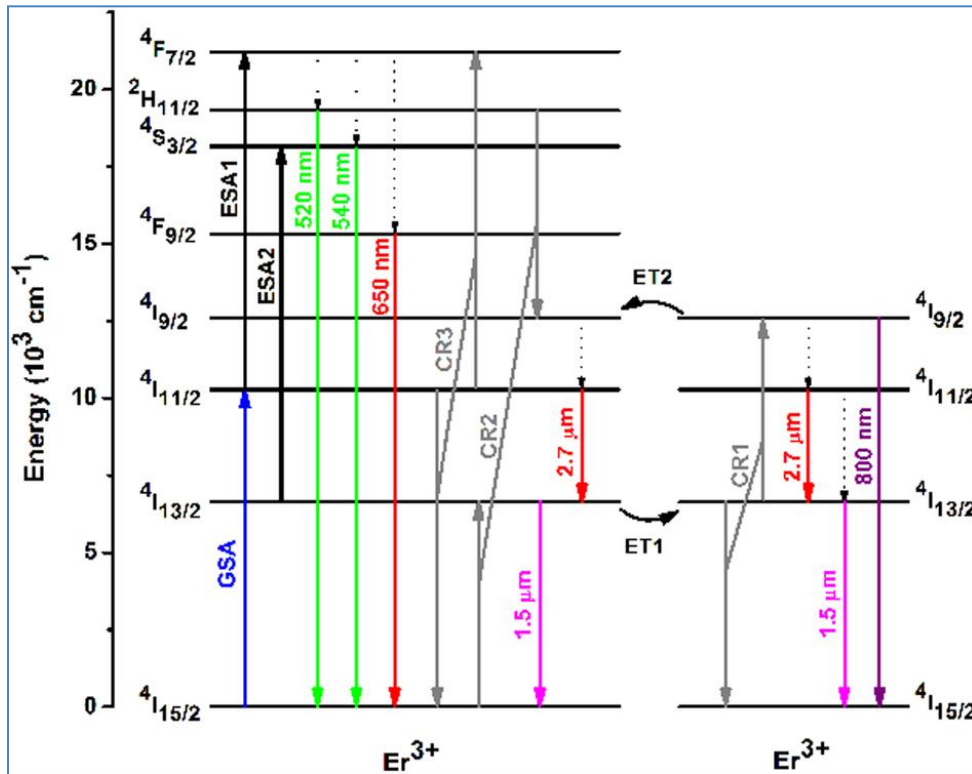
*Periodic Table of the Elements*


The image shows a standard periodic table of elements. Two red circles are drawn around the Lanthanide and Actinide series. The Lanthanide series (LANTHANIDE SERIES) is located at the bottom left, starting with Lanthanum (La) and ending with Lutetium (Lu). The Actinide series (ACTINIDE SERIES) is located at the bottom left, starting with Actinium (Ac) and ending with Lawrencium (Lr). The Lanthanide series is highlighted with a red circle, and the Actinide series is highlighted with a red circle.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
2 Li	3 Be											4 B	5 C	6 N	7 O	8 F	9 Ne
3 Na	4 Mg											10 Al	11 Si	12 P	13 S	14 Cl	15 Ar
4 K	5 Ca	6 Sc	7 Ti	8 V	9 Cr	10 Mn	11 Fe	12 Co	13 Ni	14 Cu	15 Zn	16 Ga	17 Ge	18 As	19 Se	20 Br	21 Kr
5 Rb	6 Sr	7 Y	8 Zr	9 Nb	10 Mo	11 Tc	12 Ru	13 Rh	14 Pd	15 Ag	16 Cd	17 In	18 Sn	19 Sb	20 Te	21 I	22 Xe
6 Cs	7 Ba	8 Hf	9 Ta	10 W	11 Re	12 Os	13 Ir	14 Pt	15 Au	16 Hg	17 Tl	18 Pb	19 Bi	20 Po	21 At	22 Rn	
7 Fr	8 Ra	9 Rf	10 Db	11 Sg	12 Bh	13 Hs	14 Mt	15 Ds	16 Rg	17 Nh	18 Fl	19 Mc	20 Lv	21 Ts	22 Og		
LANTHANIDE SERIES		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
ACTINIDE SERIES		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

# Ап-конверсионная люминесценция в различных материалах

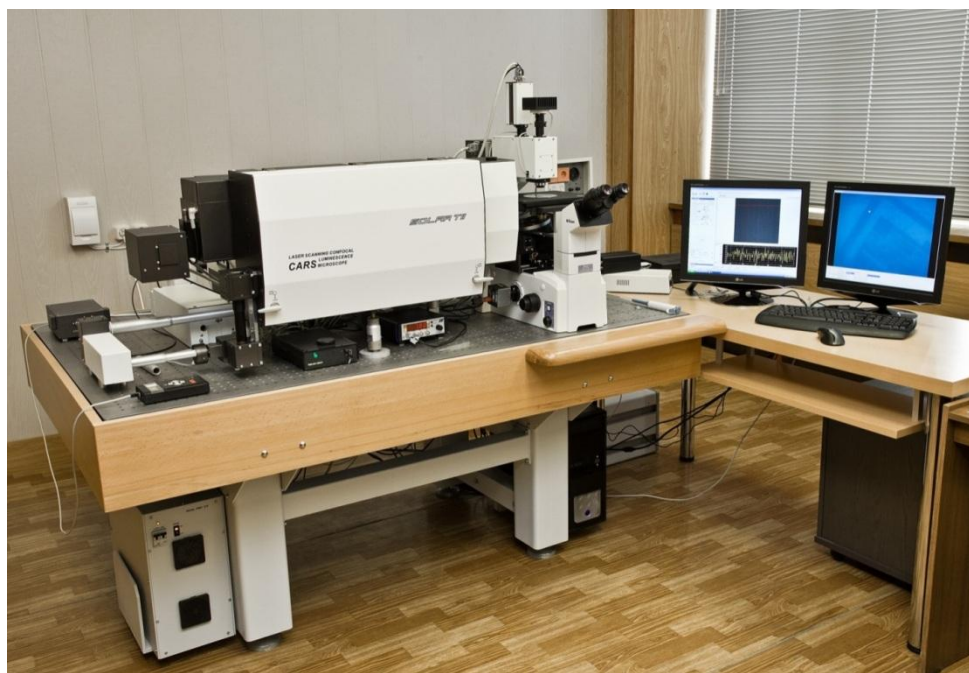
Матрицы могут быть допированы ионами либо  
одного РЗЭ, либо двумя и более.





