

Ап-конверсионная люминесценция в наностеклокерамике.

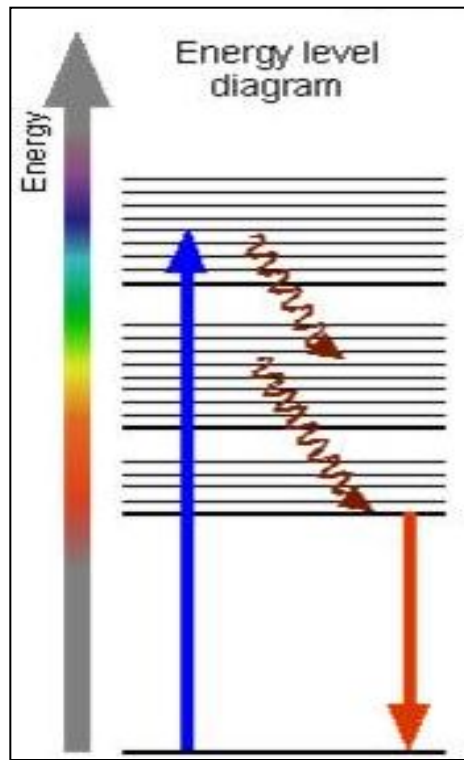
Г.М. Арзуманян

Центр коллективного пользования (ЦКП)
«НаноБиоФотоника», ОИЯИ

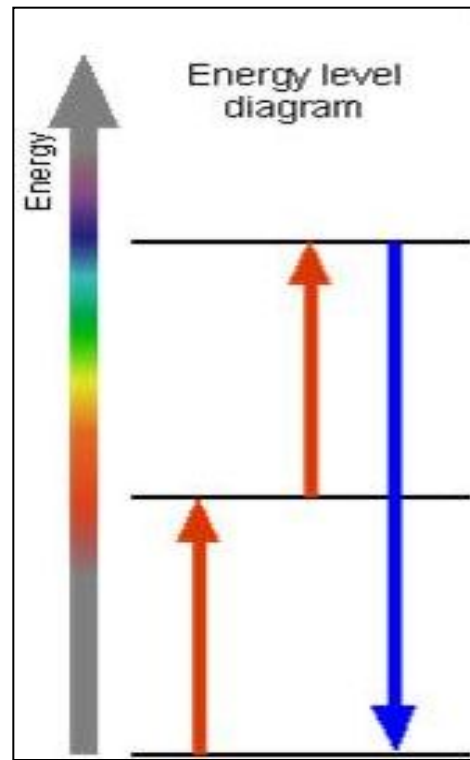


Ап-конверсионная люминесценция (АКЛ)

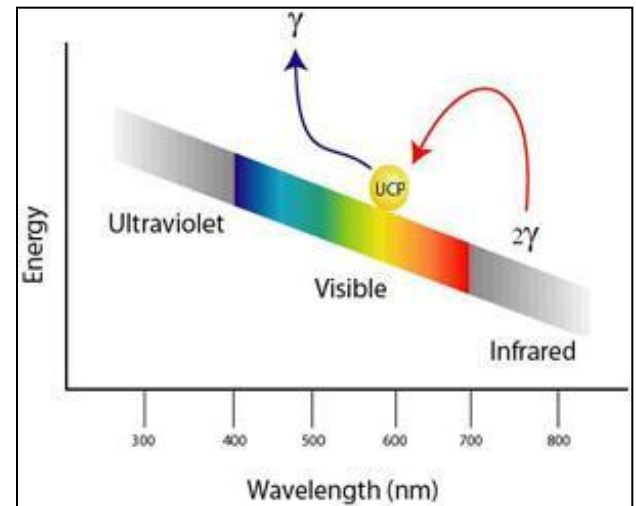
Ап-конверсия – процесс конвертирования нескольких фотонов с более низкой энергией (большой длины волны) в один фотон с более высокой энергией (короткой длины волны).



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 фоонов: 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.

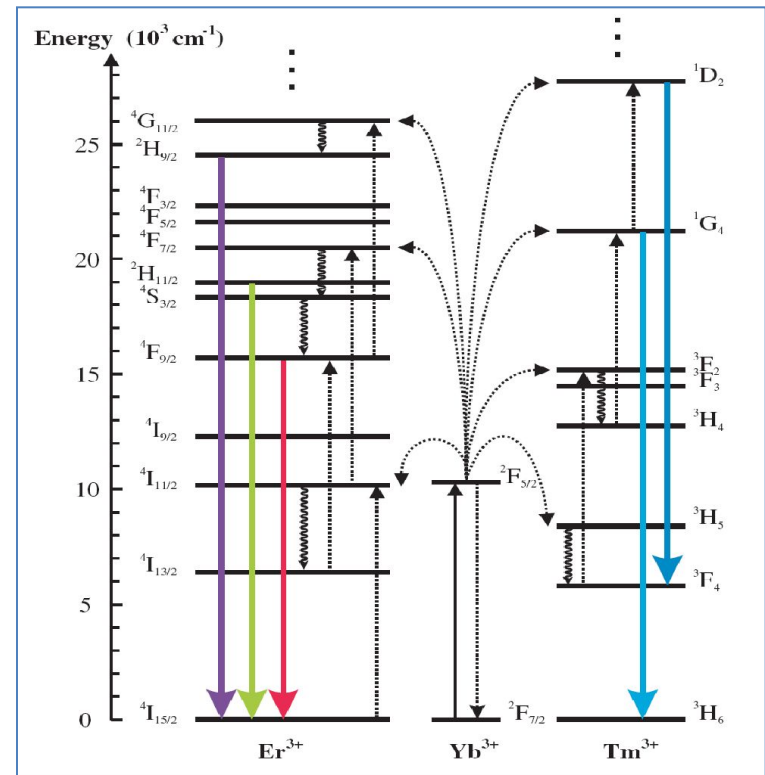
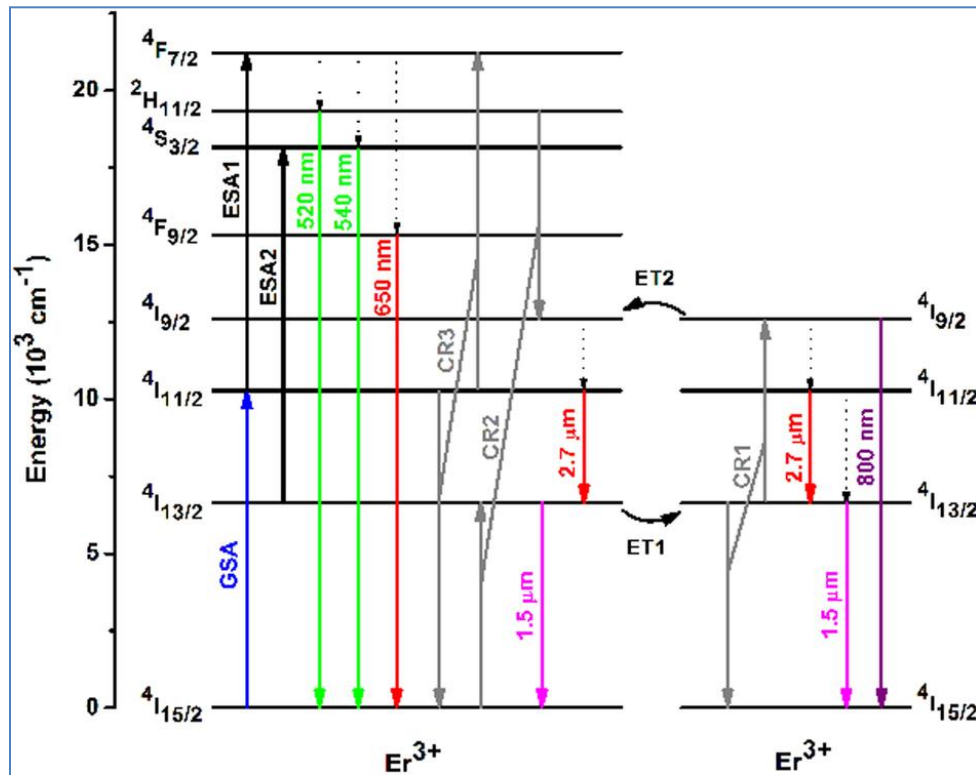
Periodic Table of the Elements

