

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра оптики и биофотоники

**Влияние методики синтеза апконверсионных наночастиц на их свойства
АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 2 курса 254 группы

направления 03.04.02 «Физика» физического факультета

Цвыка Владислава Викторовича

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание



подпись, дата

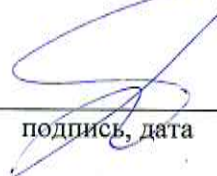
В.И.Кочубей

инициалы,
фамилия

Зав.кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.



подпись, дата

В.В Тучин

инициалы,
фамилия

Саратов 2019

Введение. Одним из перспективных направлений биомедицинских исследований является использование ап-конверсионных люминофоров видимого диапазона света для различных применений: иммуногистохимия; иммуноцитохимия; комплексные иммунологические, ферментативные, флюоресцентные биоаналитические анализы, проточная цитометрия и *in vivo*, *in situ*, *ex situ* биомедицинская визуализация. В последнее время активно развивается применение ап-конверсионных наноматериалов в маркировке биологических материалов, гомогенном анализе, а также в ДНК-микрочипинге, доставке лекарственных средств, диагностике и терапии рака, в т. ч. фотодинамической терапии.

Интерес к наноструктурам в первую очередь связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами. Наиболее привлекательной особенностью наносистем является возможность регулировать физической отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, очевидно, что контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

Успехи в научном исследовании и использовании различных наночастиц в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, то есть от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. В последние годы большие усилия были направлены на получение наночастиц заранее заданных формы и размера; было описано множество различных синтетических подходов, каждый из которых имел свои преимущества и недостатки.

Для биологического применения необходимы наночастицы с размерами в диапазоне 10 – 200 нм, для разных вариантов использования – разный диапазон размеров, однако требуется однородность размеров с узким

распределением. Необходимы наночастицы с высоким квантовым выходом люминесценции. Известно, что с уменьшением размера частиц, их квантовый выход уменьшается. Для увеличения выхода необходимо создание наночастиц с гексагональной фазой решетки и малым количеством дефектов.

Поэтому задачей работы является анализ литературных данных, позволяющий определить влияние различных параметров синтеза на получение наночастиц с заданными свойствами. Для анализа выбраны наиболее используемые наночастицы NaYF_4 и гидротермальный метод их синтеза. Актуальность такого анализа определяется тем, что в настоящее время не выработано единое представление о механизмах гидротермального роста апконверсионных наночастиц, авторы указывают условия синтеза без обоснования их выбора. В то же время, гидротермальный синтез представляет интерес вследствие ряда преимуществ перед другими методами.

Методики синтеза, описанные разными научными группами, схожи. Результаты синтеза близки в определенном пределе: получают кристаллы гексагональной фазы различной морфологии от стержней до пластинок различных размеров. Это выявляет проблему повторяемости синтезов, т.е. возможно наличие неучтенных факторов, влияющих на конечный продукт синтеза, например, скорость добавления компонентов при синтезе, температура окружающей среды и др. Задача нашей работы заключалась в определении влияния методики синтеза апконверсионных наночастиц и последующей их обработки на их свойства.

Основное содержание работы.

Исходя из результатов анализа можно сделать следующие выводы:

- соотношение цитрата и редких земель влияет как на скорость реакции, так и на размеры и морфологию получающихся наночастиц. При увеличении концентрации цитрата скорость снижается, повышается вероятность образования гексагональной фазы, уменьшается размер наночастиц и количество дефектов. Несмотря на указания в работе об предельного соотношения Cit/RE порядка 1, представляется обоснованным дополнительное повышение данного соотношения, т.е. повышения концентрации цитрата натрия. При этом следует учитывать, что предельная концентрация определяется пределом растворимости цитрата.

- Концентрация фторидов должна быть достаточно высока, для обеспечения соотношения F/RE порядка 10, однако влияние типа используемых фторидов окончательно неясно.

- Величина pH реакционной смеси влияет на форму и размеры получаемых частиц.

Исходя из этого сделан вывод о проверке указанных выше условий синтеза наночастиц при варьировании величины pH, обеспечении максимально достижимой концентрации цитрата натрия и соотношении F/RE порядка 10. Температура синтеза во всех экспериментах должна быть постоянна. В нашем случае выбрано значение 180°C.