**Наши исследования и  
первые результаты.**

## Общий вид оптической платформы – «КАРС» микроскопа

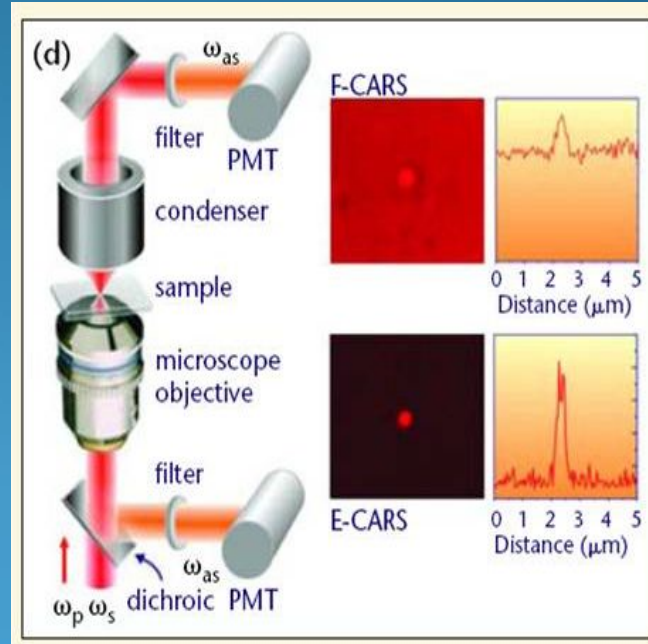


Платформа инсталлирована на виброустойчивой  
рабочей станции STANDA - I VIS95W

# Нелинейная лазерная микроскопия и спектроскопия

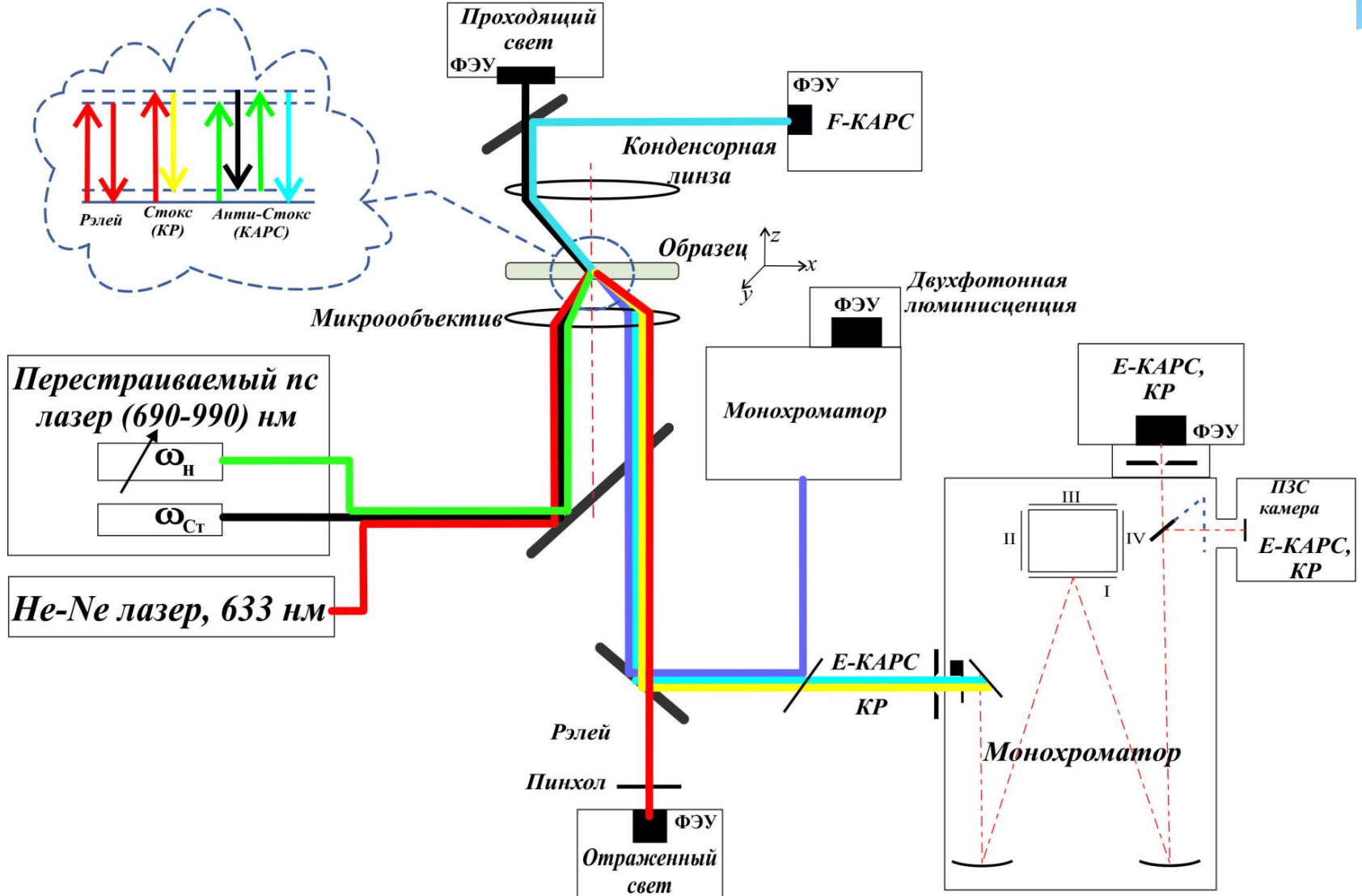
Когерентное Анти-Стоксово Рассеяние Света (КАРС)

Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS)



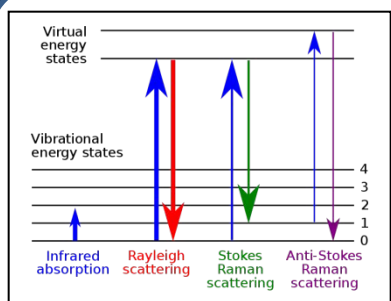


# Схема КАРС микроскопа

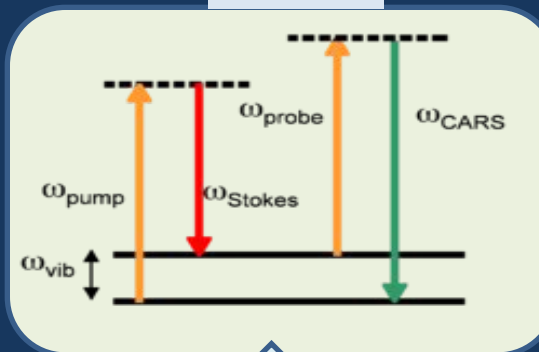


# Многомодальная оптическая платформа ОИЯИ

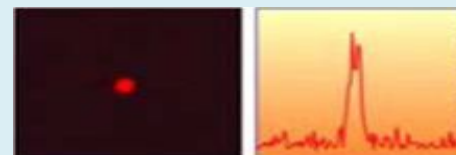
## Raman



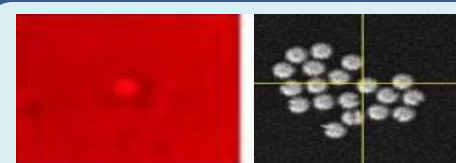
## CARS



CCD: Raman and E-CARS (spectra and image)

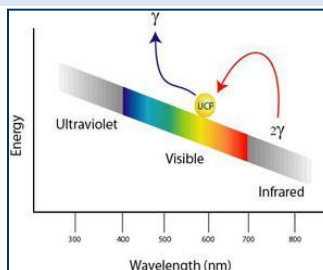


PMT: F-CARS: signal and mapping

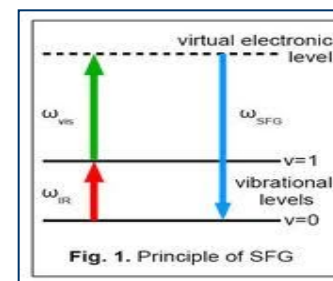


Transmitted  
and  
reflected  
channels

## Up-conversion luminescence



## SFG



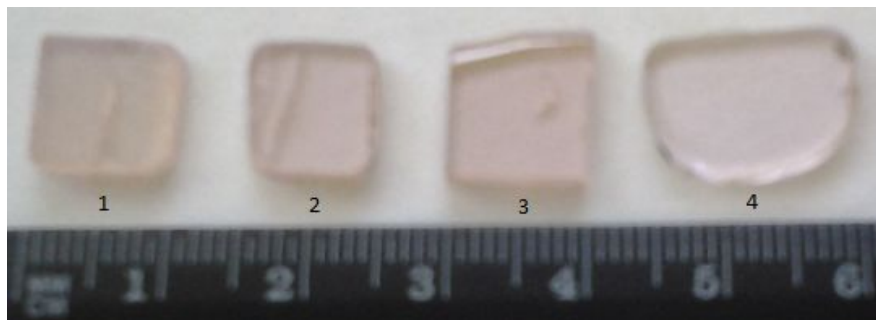
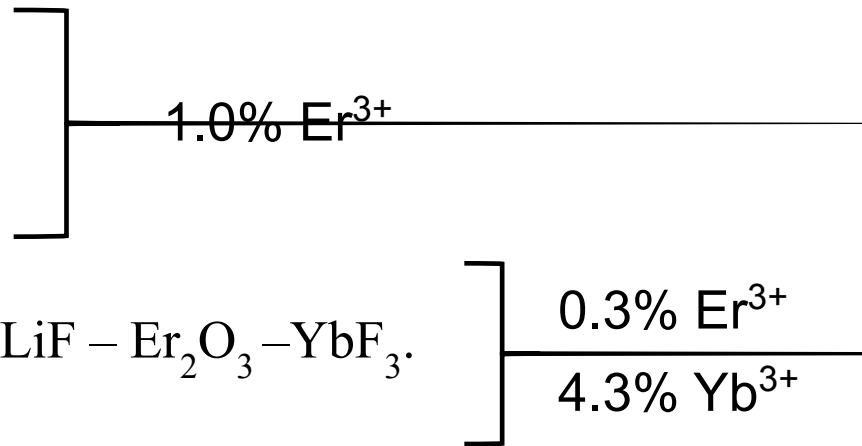
# Образцы

Стеклянные матрицы, в состав которых в качестве допантов вводились редкоземельные ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , были синтезированы на основе трех оксифторидных стеклообразующих легкоплавких систем:

- $\text{SiO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ ,
- $\text{SiO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ ,
- $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{PbF}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ ,

и тугоплавкой системы:

- $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{NaF} - \text{LiF} - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{YbF}_3$ .