The image shows a standard periodic table of elements. The f-block elements, which are the lanthanides and actinides, are circled in red. These elements are located at the bottom of the table, between the lanthanide and actinide series. The lanthanide series includes elements from Lanthanum (La) to Lutetium (Lu), and the actinide series includes elements from Actinium (Ac) to Lawrencium (Lr). The red circle highlights these elements, indicating their importance in the context of the text.

1	2											13	14	15	16	17	18																		
1	H											3	B	4	C	5	N	6	O	7	F	8	Ne												
3	Li	4	Be									13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar												
11	Na	12	Mg	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
19	K	20	Ca	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
37	Rb	38	Sr	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		
55	Cs	56	Ba	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn		
87	Fr	88	Ra	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og		
				LANTHANIDE SERIES																															
				La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																															
				ACTINIDE SERIES																															
				Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																															

Ап-конверсионная люминесценция в различных материалах

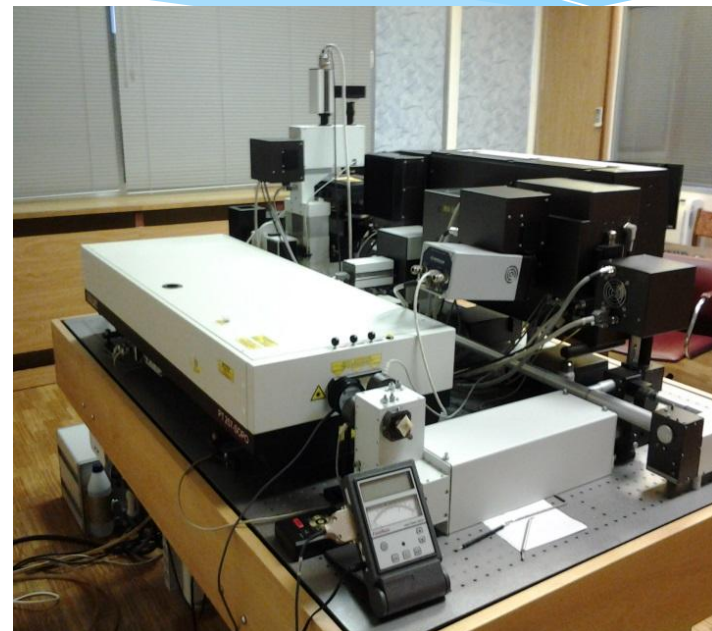
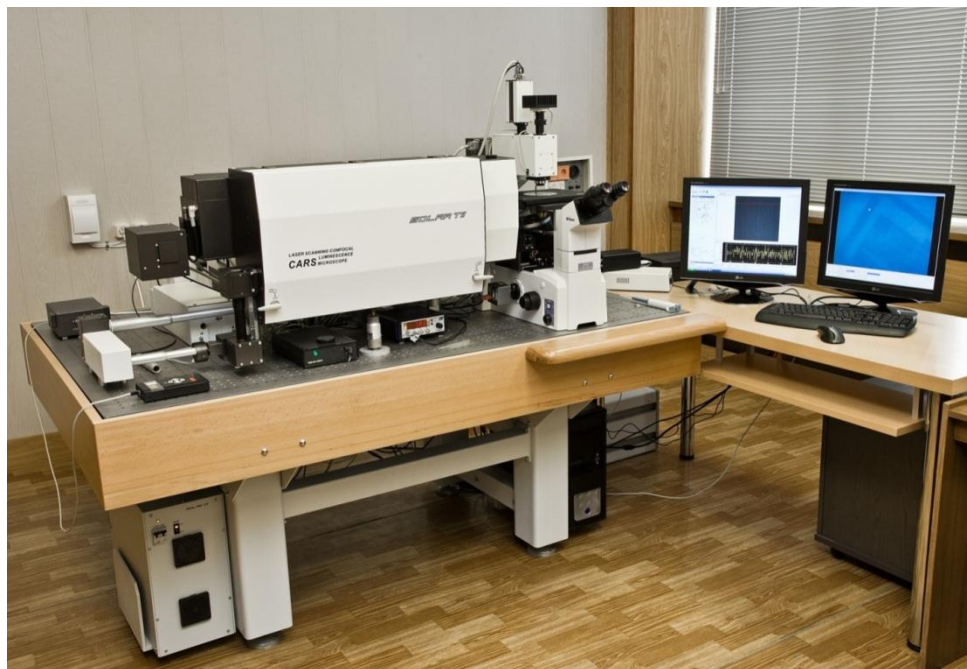
Матрицы могут быть допированы ионами либо
одного РЗЭ, либо двумя и более.





