

УДК 53.096: 53.06

## МУЛЬТИМОДАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АПКОНВЕРСИОННЫЕ СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

© 2024 г. Е. О. Митюшкин<sup>1,\*</sup>, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>, А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, Л. А. Нуртдинова<sup>1</sup>,  
Д. К. Жарков<sup>1</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

\*E-mail: mItyushckIn@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Синтезированы частицы  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  в форме стержней размерами  $0.21 \times 0.77 \text{ мкм}^2$ , характеризующиеся наличием апконверсионной люминесценцией в видимом и ближнем инфракрасном спектральных диапазонах при облучении на длине волны 980 нм. Показана возможность их применения в качестве мультимодальных люминесцентных сенсоров температуры в диапазоне 250–350 К на основе калибровки ратиометрическим методом спектральных полос на длинах волн 525, 545, 655, 700 и 805 нм, что представляет особый интерес для биологических приложений.

**Ключевые слова:** микрочастица, апконверсия, люминесцентный зонд, сенсоры температуры, ратиометрический метод, биовизуализация

DOI: 10.31857/S0367676524120221, EDN: EUYLIX

### ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько десятилетий внимание ученых сосредоточено на люминесцентных материалах, легированных редкоземельными металлами (РЗМ), в связи с возможностью их широкого применения в цветных дисплеях, солнечных панелях, средствах защиты от подделок, хемо- и биосенсорах, для биовизуализации, адресной доставки лекарств, фотодинамической терапии и диагностики онкологических заболеваний и других приложений [1–7]. Оптические характеристики РЗМ определяются внутриконфигурационными переходами между  $4f^n$ -состояниями [8, 9]. В результате кооперативных процессов возбуждения ионов РЗМ возможен нелинейный оптический процесс, называемый апконверсией, в котором поглощение двух или более низкоэнергетических фотонов ближнего инфракрасного излучения приводит к эмиссии одного фотона в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной области спектра [10]. Данная особенность открывает широкие перспективы применения апконверсионных микро- и наночастиц в биологии и медицине, поскольку длина волны лазерного возбуждения частиц попадает в «окно прозрачности» биологических

тканей, слабо рассеивается и не приводит к деструкции живых объектов [11].

Температура – один из важнейших параметров состояния живых систем [12]. Традиционные методы измерения температуры используют макроскопические термометры, термосопротивления, термопары и полупроводниковые датчики на основе физического контакта с исследуемым объектом. Такой способ не позволяет проводить малоинвазивные измерения температуры на клеточном уровне [13]. Для этой задачи больше подходят методы люминесцентной термометрии с бесконтактным измерением температуры. В них используются температурные зависимости люминесцентных характеристик (времени жизни возбужденного состояния, положения, ширины, формы, и интенсивности пиков люминесценции и т. д.) микро- и нанозондов, внедренных в интересующую область образца [14, 15]. Наиболее простым и точным является ратиометрический метод измерения температуры по отношению интенсивностей люминесценций в разных спектральных диапазонах [16, 17]. Он позволяет устранить влияние множества систематических экспериментальных ошибок (например, флуктуации мощности лазера), что обеспечивает стабильность, точность и надежность измерений [18–21].

Для измерения температуры с помощью апконверсионных материалов чаще всего используют кристаллы, легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$  [22–25]. Диаграмма энергетических уровней показывает наличие у иона  $\text{Er}^{3+}$  двух близкорасположенных, температурно-связанных уровней  $^2\text{H}_{11/2}$  и  $^4\text{S}_{3/2}$ , энергетическая щель между которыми соизмерима с тепловой энергией 200–2000  $\text{cm}^{-1}$  [13]. Излучательная релаксация с этих уровней приводит к зеленой люминесценции (525 и 545 нм), которую и используют как источник сигнала для люминесцентной термометрии в видимом диапазоне. Следует отметить, что зеленое излучение довольно хорошо рассеивается и поглощается биологическими тканями, что является негативным фактором применения таких люминофоров в роли биозондов [26, 27]. Для создания эффективного сенсора температуры в биологических средах необходимо, чтобы и возбуждающее излучение, и люминесценция не выходили из области 650–1100 нм – первого окна оптической прозрачности биологических тканей [27]. Люминесценцией в данном спектральном диапазоне обладают ионы  $\text{Er}^{3+}$  (655 нм) и  $\text{Tm}^{3+}$  (700 и 805 нм) при апконверсионном характере возбуждения на длине волны 980 нм. В этом случае эмиссия есть результат излучательной релаксации с температурно-несвязанных уровней ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  [28].