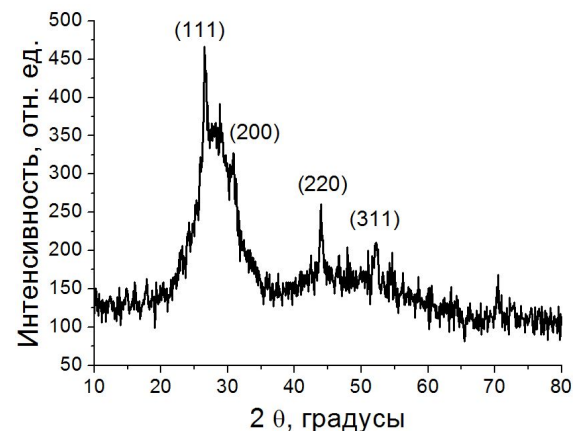


Внешний вид образцов

# Данные РФА и МУРН (малоугловое рассеяние нейтронов).

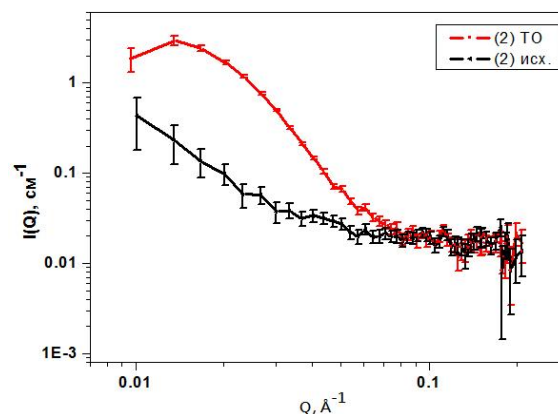
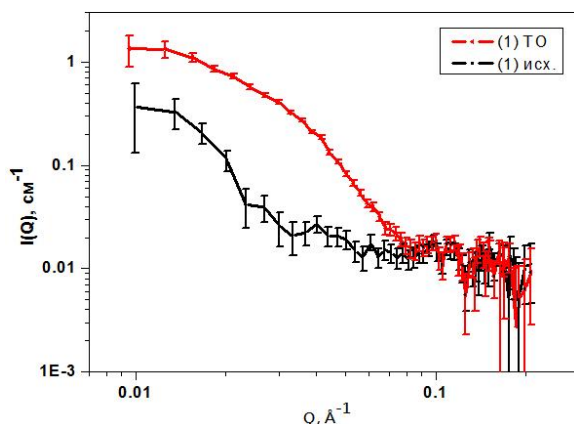
Результаты РФА показали формирование нанокристаллической фазы фторида свинца  $PbF_2$ .

Средний диаметр нанокристаллов: 9-10 нм.



Дифрактограмма термообработанного стекла, (дифрактометр D8 Advance, Bruker)

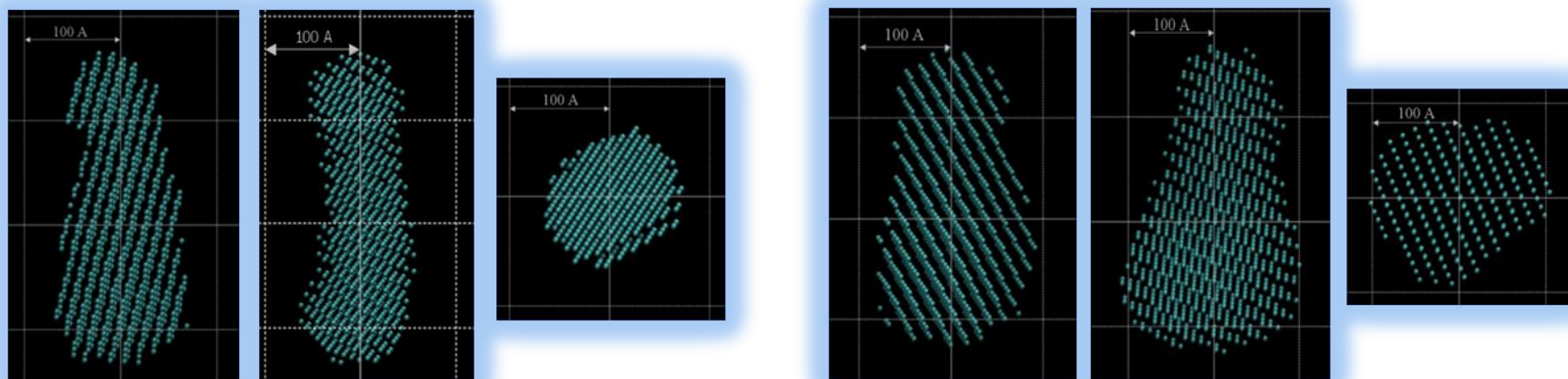
Для моделирования формы образовавшейся структуры были использованы кривые МУРН для термообработанных образцов, где в качестве фона использовались их соответствующие исходные образцы.



Кривые МУРН для образцов (1) и (2). Красная линия соответствует термообработанному образцу, а черная линия – исходному.

# Структурные особенности исследуемых образцов наностеклокерамик

Для моделирования формы образовавшейся структуры (программа ATSAS) были использованы кривые МУРН для термообработанных образцов.

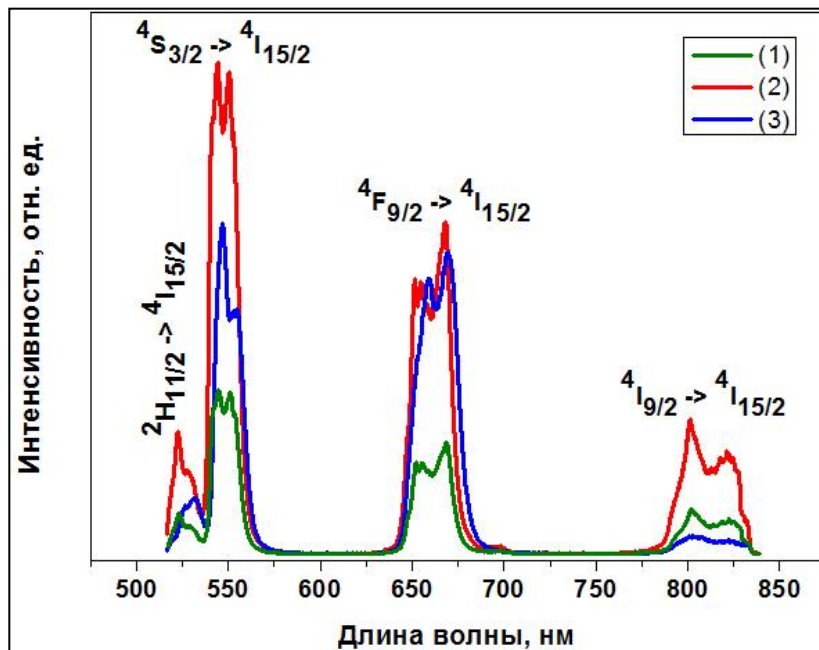


Результат моделирования в образце (1-слево) и (2-справо). а,б, в – виды спереди, сбоку и сверху.