Список влияющих факторов синтеза на получаемые частицы

- цитрат ограничивает рост кристаллов
- с увеличением pH увеличивается адсорбция цитрата (но есть работы, где pH сознательно снижают)
- избыток фтора снижает температуру кристаллизации
- необходимая минимальная концентрация прекурсоров 0,04

– при синтезе происходит $\alpha \rightarrow \beta$ трансформация, при отжиге – обратная трансформация

– низкий уровень допирования приводит к относительному увеличению интенсивности люминесценции красной полосы

– стержни эффективнее конвертируют энергию в зеленую люминесценцию, чем в красную (одна работа, может не подтверждаться) с одной стороны увеличение размера приводит к усилению люминесценции, с другой – для биологических применений приемлемый размер имеет ограничение.

– методики синтеза, описанные разными научными группами, схожи. Результаты синтеза близки в определенном пределе: получают кристаллы гексагональной фазы различной морфологии от стержней до пластинок различных размеров. Это выявляет проблему повторяемости синтезов, т.е. возможно наличие неучтенных факторов, влияющих на конечный продукт синтеза, например, скорость добавления компонентов при синтезе, температура окружающей среды и др.

Исходя из полученных выводов на кафедре проведен синтез ряда наночастиц с заданным изменением условий реакции.

Основной протокол синтеза выглядел следующим образом:

5,25 г цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 7,5 мл дистиллята при перемешивании. Через 30 минут добавляли раствор солей редкоземельных металлов: 0,996 мл $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 М), 0,212 мл $\text{Yb}(\text{Cl})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 М) и 18,6 мкл $\text{ErCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 М) (молярное отношение $\text{Y}/\text{Yb}/\text{Er} = 80/17/3$) и перемешивали в течение 30 минут до образования нерастворимого комплекса металл-цитрат. Затем добавляли 9 мл водного раствора NaF (1 М). Молярное соотношение $\text{NaF}/\text{Cit}/\text{RE} = 14,5/28,6/1$. После перемешивания в течение 30 минут полученную смесь переливали в тефлоновую емкость, которую помещали в автоклав и выдерживали в течение 2,5 часов при температуре 180°C . После того, как автоклав остыл до

комнатной температуры, полученный белый осадок отделяли центрифугированием и три раза отмывали в воде, просушили частицы при температуре 70°C в течение 20 часов.

Регистрировались спектры люминесценции как до, так и после прогрева наночастиц при 4000С в течение 3 часов. Также получали изображения наночастиц при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Синтезы отличались использованием различных фторирующих солей (NaF или NH_4F) и варьированием pH смеси

Результаты синтезов:

Образец №1

Синтезирован по описанному протоколу. Частицы плохо осаждаются.