**Наши исследования и
первые результаты.**

Общий вид оптической платформы – «КАРС» микроскопа



Платформа установлена на виброустойчивой
рабочей станции STANDA - I VIS95W

Нелинейная лазерная микроскопия и спектроскопия

Когерентное Анти-Стоксово Рассеяние Света (КАРС)

Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS)

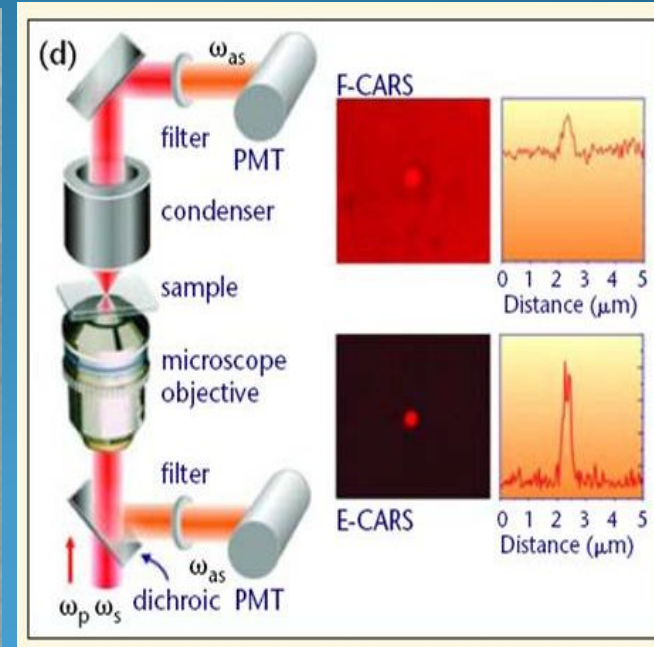
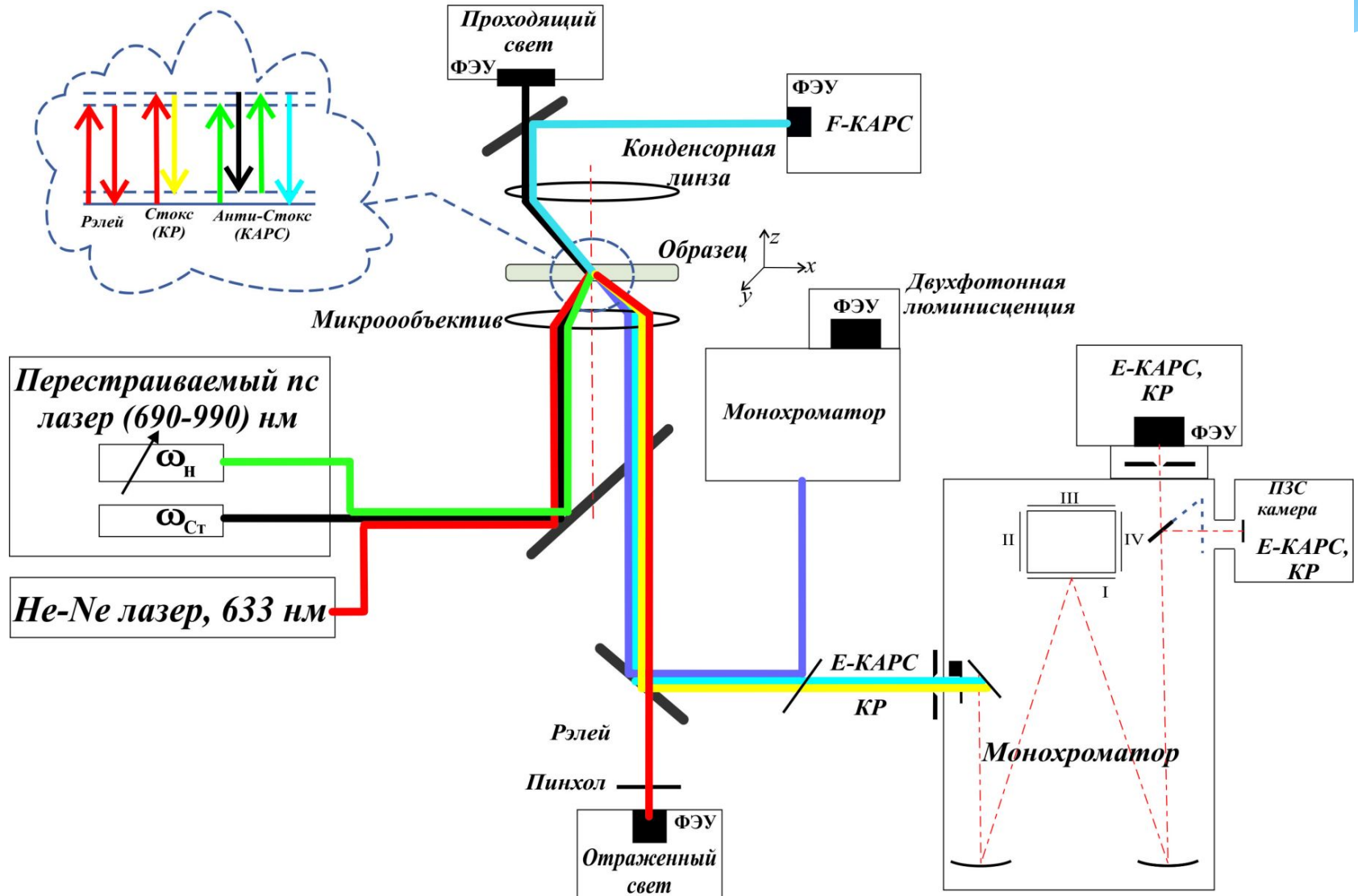
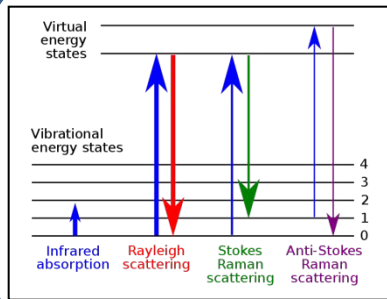


Схема КАРС микроскопа

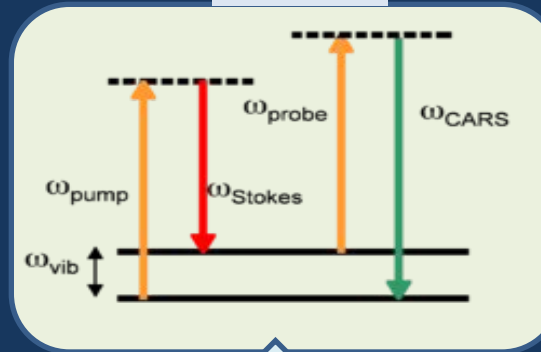


Многомодальная оптическая платформа ОИЯИ

Raman



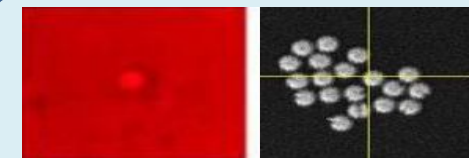
CARS



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

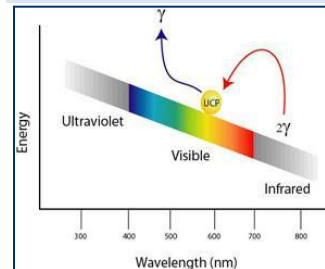


PMT: F-CARS: signal and mapping

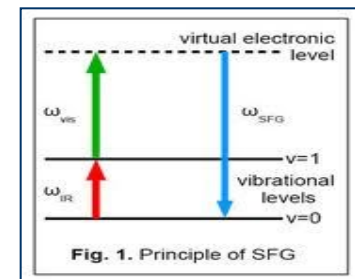


Transmitted
and
reflected
channels

Up-conversion luminescence



SFG



Образцы

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

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

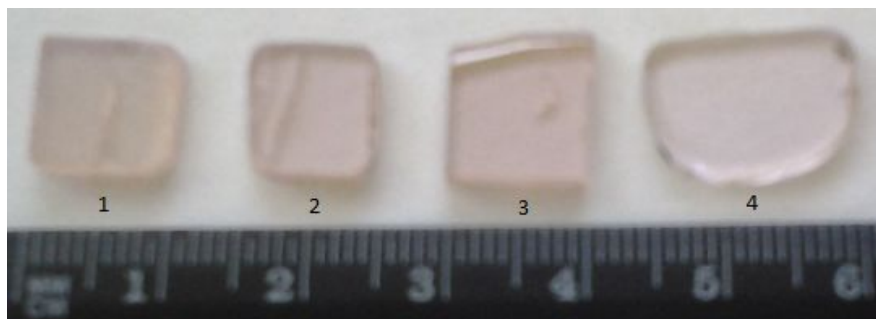
и тугоплавкой системы:

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

1.0% Er^{3+}

0.3% Er^{3+}

4.3% Yb^{3+}

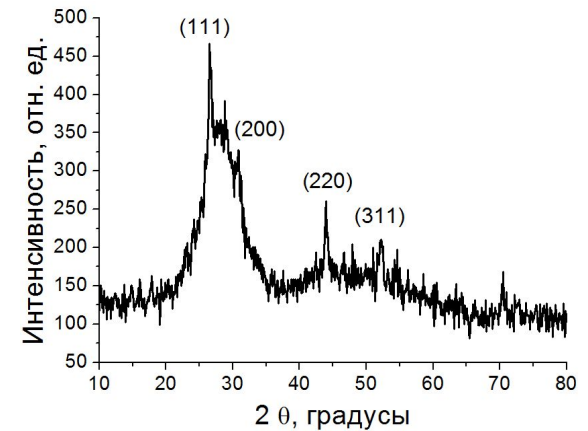


Внешний вид образцов

Данные РФА и МУРН (малоугловое рассеяние нейтронов).

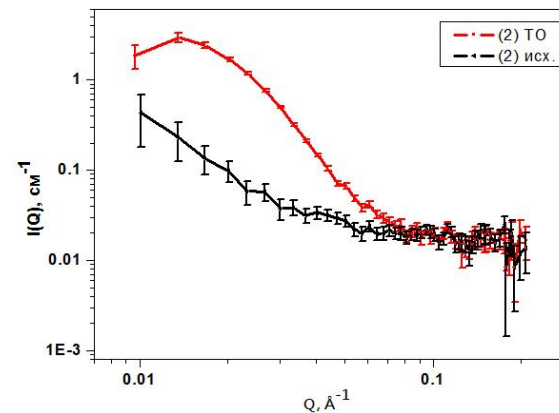
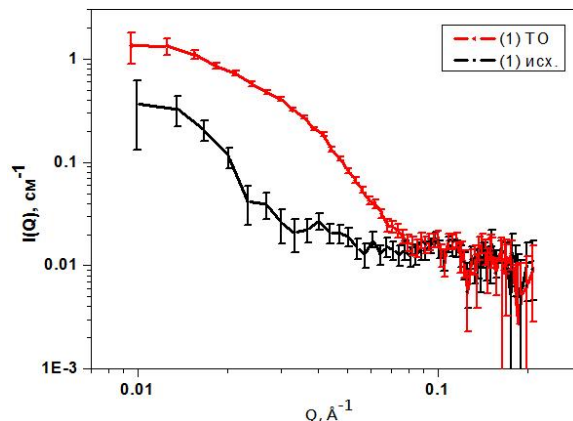
Результаты РФА показали формирование нанокристаллической фазы фторида свинца PbF_2 .

Средний диаметр нанокристаллов: 9-10 нм.



Дифрактограмма термообработанного стекла, (дифрактометр D8 Advance, Bruker)

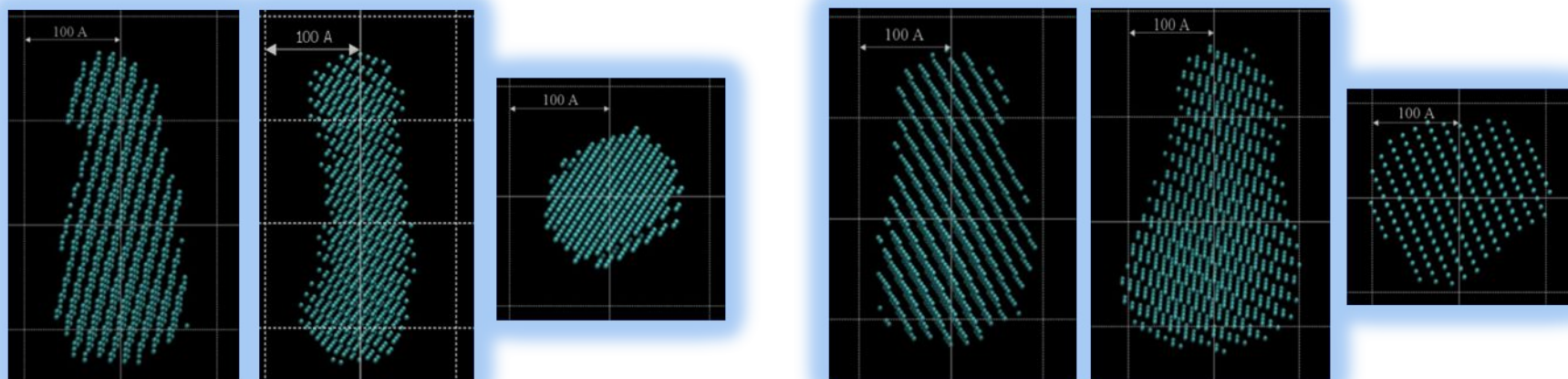
Для моделирования формы образовавшейся структуры были использованы кривые МУРН для термообработанных образцов, где в качестве фона использовались их соответствующие исходные образцы.



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.

