



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۳۹۸ بهمن ۱۵-۱۶



تغییرات طیفی فیلم نانوتابشگر تبدیل افزایشی فرکانس با ماتریس پلی دی متیل سایلوکسان در محیط آبی برای دماهای مختلف

مهسا حبیبی، ناهید غضیانی، محمدحسین مجلس آرا، اسماعیل حیدری*

پژوهشکده علوم کاربردی، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران

*e.heydari@khu.ac.ir

ویژگی های قابل توجه نانوتابشگرهای لانتانیدی باعث شده است اخیراً کاربرد گسترده ای در زمینه مهندسی پزشکی و زیستی فناوری پیدا کنند. از جمله این ویژگی ها می توان به فرآیند تبدیل افزایشی، تابش زمینه صفر، جابه جایی ضد استوکس زیاد و قرار گرفتن در پنجره بافت های زیستی اشاره کرد. در این پژوهش وابستگی دمایی طیف تابشی نانوتابشگرهای لانتانیدی مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور از نانوتابشگرهای $NaYF_4: Yb^{3+}, Er^{3+}$ استفاده می شود که ماده میزبان آن $NaYF_4$ می باشد. ماده میزبان به Yb^{3+} به عنوان حساس کننده و Er^{3+} به عنوان فعال کننده، آلائیده می شود. سپس این نانوتابشگرها در ماتریس پلی دی متیل سایلوکسان قرار می گیرند تا برای ساخت فیلم نانوکامپوزیتی استفاده شوند. دمای فیلم با قرار دادن در یک محفظه آب افزایش می یابد. به این صورت وابستگی دمایی طیف تابشی نانوکامپوزیت مورد بررسی قرار می گیرد.

کلید واژه- پلی دی متیل سایلوکسان، لانتانید، نانوتابشگر تبدیل افزایشی فرکانس، طیف تابشی

Spectral changes of upconverting film of nano-emitter with a polydimethylsiloxane matrix in water for different temperatures

Mahsa Habibi, Nahid Ghazyani, Mohammad Hossein Majles Ara, Esmail Heydari

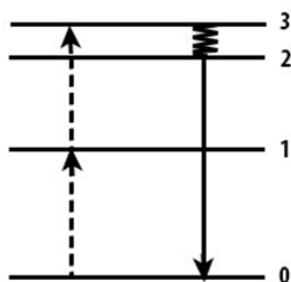
Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran

Recently, lanthanide nano-emitters have found numerous applications in biotechnology and biomedical engineering due to their remarkable properties. Upconversion mechanism, zero background emission, large anti-Stokes shift and being in the transmission window of living tissues are among these features. In this work, temperature-dependence of lanthanide nano-emitters is investigated. For this purpose, nano-emitters of $aYF_4 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ are used in which $NaYF_4$ is the host matrix. In these upconversion nano-emitters, Yb^{3+} ion acts as sensitizer and Er^{3+} as activator which both are doped in the host material. Subsequently, these nano-emitters are doped in dimethylsiloxane elastomer for fabrication of nanocomposite films. Temperature of the film is increased in a water container, therefore the temperature-dependence of the emission of these nano-emitting composite is studied.

Keywords: Emission spectrum, Lanthanide, Polydimethylsiloxane, Upconversion nano-emitters

مقدمه

از اواخر سال ۱۹۹۰ پیشرفت های چشمگیری در زمینه ساخت و کاربرد نانو تابشگرهای تبدیل افزایشی فرکانس رخ داده است. هنگامی که این مواد تحت تأثیر نور فرسرخ نزدیک قرار بگیرند نوری در نواحی طیفی ماورای بنفش، مرئی و فرسرخ نزدیک تابش می کنند. [۱] این نانومواد تبدیل افزایشی فرکانس غالباً به مواد لانتانیدی آلاییده شده اند. یون های لانتانید سه ظرفیتی در پیکربندی الکترونی خود اوربیتال $4f$ دارند. در این مواد لانتانیدی زیرلایه $4f$ به طور کامل پر نمی شود و درون زیرلایه های پر شده $5s$ و $5p$ قرار می گیرد. به همین دلیل محیط تأثیر چندانی بر روی های الکترون های لایه ظرفیت ندارد و وقتی بلور میزبان به مواد لانتانیدی آلاییده می شود، گذار های تابشی در زیرلایه f کم است. بنابراین این نانو تابشگرها دارای چندین بیشینه تابشی باریک در نواحی مختلف طیفی هستند. علاوه بر این، این نانو تابشگرها دارای طول عمر فلورسانس طولانی هستند. [۲] از جمله ویژگی های جالب این نانو تابشگرها، جابه جایی ضد استوکس زیاد، امکان تحریک چند فوتونی با نور فرسرخ نزدیک، پایداری تابشی و بازده کوانتومی بالا هستند. [۳] در اغلب مواد فوتولومینسانس از جمله رنگینه های آلی و کوانتوم دات ها انرژی فوتون تحریک کننده بیشتر از فوتون تابش شده است. به این پدیده جابجایی استوکس می گویند. [۴] در برخی مواد، فوتون تابش شده انرژی بیشتر و طول موج کمتری از فوتون تحریک کننده دارد که منجر به