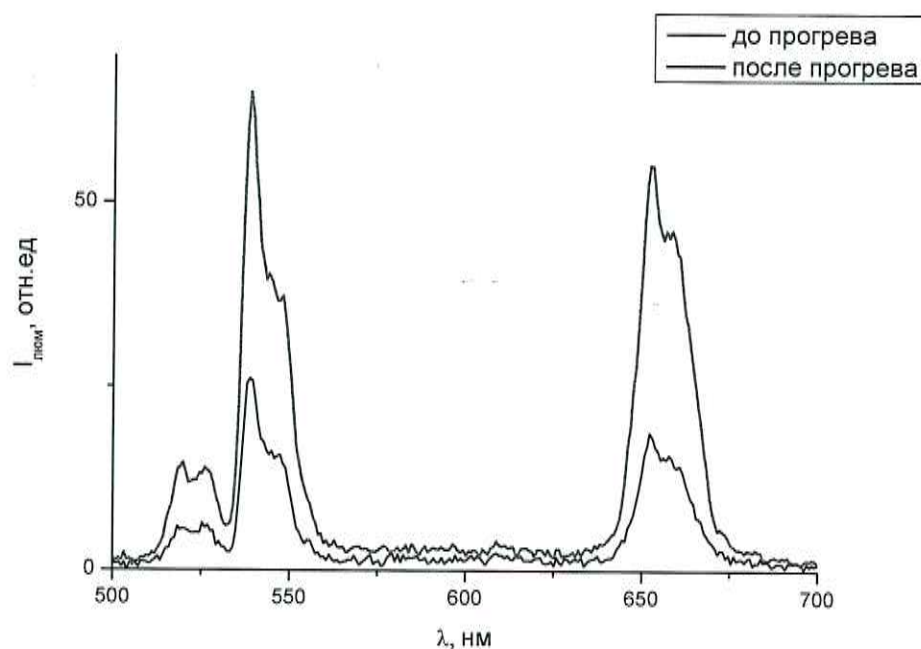


Рисунок 1. Спектры люминесценции до и после прогрева

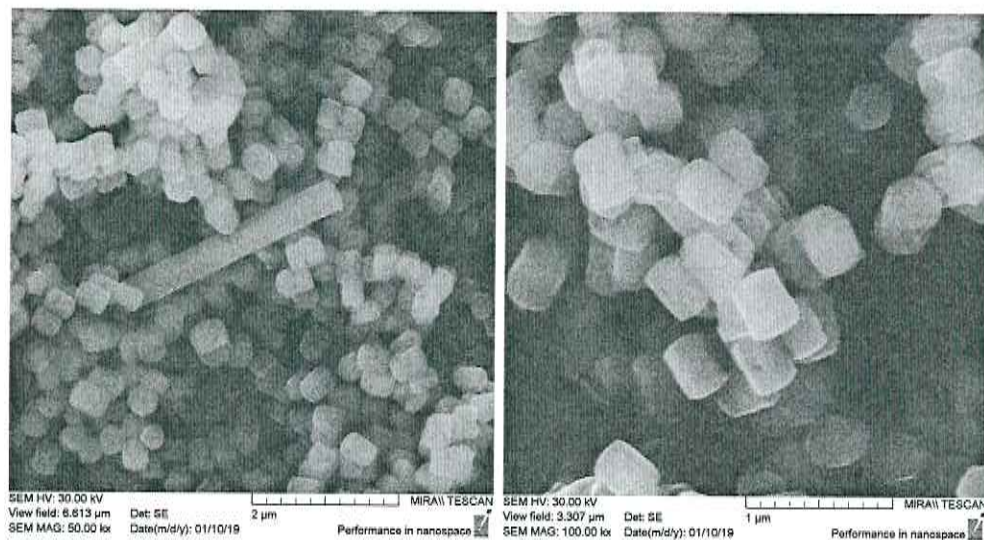


Рисунок 2. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Образец №2

рН повышено до 10. Частицы оседают чрезвычайно плохо, возможно, маленькие.