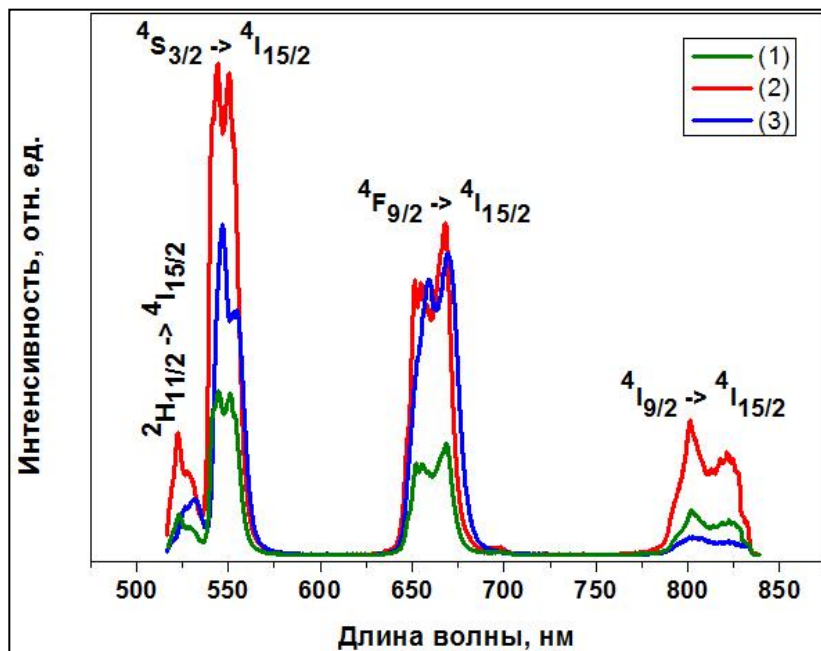


Результат моделирования в образце (1-слево) и (2-справо). а,б, в – виды спереди, сбоку и сверху.

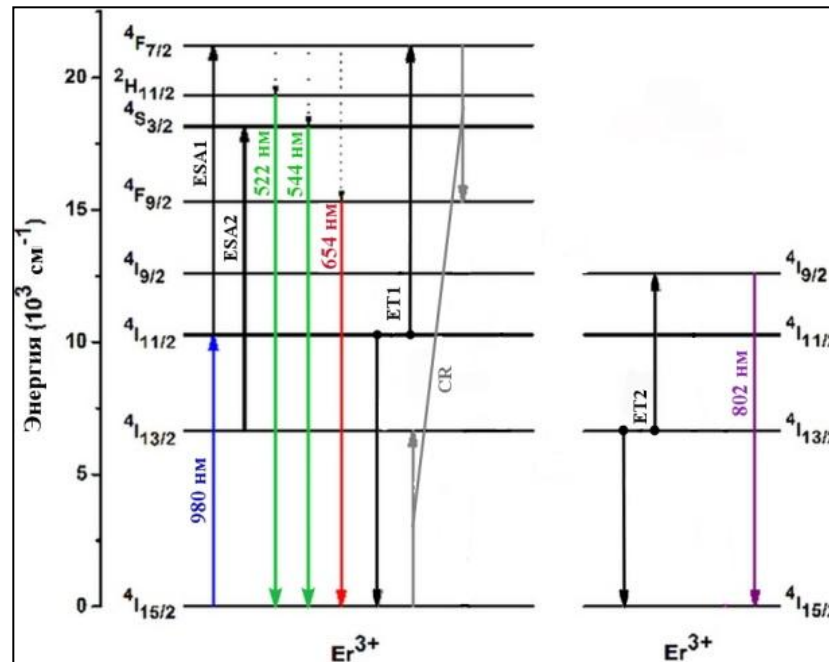
Полученные в результате моделирования размеры и форма образовавшихся структур указывают на доменную организацию нанокристаллов (100х300Å), наблюдаемых с помощью РФА.

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

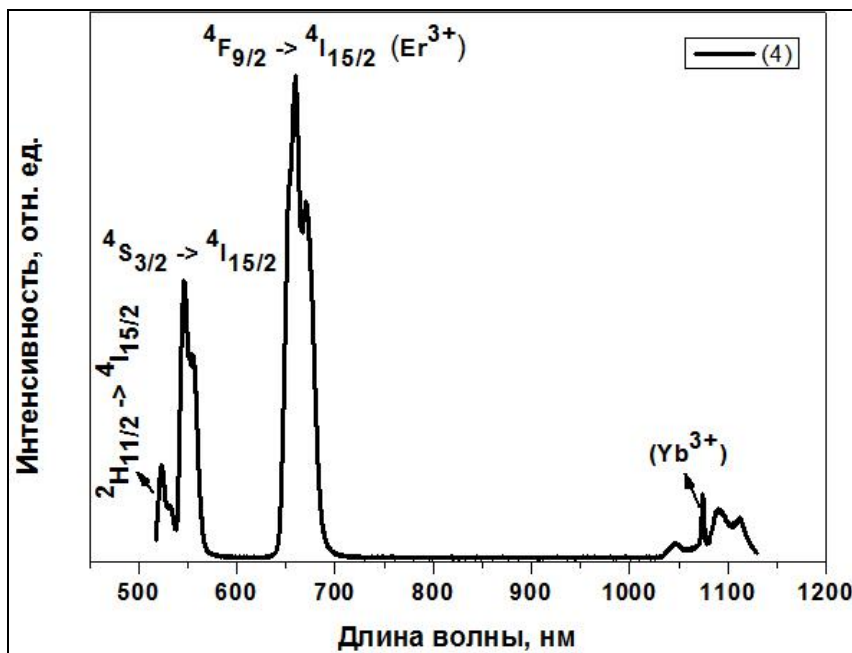


Энергетическая диаграмма ионов Er^{3+}

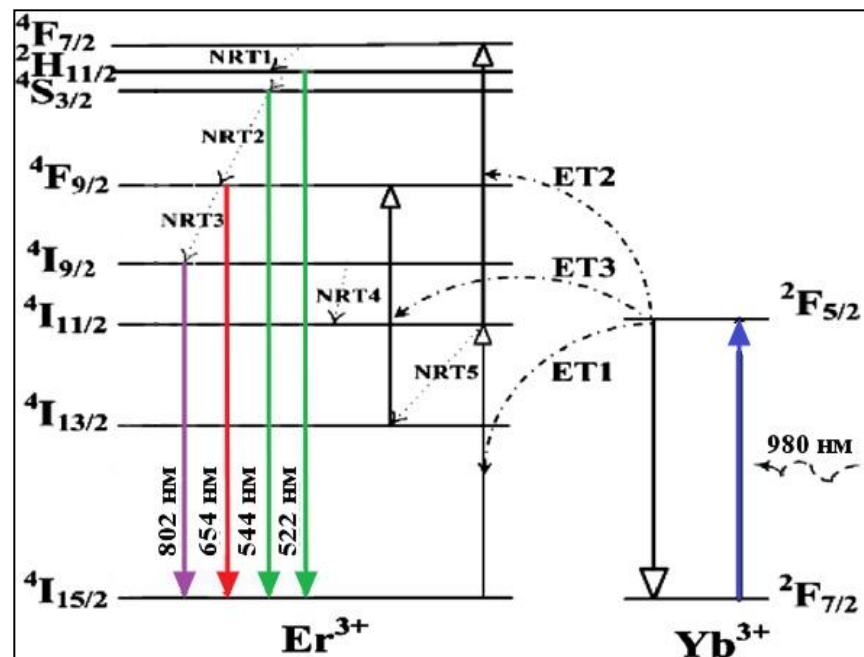
Излучение АКЛ происходит в виде двух зеленых спектральных полос с максимумами на 522 нм и 544 нм, одной красной полосы с пиком на 654 нм, а также в ближней ИК области с максимумом пика на 802 нм.