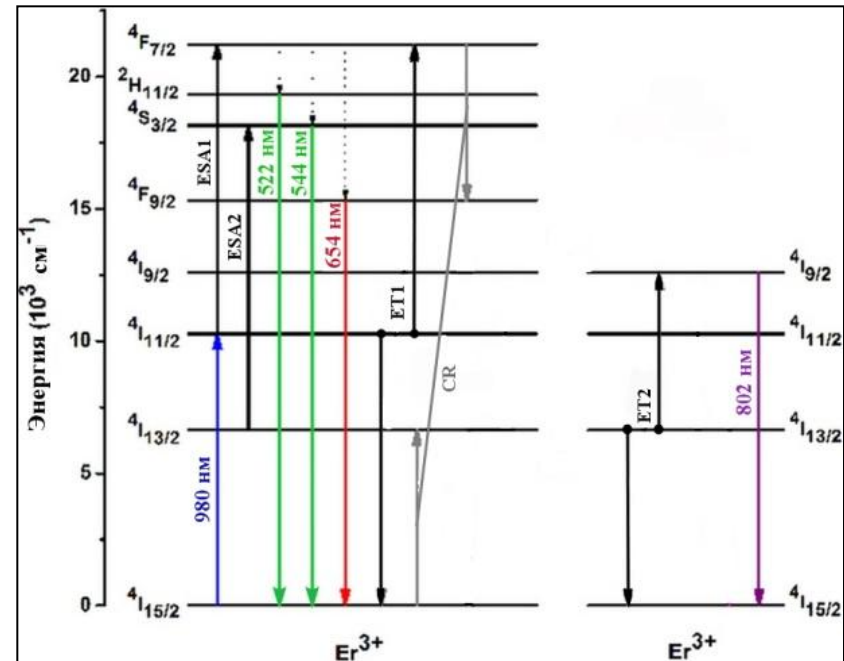
**Полученные в результате моделирования размеры и форма образовавшихся структур указывают на доменную организацию нанокристаллов (100x300Å), наблюдаемых с помощью РФА.**

# Спектры ап-конверсионной люминесценции

Возбуждение лазерным излучением на длине волны 980 нм и мощностью 12 мВт



Спектры АКЛ трех образцов до термообработки в диапазоне (500 – 850) нм

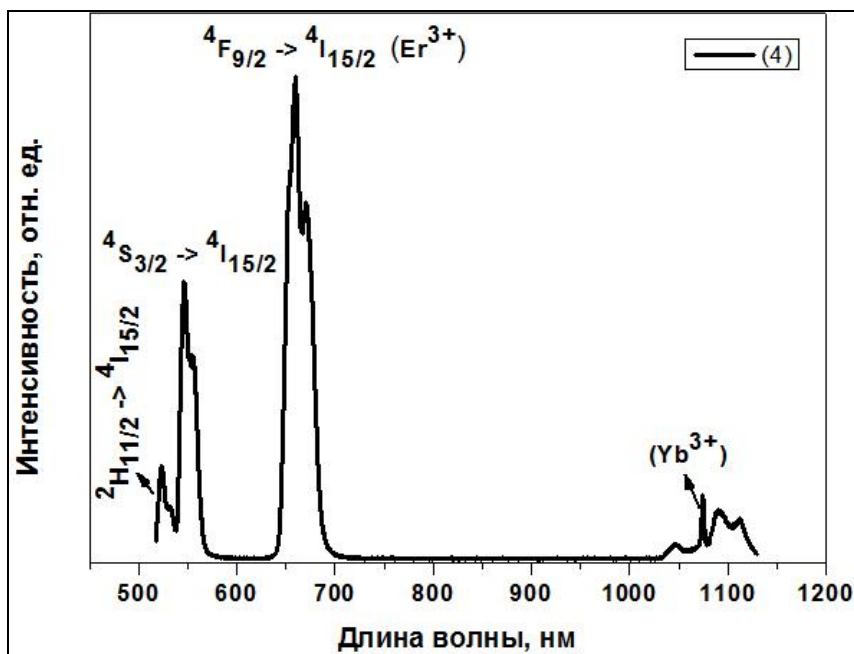


Энергетическая диаграмма ионов  $\text{Er}^{3+}$

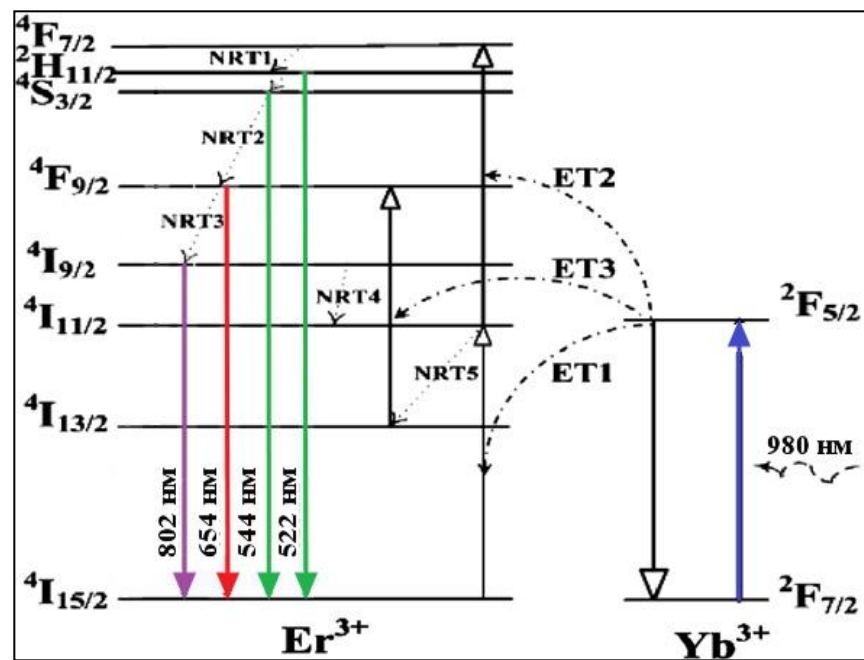
Излучение АКЛ происходит в виде двух зеленых спектральных полос с максимумами на 522 нм и 544 нм, одной красной полосы с пиком на 654 нм, а также в ближней ИК области с максимумом пика на 802 нм.