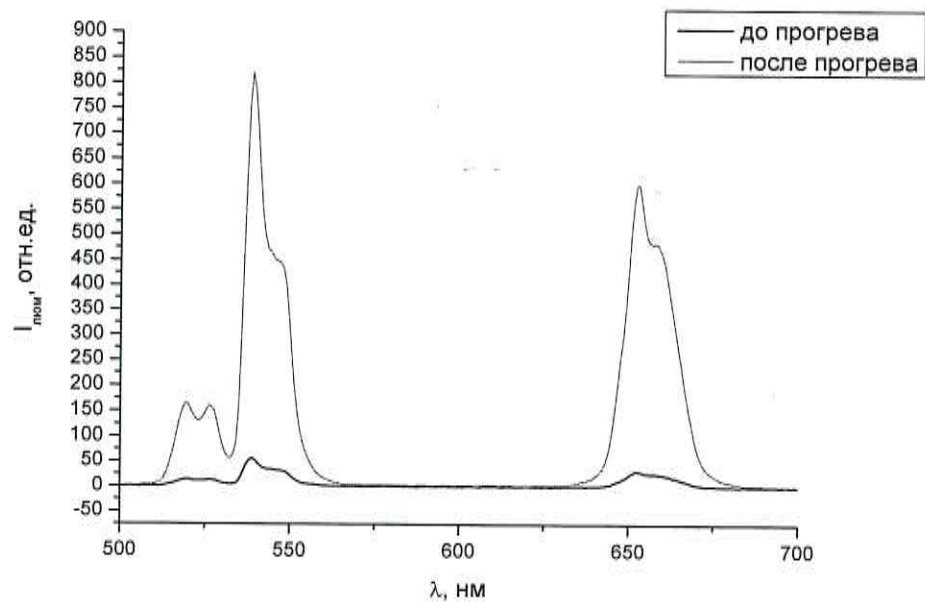


Рисунок 3. Спектры люминесценции до и после прогрева

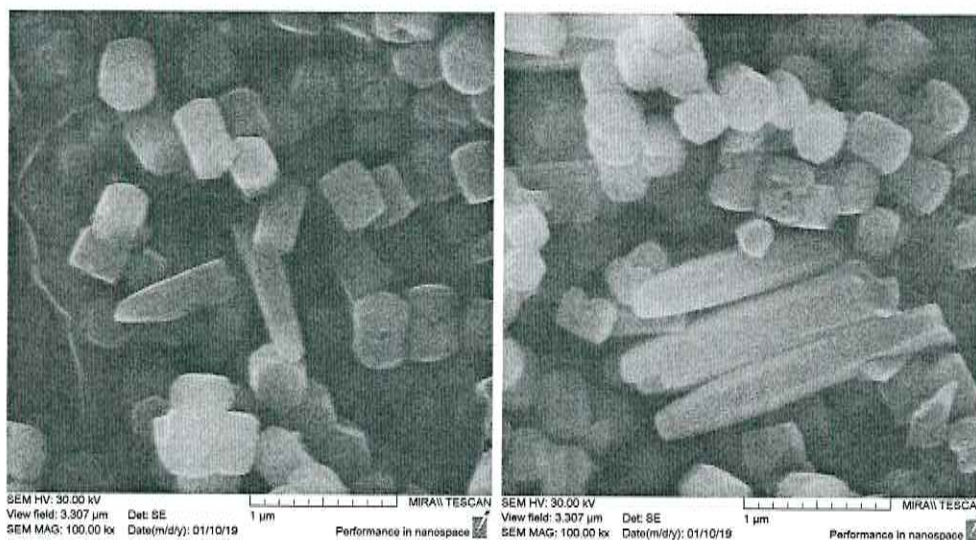


Рисунок 4. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Образец №3

pH раствора равно 3. Доведено до заданного значения соляной кислотой.