Спектры ап-конверсионной люминесценции

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

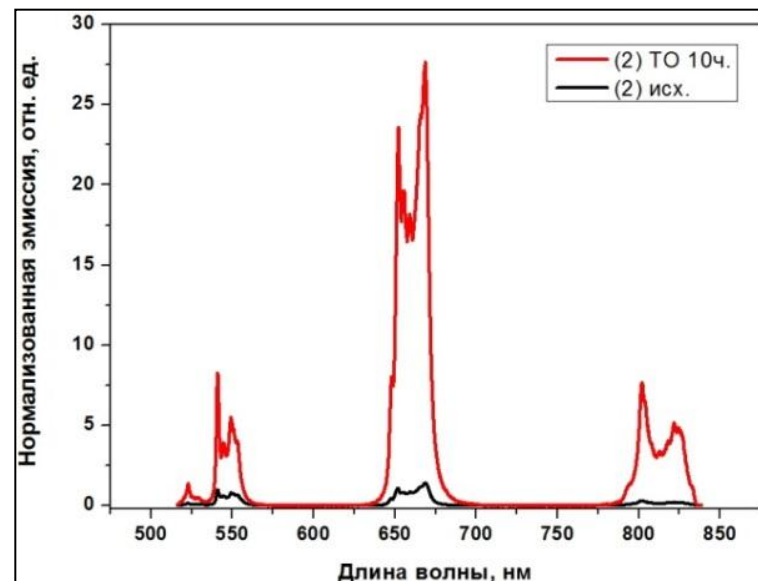
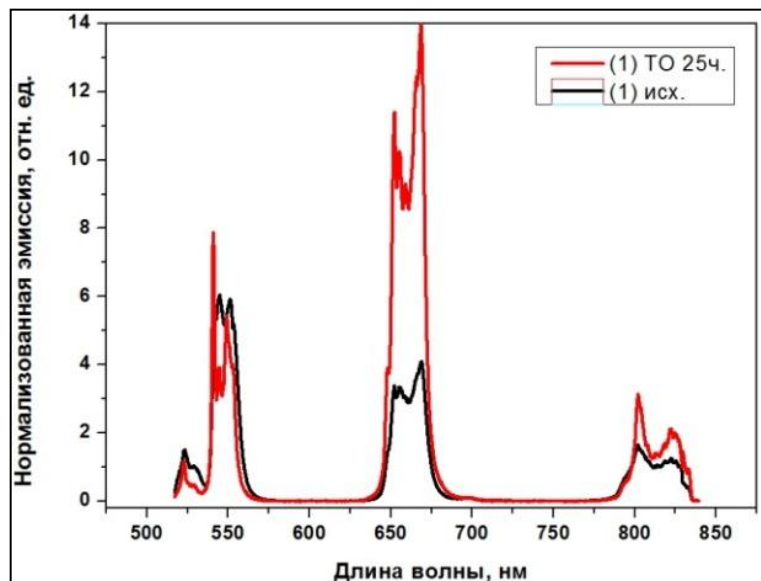


Спектр АКЛ четвертого образца в диапазоне (500 – 1200) нм



Энергетическая диаграмма
Со-допированных ионов Er^{3+}/Yb^{3+}

Спектры ап-конверсионной люминесценции

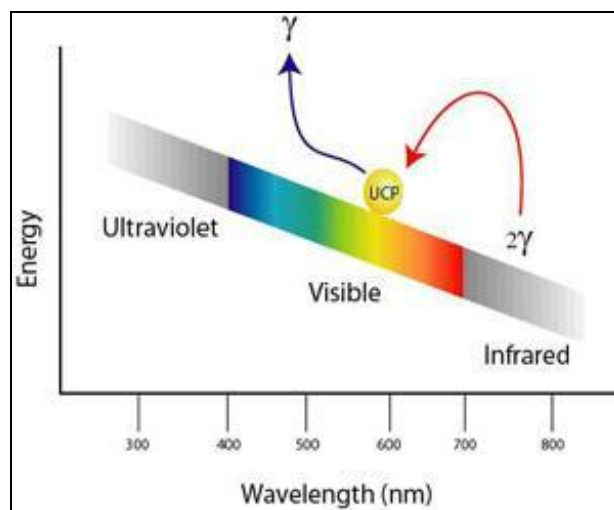


Спектры АКЛ 2-х образцов до и после (красный цвет) термообработки ($t=350^{\circ}\text{C}$)

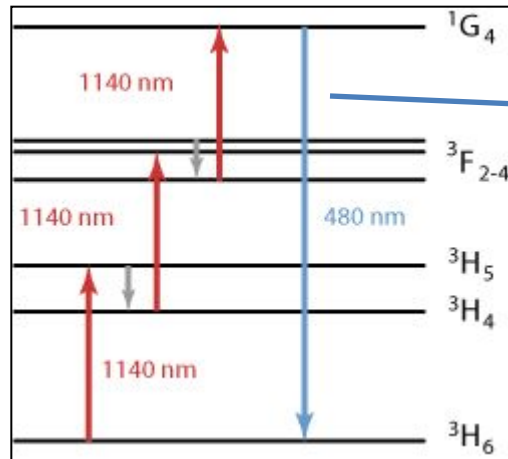
Интенсивность АКЛ в термообработанных образцах заметно возрастает: приблизительно в 3-4 раза в красной полосе для образца (1) и свыше 20 раз в красной и ближней ИК полосах для образца (2).

Рост интенсивности АКЛ связан с формированием в стеклянной матрице нанокристаллической фазы (стеклокерамики) фторида свинца PbF_2 .

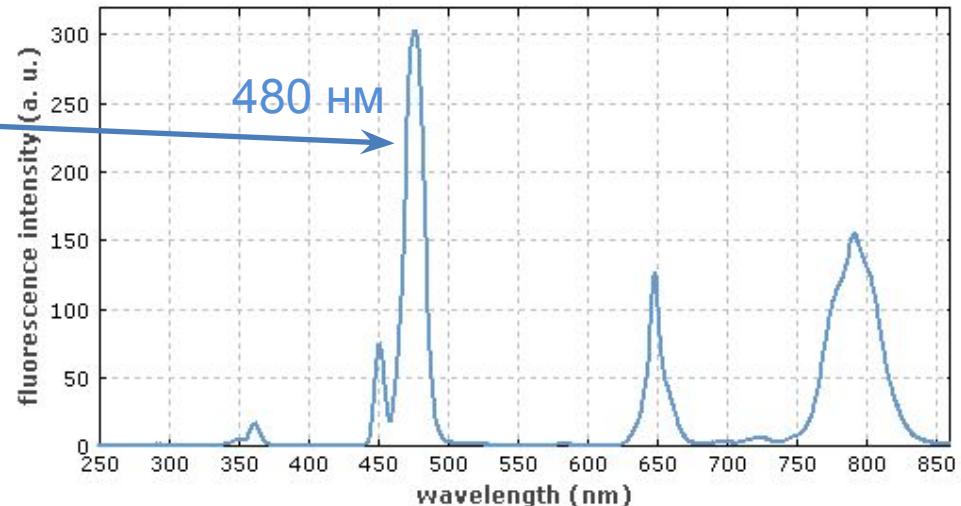
Некоторые применения ап-конверсионной люминесценции.