Отметим еще один важнейший метод исследований, терапии и диагностики в биологии и медицине – визуализацию. Зонды, внедренные в биопрепаратор, позволяют с высокой точностью регистрировать их положение с помощью методов люминесцентной спектроскопии. Данная технология лежит в основе транспорта лекарств, создания тест-систем, а также прямого и малоинвазивного метода наблюдения за биологическими процессами в живых организмах и отдельных органах [29–31]. Апконверсионные люминофоры, длины волн возбуждения и эмиссии которых попадают в «окно прозрачности» биологических тканей, идеально подходят на роль зондов в задачах биовизуализации.

В работе предлагается мультиомодальное применение апконверсионных микрочастиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  в роли люминесцентных сенсоров температуры и зондов для визуализации биологических объектов. В микрочастицах ионы  $\text{Yb}^{3+}$  выступают в качестве сенсибилизаторов лазерного излучения на длине волны 980 нм, а ионы  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  являются излучающими центрами. Гексагональная фаза кристалла  $\text{NaYF}_4$  выбрана в качестве матрицы для создания апконверсионных микрочастиц благодаря ее химической и термической стабильности, а также низкой энергии фононов решетки ( $\approx 350 \text{ cm}^{-1}$ ) [32–34]. Важно отметить, что, согласно работам [35–37], фторидные матрицы надежно обеспечивают функционал люминесцентных зондов в биологических средах и их малую инвазивность. Микрочастицы  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  в форме стержней  $0.77 \times 0.21 \text{ мкм}^2$  были синтезированы

гидротермальным методом с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизирующего агента. В работе представлено систематическое исследование фотофизических свойств микрочастиц  $\text{NaYF}_4$ , легированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$ , в спектральном диапазоне 500–900 нм при температуре 250–350 К. Показана высокая температурная чувствительность апконверсионной люминесценции для полос в зеленой области спектра и в области окна оптической прозрачности биологических тканей. Указанные характеристики апконверсионных микрочастиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  позволяют реализовать мультиомодальное измерение температуры в биологических тканях. Кроме того, благодаря интенсивной эмиссии ионов  $\text{Tm}^{3+}$  на 805 нм, синтезированные люминофоры могут стать отличными зондами для биовизуализации.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Синтез микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$*

Частицы  $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}/1\%\text{Tm}^{3+}$  были получены гидротермальным методом синтеза в соответствии со следующей процедурой [38]. 1.2 г  $\text{NaOH}$  было растворено в 2 мл деионизованной воды. Затем при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке было добавлено к раствору 8 мл этилового спирта и 20 мл олеиновой кислоты. Смесь была перемешана в течение 20 мин до получения прозрачной гомогенной системы. Далее при интенсивном перемешивании к системе было добавлено 0.78 ммоль  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , 0.2 ммоль  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ , 0.01 ммоль  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$  и 0.01 ммоль  $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$  (общее количество  $\text{Re}(\text{NO}_3)_3$  – 1.0 ммоль,  $\text{Re}$  – РЗМ). Отдельно был приготовлен 1.0 М водный раствор  $\text{NaF}$  объемом 8 мл, который был прилит к системе, содержащей редкоземельные ионы. Наконец, после перемешивания в течение 30 мин смесь была помещена в 50 мл автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и была выдержанна в течение 24 ч при 190°C. Осадок был промыт несколько раз этанолом и деионизированной водой и высушен на воздухе при 60°C в течение 12 ч. Порошок микрочастиц был растворен в циклогексане и подвергнут ультразвуковой обработке для получения хорошо диспергированной суспензии.

### *Методы характеризации*

Размер и морфология поверхности микрочастиц были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss). После того как несколько капель суспензии микрочастиц было нанесено на подложку из высоколегированного проводящего кремния, а растворитель был испарен, порошок микрочастиц был исследован в камере микроскопа.

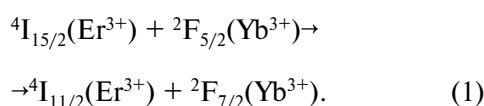
Спектры апконверсионной люминесценции были получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-C с непрерывным возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией на ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Исследование температурной чувствительности люминесцентных характеристик выполнено в оптическом криостате ST-100 (Janise) с шагом 10 К в диапазоне температур 250—350 К при постоянной мощности возбуждающего излучения 675 мВт. Для изучения влияния мощности возбуждающего инфракрасного излучения на интенсивность и форму спектра апконверсионной люминесценции образец помещали в стандартный держатель образцов без температурной стабилизации. Образец был приготовлен следующим образом. Суспензию микрочастиц по одной капле наносили на две пластины покровного стекла. После испарения циклогексана пластины были склеены и помещены в камеру криостата спектрофлуориметра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны изображения СЭМ микрочастиц  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ . Микрочастицы имеют форму стержней, средняя длина и ширина которых составляет 0.77 и 0.21 мкм, соответственно.