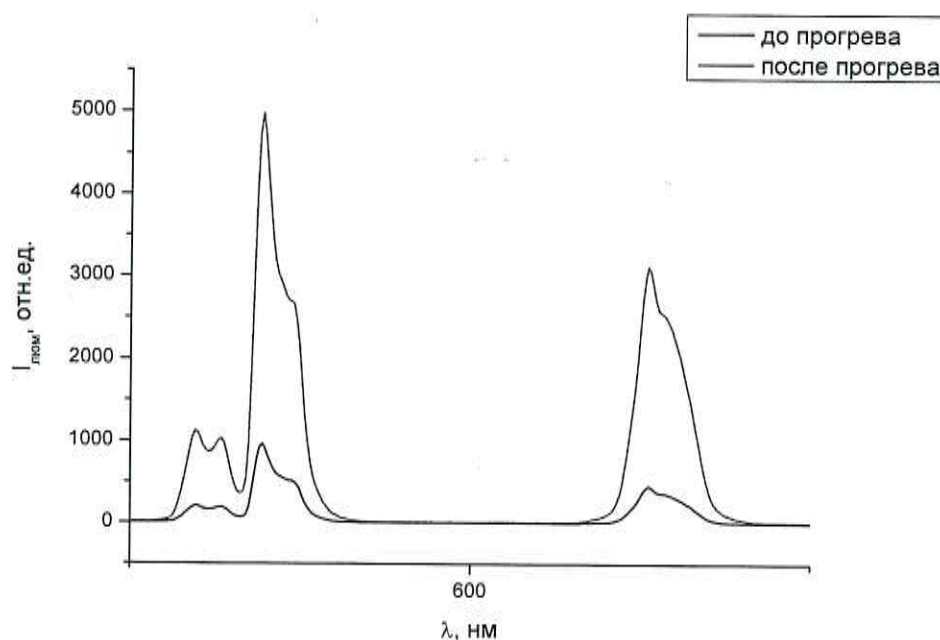


Рисунок 5. Спектры люминесценции до и после прогрева

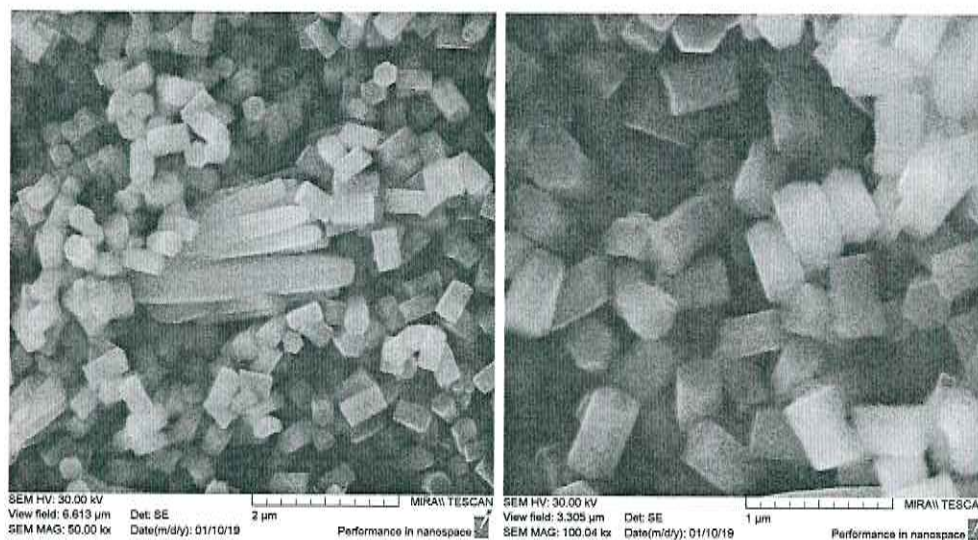


Рисунок 6. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Образец №4. pH=3, но вместо NaF использовали фтористый аммоний
Хорошо осаждается, но в растворе остается много частиц.