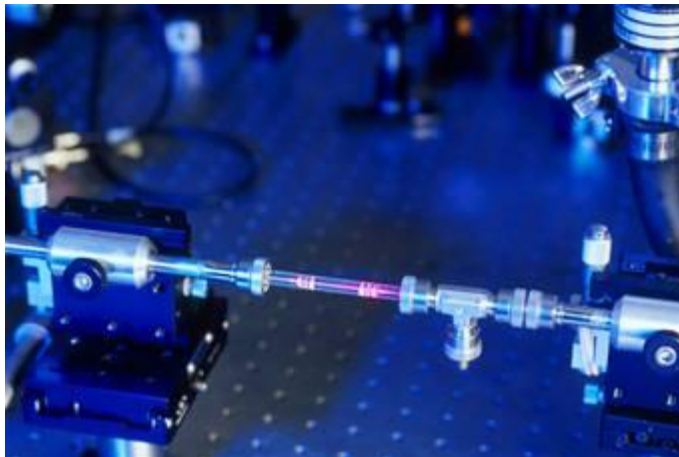
Ап-конверсия для создания коротковолновых (сине-зеленых) лазеров.



Энергетические уровни Tm^{3+}



АКЛ спектр Tm^{3+}



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.

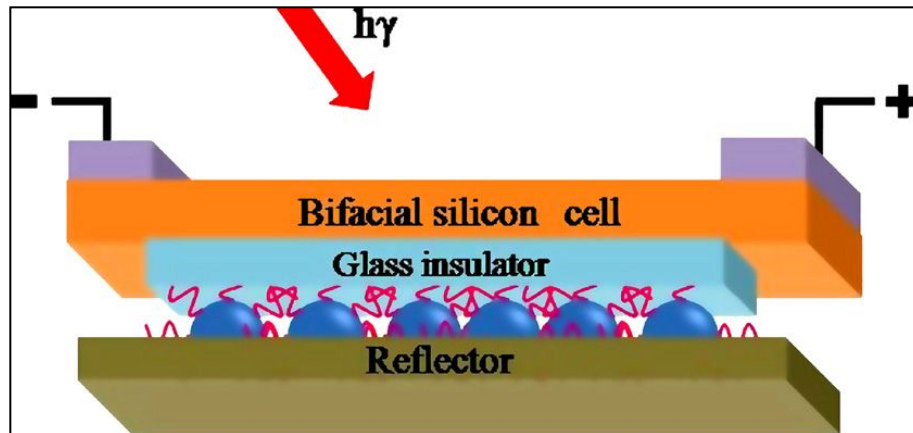
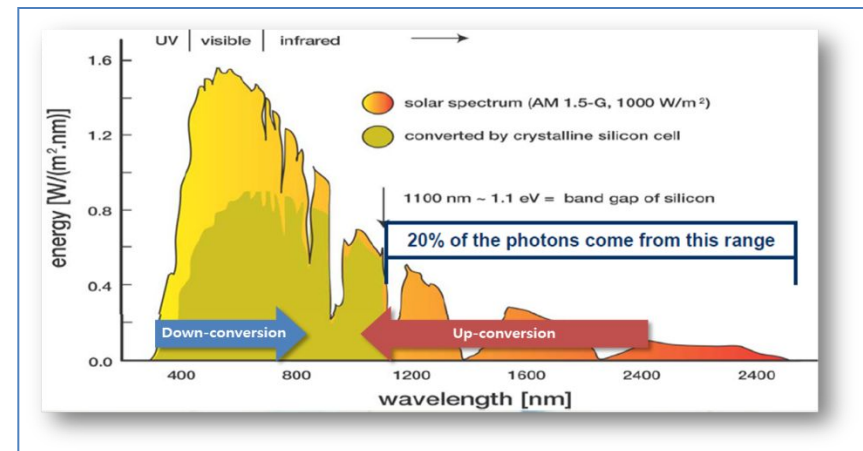
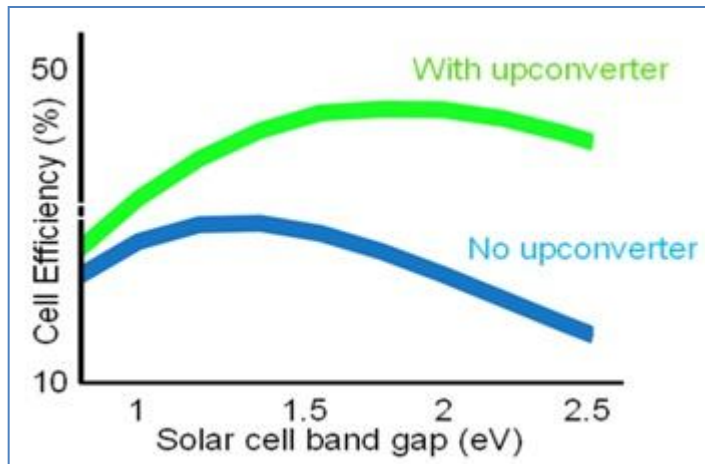
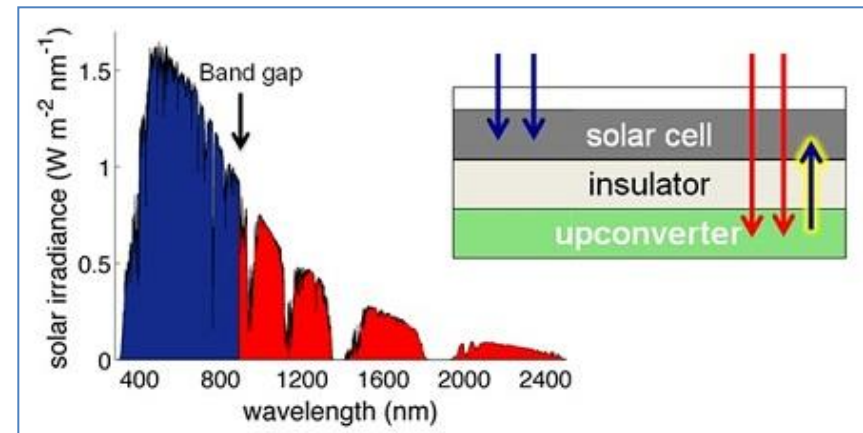


Схема нанесенной пленки АК преобразователя в ячейке кремниевых солнечных батарей.