# Спектры ап-конверсионной люминесценции

Возбуждение лазерным излучением на длине волны 980 нм и мощностью 12 мВт

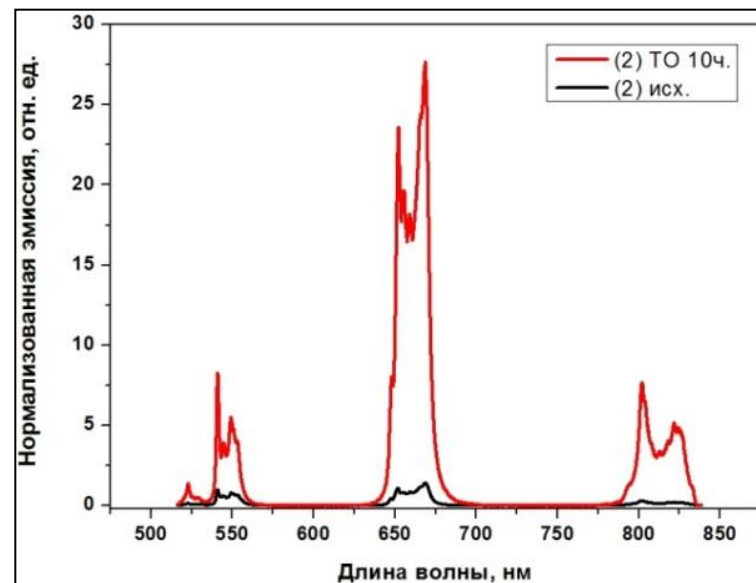
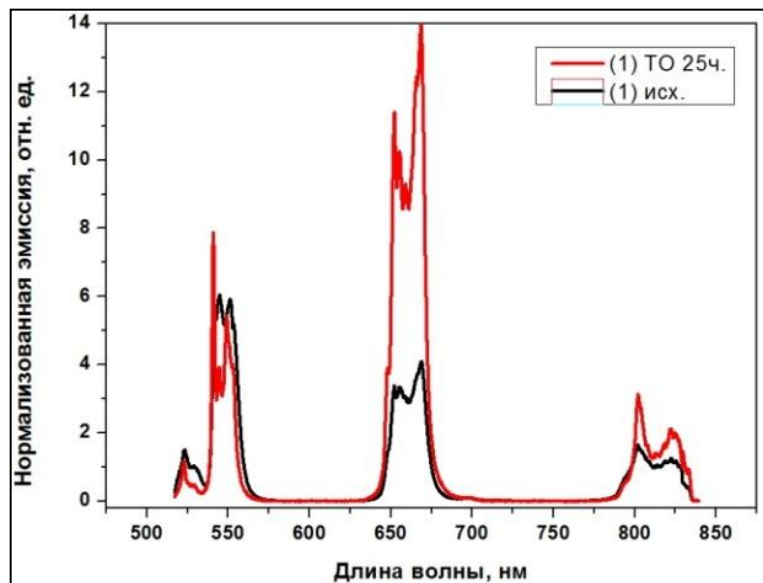


Спектр АКЛ четвертого образца в диапазоне (500 – 1200) нм



Энергетическая диаграмма со-допированных ионов Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>

# Спектры ап-конверсионной люминесценции



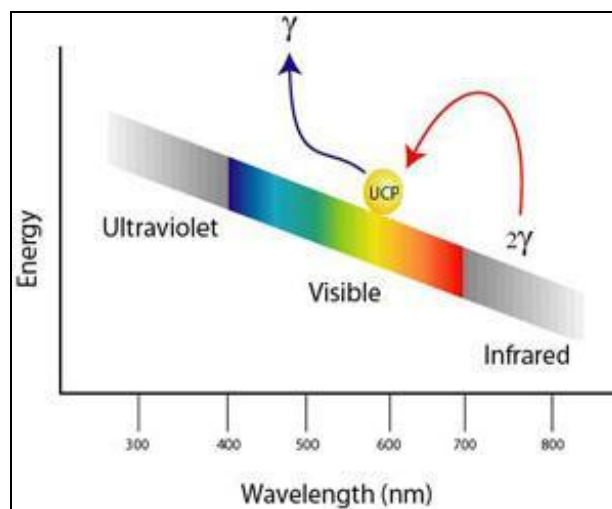
Спектры АКЛ 2-х образцов до и после (красный цвет) термообработки ( $t=350^{\circ}\text{C}$ )

Интенсивность АКЛ в термообработанных образцах заметно возрастает: приблизительно в 3-4 раза в красной полосе для образца (1) и свыше 20 раз в красной и ближней ИК полосах для образца (2).

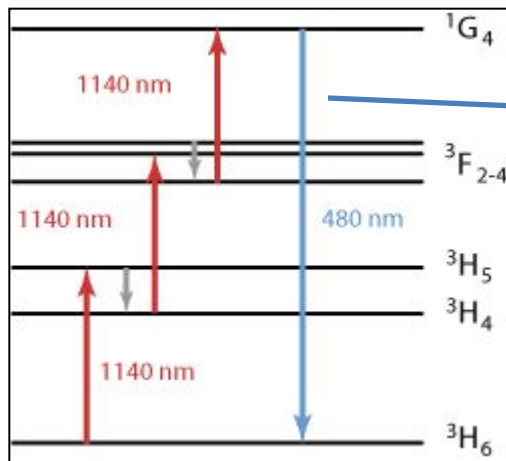
Рост интенсивности АКЛ связан с формированием в стеклянной матрице нанокристаллической фазы (стеклокерамики) фторида свинца  $\text{PbF}_2$ .