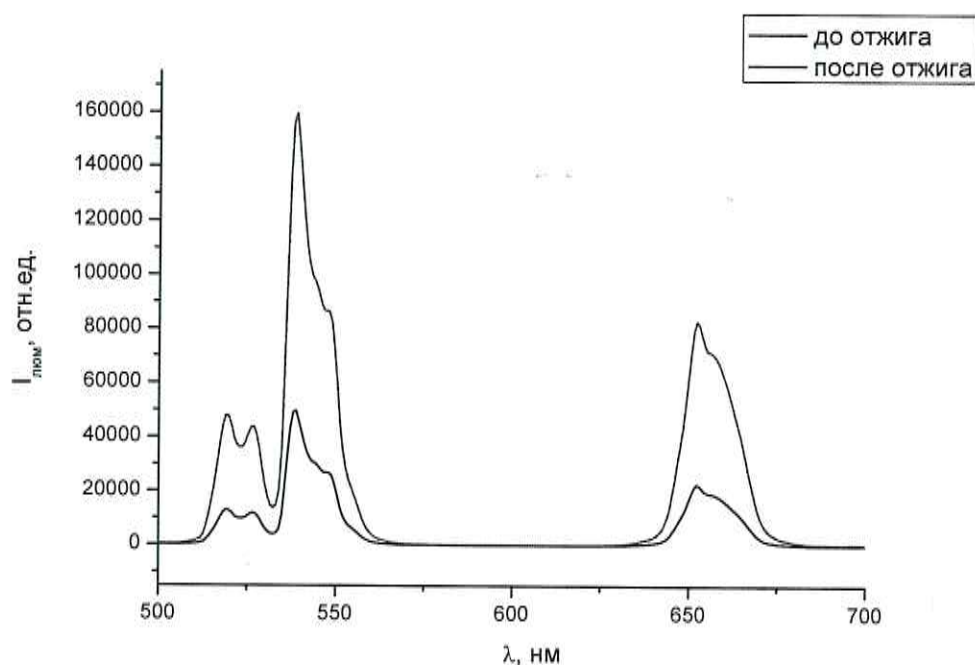


Рисунок 7. Спектры люминесценции до и после прогрева

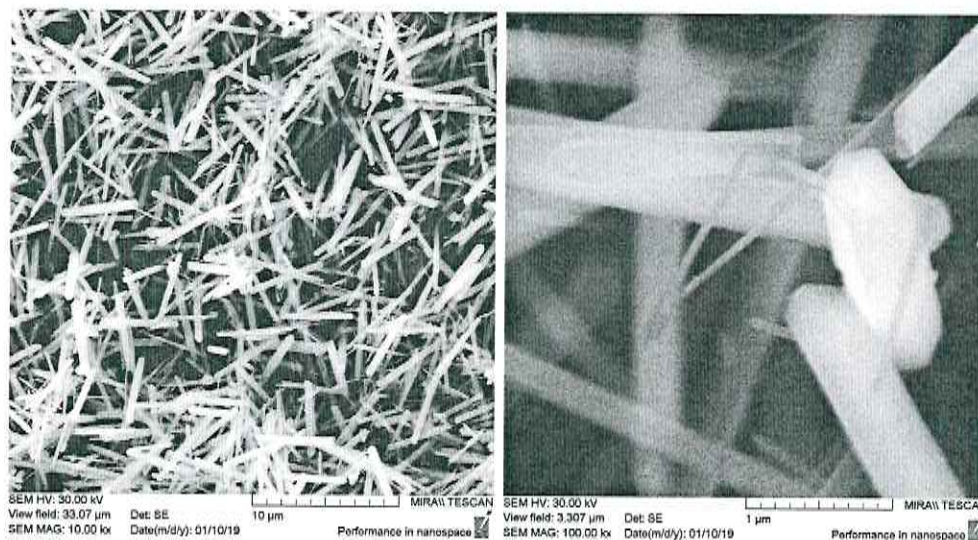


Рисунок 8. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Образец №5.

Синтезирован с фтористым аммонием и нейтральным pH.

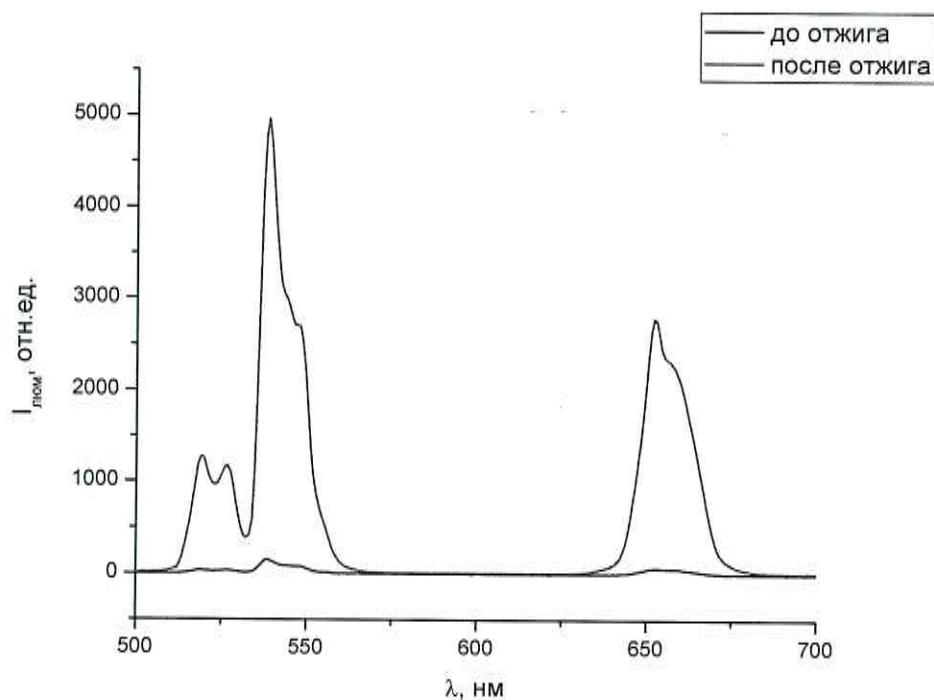


Рисунок 9. Спектры люминесценции до и после прогрева

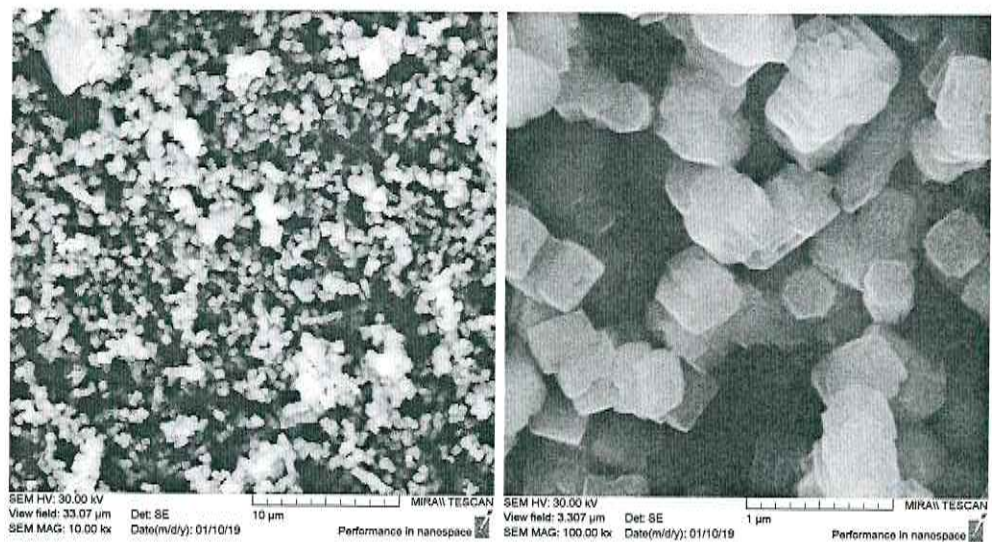


Рисунок 10. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Образец №6. Синтезирован с фтористым аммонием, pH=10