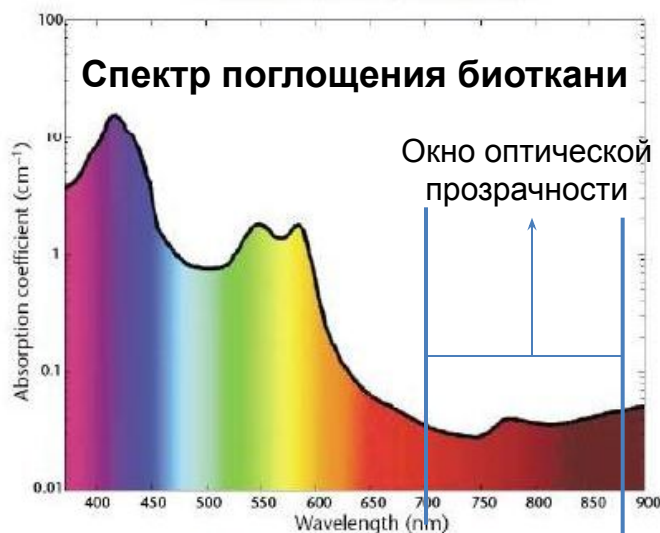


Ап-конверсионные слои увеличивают эффективность солнечной батареи до 44%.

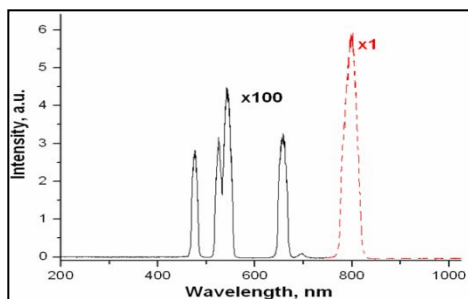
Ап-конверсия в биомедицине: биовизуализация.

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.

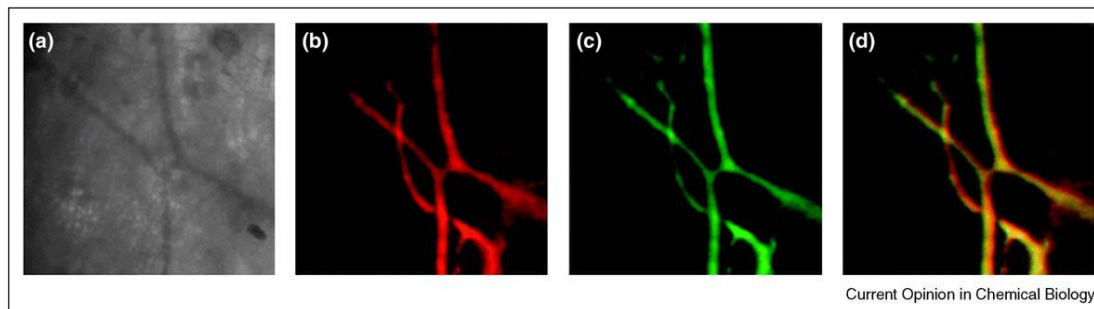


Calculated absorption spectra of tissue



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

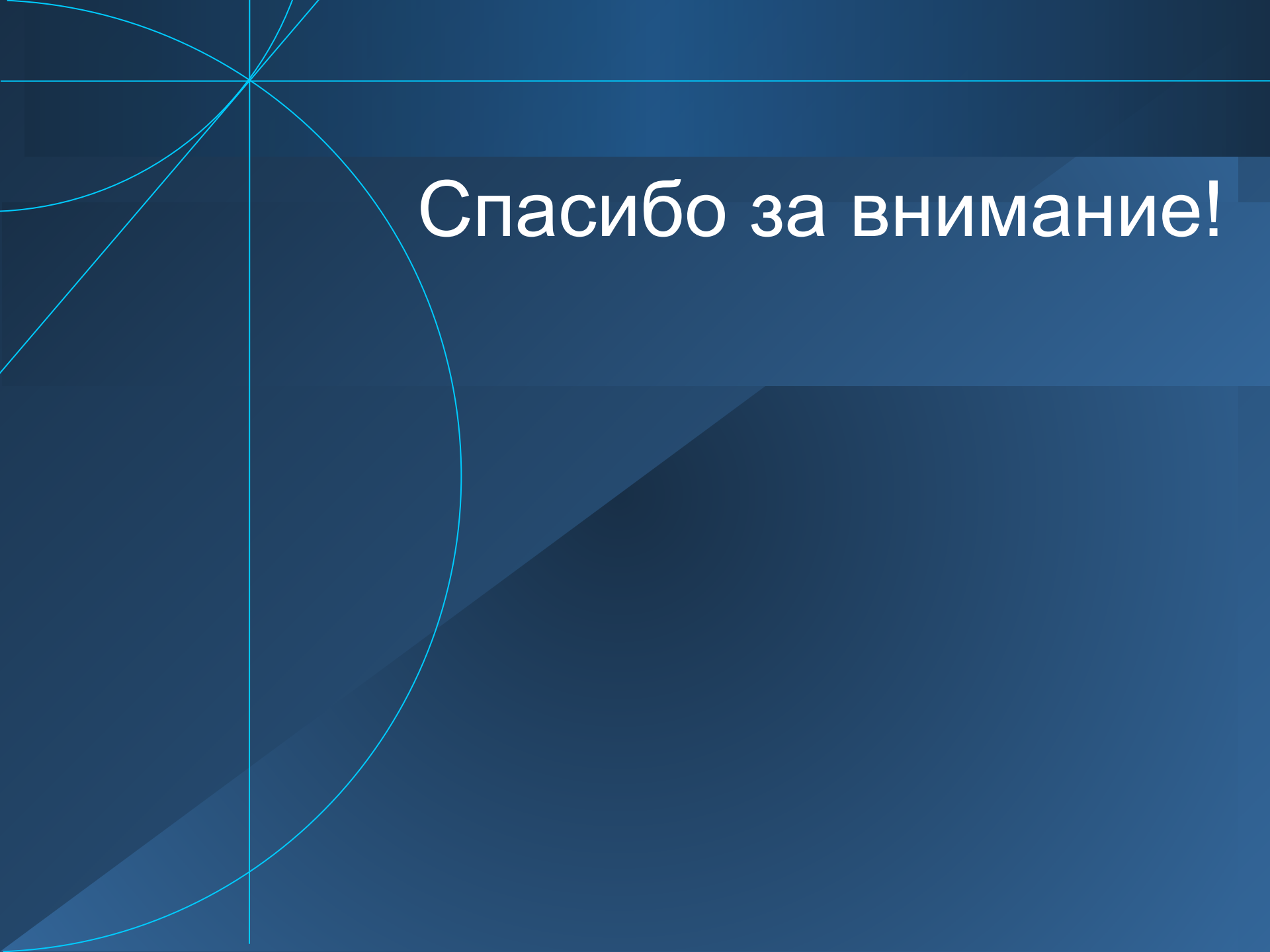
АКЛ наночастицы – перспективная альтернатива традиционным органическим красителям.



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>).



Спасибо за внимание!