شکل ۱: فرآیند تبدیل افزایشی فرکانس [۶]

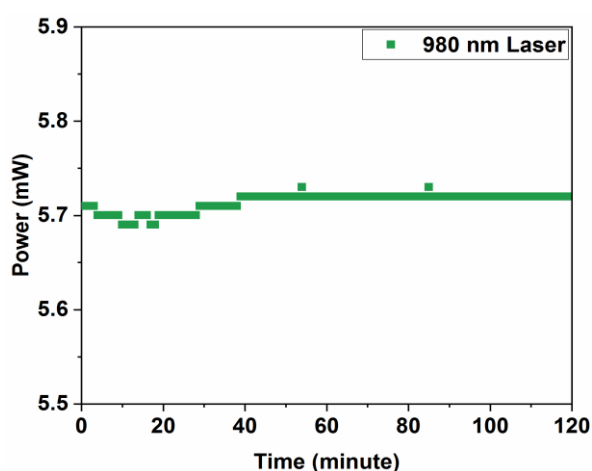
جابه جایی ضد استوکس می شود. این پدیده از سه طریق ممکن است: جذب خودبه خودی دو فوتونی، تولید هارمونیک دوم و تبدیل افزایشی فرکانس. [۵] تبدیل افزایشی فرکانس یک فرآیند غیرخطی است که طی آن دو یا چند فوتون فرسرخ در ترازهای میانی جذب می شوند و یک فوتون با طول موج کوتاه تر تابش می شود. با توجه به شکل ۱ ابتدا فوتون های کم انرژی از تراز پایه به تراز شبه پایدار ۱ جذب و سپس به تراز شبه پایدار ۳ برانگیخته می شوند. بعد از چندین فرآیند فروافت، الکترون از تراز شبه پایدار ۳ به تراز شبه پایدار ۲ فروافت می کند و سپس با تابش یک فوتون پراثرژی به تراز پایه باز می گردد. به این فرآیند، فرآیند تبدیل افزایشی فرکانس می گویند که در شکل ۱ نشان داده شده است. فرآیند تبدیل افزایشی، پیچیده تر از فرآیندی است که در شکل ۱ نشان داده شده است و از چندین مکانیزم تشکیل شده است که عبارتند از: جذب تراز برانگیخته، تبدیل افزایشی انتقال انرژی، تبدیل افزایشی جمعی، افت بین تراز و بهمن فوتونی. [۶] ترازهای شبه پایدار در فرآیند تبدیل افزایشی توسط یون های لانتانیدی فراهم می شوند. این یون های لانتانیدی فوتولومینسانس تبدیل افزایشی خوبی دارند. غلظت بهینه

مواد آلاینده شده در نانوتابشگرهای تبدیل افزایشی کاملاً وابسته به میزان افت بین تراز ی است. بنابراین، برای جلوگیری از اثر افت شدت باید غلظت یون‌های فعال‌کننده کم باشد و به دقت تنظیم شود.