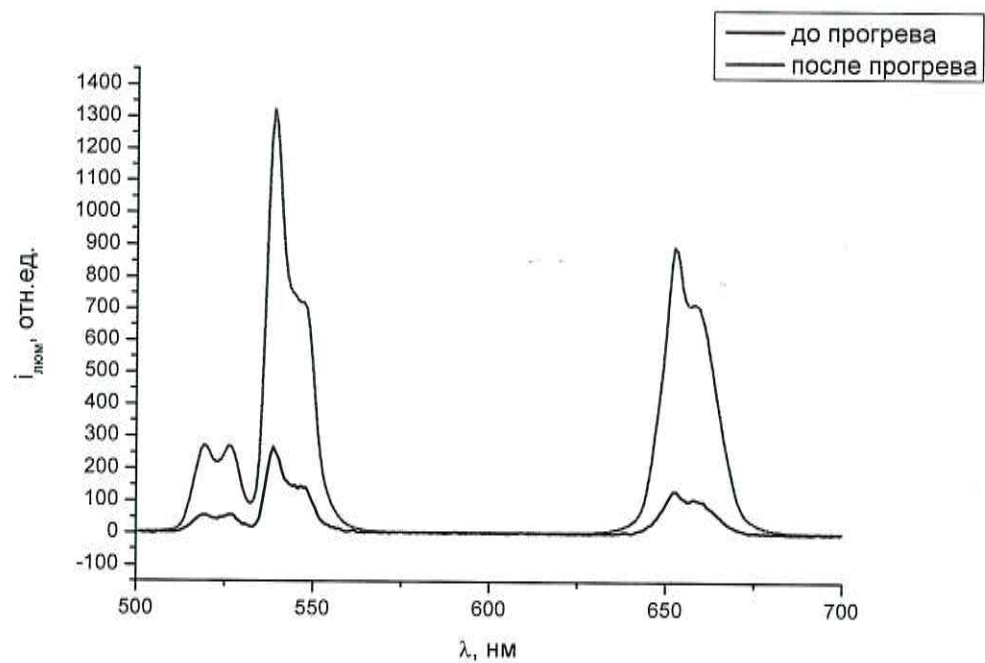


Рисунок 11. Спектры люминесценции до и после прогрева

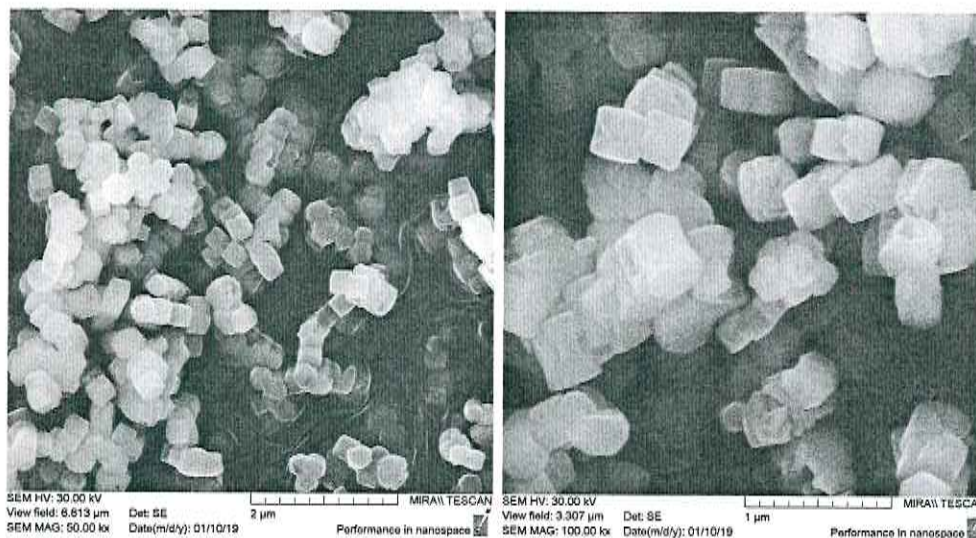


Рисунок 12. Изображения со сканирующего электронного микроскопа

Сравнение спектров люминесценции образцов показывает, что наибольшая интенсивность наблюдается у образца 4 – синтезированного с использованием фтористого аммония и $\text{pH}=3$. Синтезированные частицы представляют собой наностержни с диаметром до 10 нм при длине до 5 мкм.