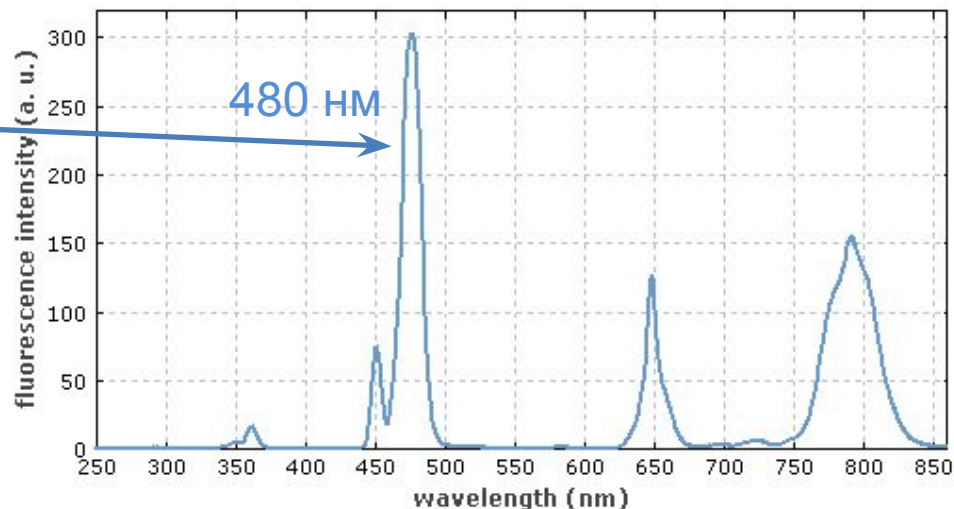
# Некоторые применения ап-конверсионной люминесценции.



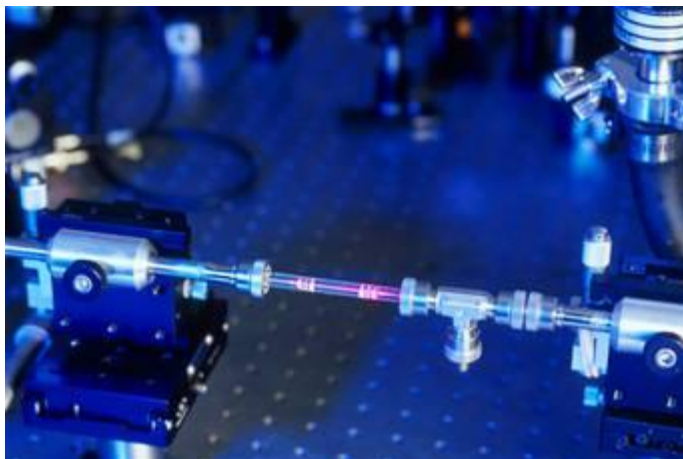
# Ап-конверсия для создания коротковолновых (сине-зеленых) лазеров.



Энергетические уровни Tm<sup>3+</sup>



АКЛ спектр Tm<sup>3+</sup>



Разработаны ап-конверсионные схемы возбуждения эффективной многополосной люминесценции видимого и УФ диапазонов спектра при использовании в качестве источников накачки серийных лазерных диодов.

# Ап-конверсия для солнечной батареи.

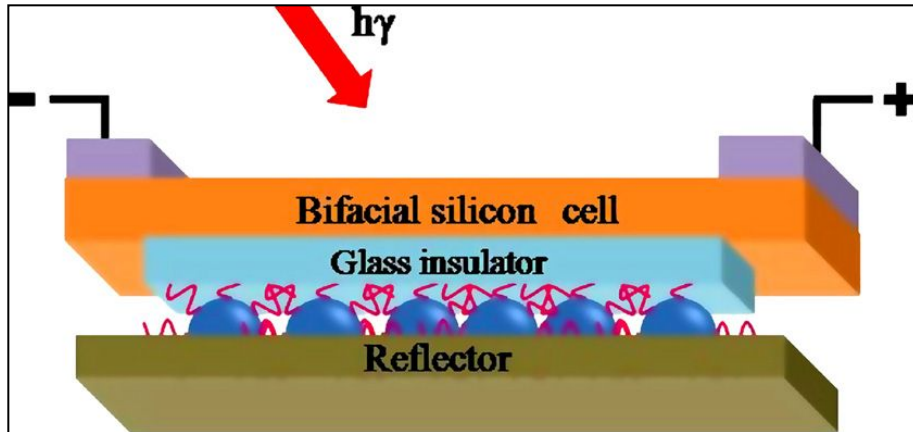
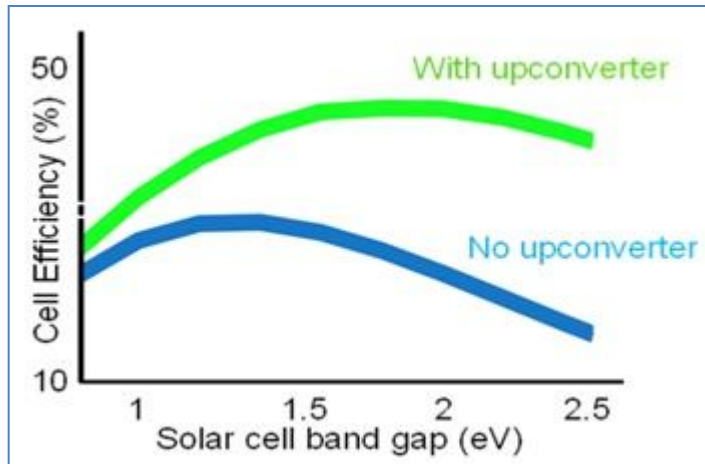
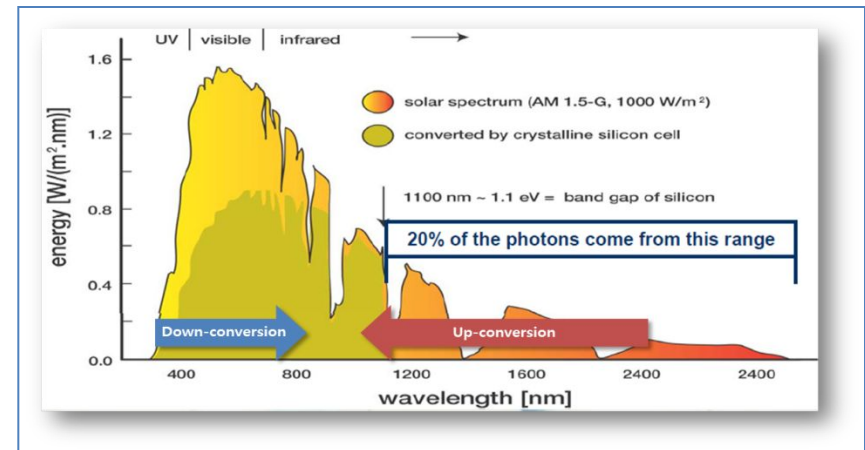
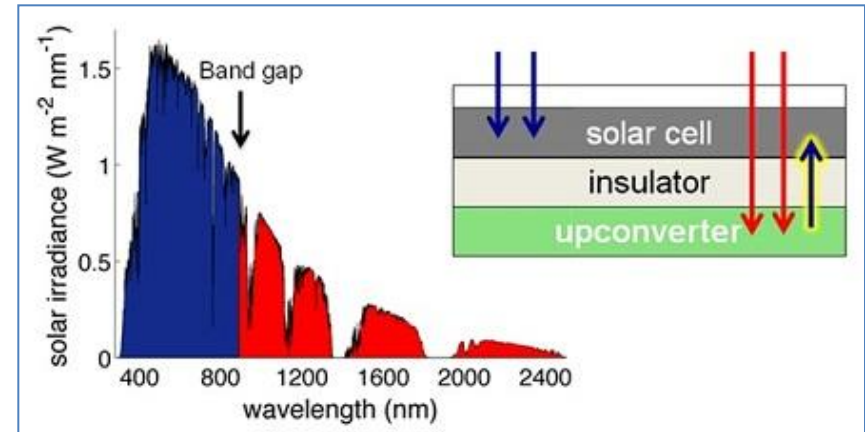