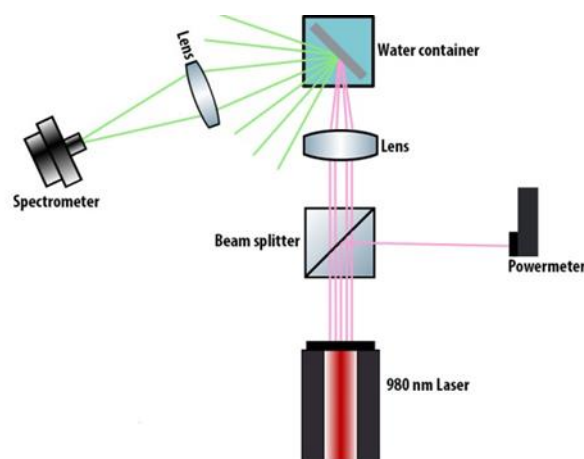
بخش تجربی

برای تشکیل ماتریس پلیمری، هاردنر و پیش ماده پلی دی متیل سایلوکسان با نسبت جرمی $\frac{1}{10}$ با یکدیگر مخلوط شدند. سپس ۴۰۰ میکرولیتر نانوتابشگر Er^{3+} ، $NaYF_4:Yb^{3+}$ با غلظت ۵ میلی گرم بر میلی لیتر در حلال هگزان که توسط روش هیدروترمال تهیه شده‌اند [۷]، به آن اضافه شد. ماده میزبان ترکیب سدیم ایتریوم فلوراید است. در این ترکیب ایتریوم نقش حساس‌کننده و اریوم نقش فعال‌کننده را دارد. ایتریوم، یون حساس‌کننده مناسبی است چون تنها دارای یک تراز برانگیخته است که انرژی فوتون‌های تحریک‌کننده را به یون فعال‌کننده اریوم منتقل می‌کند. ماده نهایی بعد از اینکه کاملاً مخلوط شد، درون دسیکاتور قرار داده شد تا حباب‌های به وجود آمده از بین روند. ۰٫۵ گرم از این نانوکامپوزیت برای تشکیل فیلم در قالب ریخته شد و درون آن با دمای ۸۰

پلیمریزاسیون انجام شود. ماده موردنظر به صورت یک فیلم قابل انعطاف با ابعاد ۱ سانتی‌متر $\times$ ۱ سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر درآمد. فیلم ایجاد شده درون محفظه کوچک آب با قابلیت تنظیم دما قرار داده شد. به منظور طیف سنجی، لیزر پیوسته ۹۸۰ نانومتر MDL-III، دو عدسی همگرا، جداکننده باریکه و توان‌سنج به کار گرفته شدند. نمای کلی از چیدمان را در شکل ۲ مشاهده می‌کنید. درصدی از نور لیزر بعد از برخورد با جداکننده باریکه بازتاب پیدا می‌کند که به طور پیوسته توسط توان سنج اندازه گیری می‌شود تا برای انجام آزمایش توان نور لیزر ثابت شده و به حالت پایدار رسیده باشد. با توجه به شکل ۲ نور لیزر با عبور از جداکننده باریکه و سپس از یک عدسی همگرا با فاصله کانونی ۱۰ سانتی‌متر به فیلمی که درون محفظه کوچک حاوی آب با دمای قابل تنظیم است می‌تابد. سپس تابش فلورسانس ایجاد شده توسط یک عدسی همگرا دیگر با فاصله کانونی ۳ سانتی‌متر بر روی فیبر طیف سنج CSS100 متمرکز شده و طیف آن اندازه گیری می‌شود. میزان پایداری زمانی منبع نور لیزر در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌کنید، این لیزر بعد از گذشت زمان ۴۰ دقیقه پایدار است. اثر دما بر روی فلورسانس نمونه با تغییر



شکل ۳: پایداری زمانی لیزر ۹۸۰ نانومتر بعد از گذشت ۴۰ دقیقه

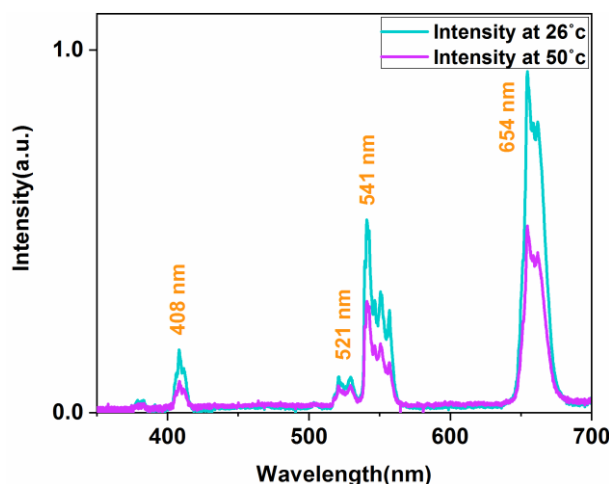


شکل ۲: نمای کلی از چیدمان اپتیکی اندازه گیری فلورسانس نانوتابشگرهای تبدیل افزایشی که شامل لیزر ۹۸۰ نانومتر، جداکننده باریکه، توان سنج، عدسی‌ها، محفظه آب و طیف سنج است.
درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار گرفت تا فرآیند