Интенсивность люминесценции определяется как формой наночастиц, так и их степенью дефектности. Степень дефектности можно оценить по изменению интенсивности люминесценции в результате прогрева наночастиц (рисунок 22)

Минимальное изменение должно наблюдаться для частиц, синтезированных с малой дефектностью. Такое изменение наблюдается для образцов 1, 4 и 6, но, т.к. интенсивность образца 4 максимальна, можно сделать вывод о том, что такой метод синтеза является оптимальным.

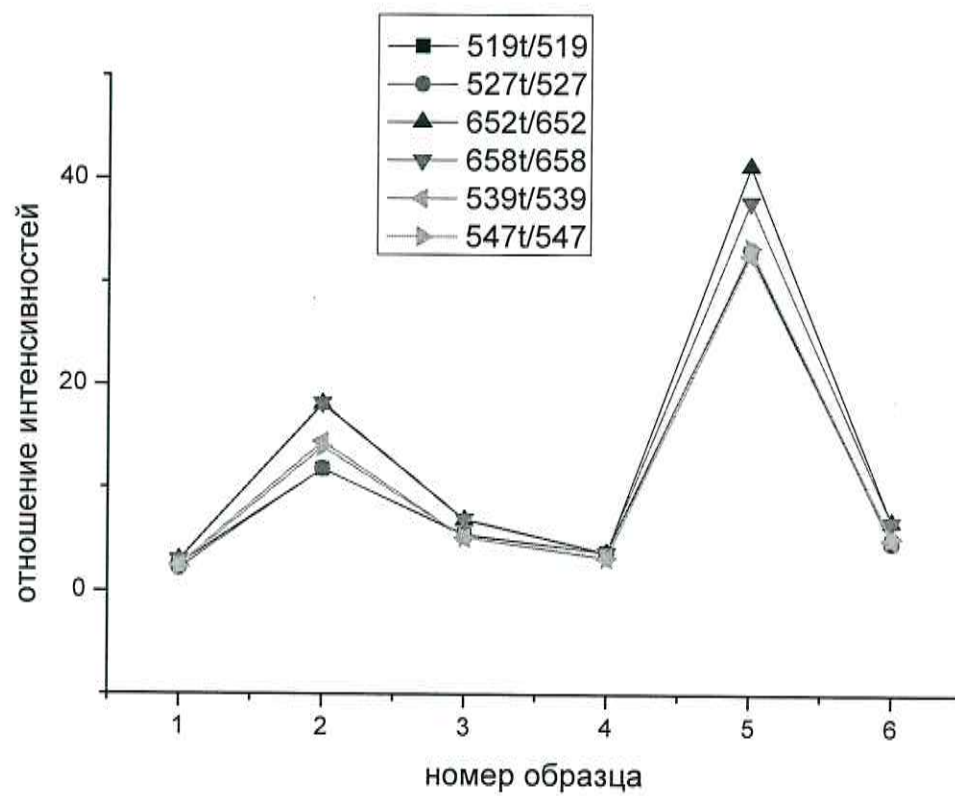


Рисунок 13. Отношение интенсивностей люминесценции в максимумах полос до и после отжига наночастиц

Заключение

Сопоставление результатов анализа литературных данных и характеристик синтезированных наночастиц показал, что оптимальным является повышение концентрации хелатирующего агента, одновременно выполняющего роль агента, осаждающегося на наночастицы и регулирующего размеры, форму и скорость роста наночастиц. В наших экспериментах использовался цитрат натрия.

Регулирование pH реакционной смеси также позволяет изменять форму наночастиц, однако, форма изменяется по-разному в смеси, содержащей фторид натрия или фтористый аммоний.

Совокупность выбранных, исходя из анализа литературных данных, условий синтеза позволила получить наночастицы с высокой интенсивностью люминесценции, представляющие собой наностержни с диаметром до 10 нм при длине до 5 мкм.