Схема нанесенной пленки АК преобразователя в ячейке кремниевых солнечных батарей.

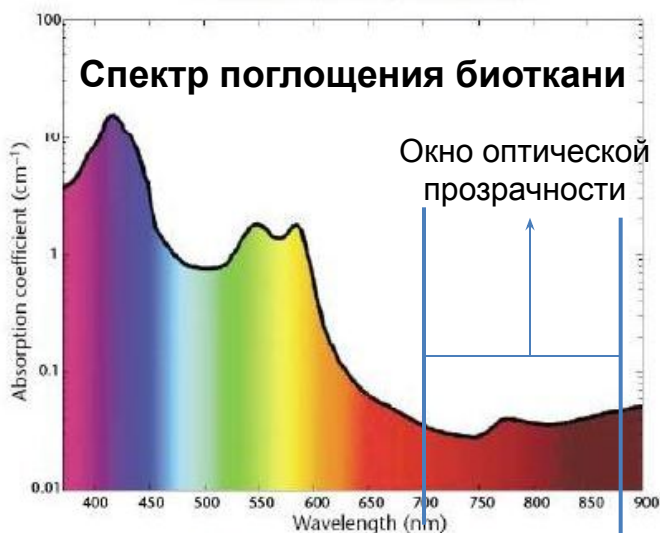


**Ап-конверсионные слои увеличивают эффективность солнечной батареи до 44%.**

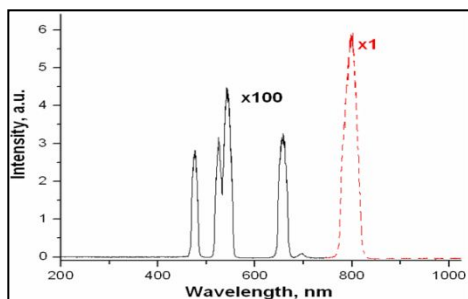
# Ап-конверсия в биомедицине: биовизуализация.

**Биомаркеры на основе наноразмерных апконвертирующих фосфоров (НАФ).**

Регистрация сигнала в более коротковолновой (по сравнению с длиной волны возбуждения) части спектра позволяет исключить вклад тканевой аутофлуоресценции и тем самым повысить чувствительность метода.

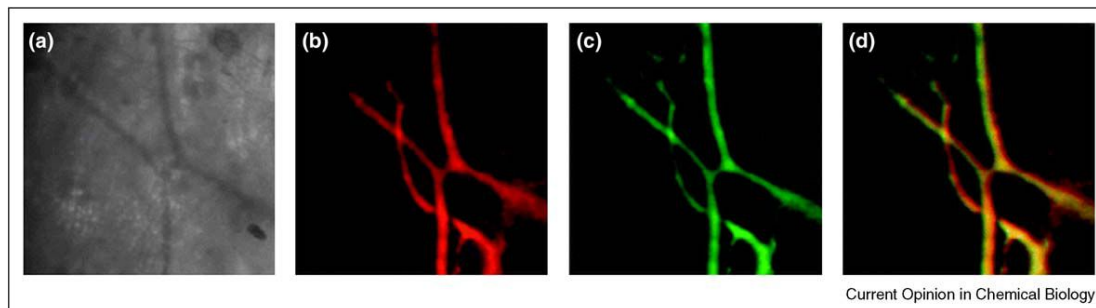


Calculated absorption spectra of tissue



Спектр АКЛ  $\text{NaYF}_4 : \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

**АКЛ наночастицы – перспективная альтернатива традиционным органическим красителям.**



Current Opinion in Chemical Biology

**Визуализация кровеносных сосудов мыши (ухо):**

- а) с использованием синего фильтра
- б) АК-визуализация при возбуждении лазером 980 нм
- в) флуоресцентная визуализация красителем на 737 нм
- с) наложение картинок «б» и «в»

(ссылка: Royal Society of Chemistry, <http://dx.doi.org/10.1039/b905927j>).

The background features a dark blue gradient with several light blue geometric elements: a vertical line, a horizontal line, and several overlapping circular arcs that create a sense of depth and movement.

Спасибо за внимание!