نانوتابشگرها در مجاورت با آب از ۲۶ درجه سانتی گراد تا ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. طیف تابش فوتولومینسانس آن ها بررسی شد و این نتیجه به دست آمد که تابش فوتولومینسانس نانوتابشگرهای Er^{3+} ، $NaYF_4:Yb^{3+}$ در ماتریس دی متیل سایلوکسان با افزایش دما کاهش می یابد. این میزان کاهش برای بیشینه های مختلف، متفاوت بود. دلیل این کاهش این است که با افزایش دما نوسان های فونونی افزایش می یابد و باعث فروافت الکترون های برانگیخته به تراز های پایین بدون تابش فوتولومینسانس می شود.

مرجع ها

- [1] G. Jiang, S. Zhou, Xiantao Wei, Y. Chen, Ch. Duan, M. Yin, B. Yang and W. Cao, "794 nm excited core-shell upconversion nanoparticles for optical temperature sensing," RSC Adv., vol. 6, no. 14, pp. 11795–11801, 2016.
- [2] C. Altavilla, *Upconverting Nanomaterials*, p. 323, 2016
- [3] A. Sedlmeier, D. E. Achatz, L. H. Fischer, H. H. Gorris, and O. S. Wolfbeis, "Photon upconverting nanoparticles for luminescent sensing of temperature" *Nanoscale*, vol. 4, no. 22, pp. 7090–7096, 2012.
- [4] K. Nigoghossian, "Multifunctional platforms based on upconversion nanoparticles for applications in nanomedicine Multifunctional platforms based on upconversion nanoparticles for applications in nanomedicine", p. 27, 2018.
- [5] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarro' n, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. Martinez Maestro, E. Marti'n Rodriguez, D. Jaque, J. García Sole' and J. A. Capobianco, "Temperature sensing using fluorescent nanothermometers" *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3254–3258, 2010.
- [6] X. Liu, C. H. Yan, and J. A. Capobianco, *Photon upconversion nanomaterials*, p. 4, 2015.
- [7] F. Kaboli, N. Ghazyani, M. Riahi, H. Zare-Behtash, M. H. Majles Ara, and E. Heydari, "Upconverting nanoengineered surfaces: maskless photolithography for security applications" *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 3590–3596, 2019.



شکل ۴: تغییرات طیفی نانوکامپوزیت تابشگرهای تبدیل افزایشی فرکانس نسبت به دما در آب.

دمای آب از ۲۶ درجه سانتی گراد تا ۵۰ درجه سانتی گراد بررسی و طیف متناظر اندازه گیری شد.

برای اندازه گیری دما از دماسنج مدل DS18B20 استفاده شد که دارای رزولوشن ۰٫۰۶ درجه سانتی گراد و دقت ۰٫۵ درجه سانتی گراد است. شکل ۴ طیف فوتولومینسانس این نانوتابشگرها را در دمای ۲۶ درجه سانتی گراد و ۵۰ درجه سانتی گراد با هم مقایسه می کند. طیف فلورسانس این نانوتابشگرها دارای چهار بیشینه تابشی است. اولین بیشینه در ناحیه طیفی آبی با طول موج ۴۰۸ نانومتر است که شدت آن ۱۰ درصد تغییر کرده است. دومین و سومین بیشینه در ناحیه طیفی سبز با طول موج های ۵۲۱ و ۵۴۱ نانومتر و بیشینه چهارم در ناحیه طیفی قرمز با طول موج ۶۵۳ نانومتر است که شدت آن ها به ترتیب ۲، ۲۳ و ۴۲ درصد تغییر کرده اند. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است، شکل کلی طیف تغییری نکرده ولی شدت آن به میزان متفاوت برای طول موج های مختلف دچار تغییر شده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر دما بر تابش فلورسانس فیلم نانوکامپوزیت متشکل از نانوتابشگرهای تبدیل افزایشی $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ در ماتریس دی متیل سایلوکسان مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور دمای این