На рис. 2 $a$  представлен спектр излучения микрочастиц  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  под действием 980 нм лазерного возбуждения. Спектр эмиссии имеет характерные полосы с максимумами на 525, 545, 655, 700 и 805 нм, которые соответствуют излучательным переходам  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 525 нм),  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 545 нм),  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ : 655 нм),  $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ : 700 нм) и  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ : 805 нм), соответственно. Отметим, что пиковая интенсивность полосы 805 нм на порядок превышает интенсивность остальных полос.

Схематическая диаграмма энергетических уровней и процессы переноса в апконверсионных микрочастицах  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  показаны на рис. 2 $в$ . Для начала рассмотрим процессы переноса, происходящие в системе  $\text{Yb}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ . Под действием лазерной накачки 980 нм происходит поглощения кванта ближнего инфракрасного излучения и переход иона  $\text{Yb}^{3+}$  из основного состояния  $^2\text{F}_{7/2}$  в состояние  $^2\text{F}_{5/2}$ . Энергетический уровень  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) оказывается заселен в результате процесса безызлучательной передачи энергии  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ :



Перенос второго кванта энергии от иона  $\text{Yb}^{3+}$  приводит к заселению энергетического уровня  $^4\text{F}_{7/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ):

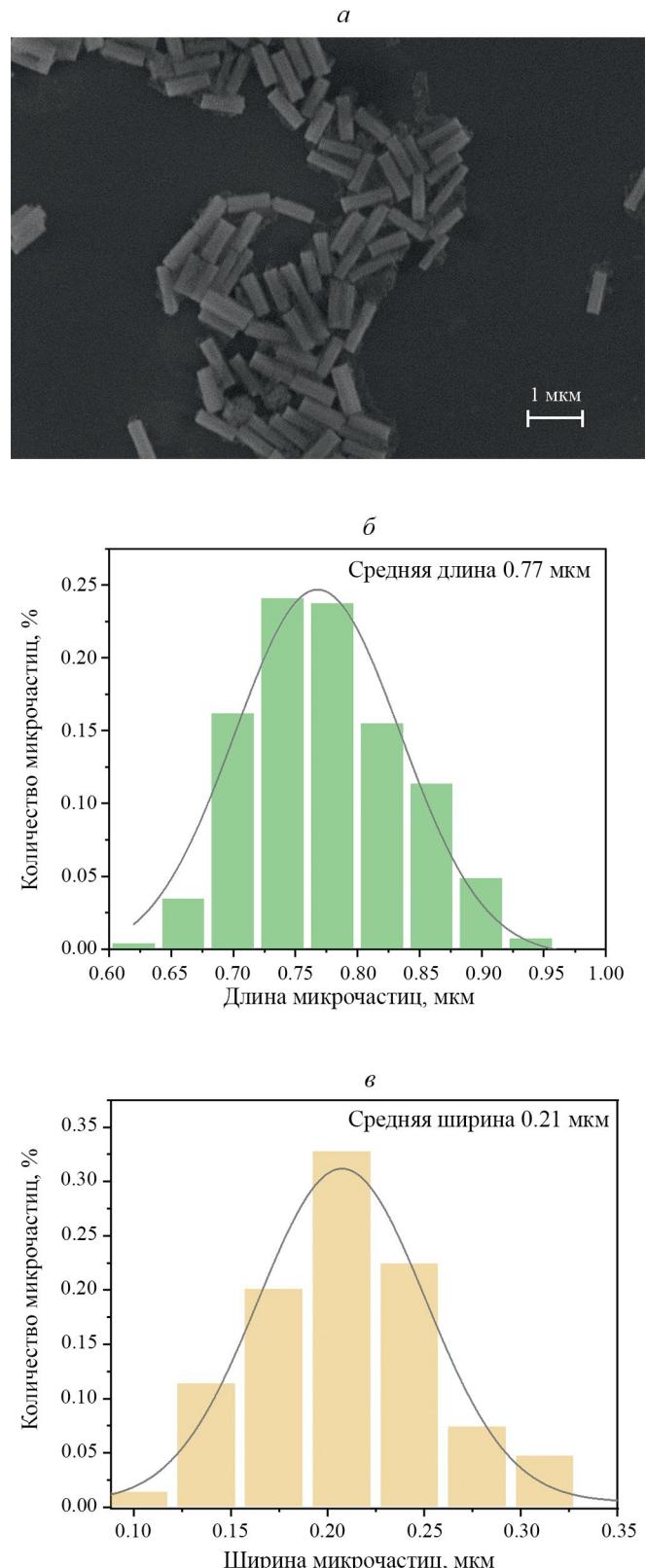
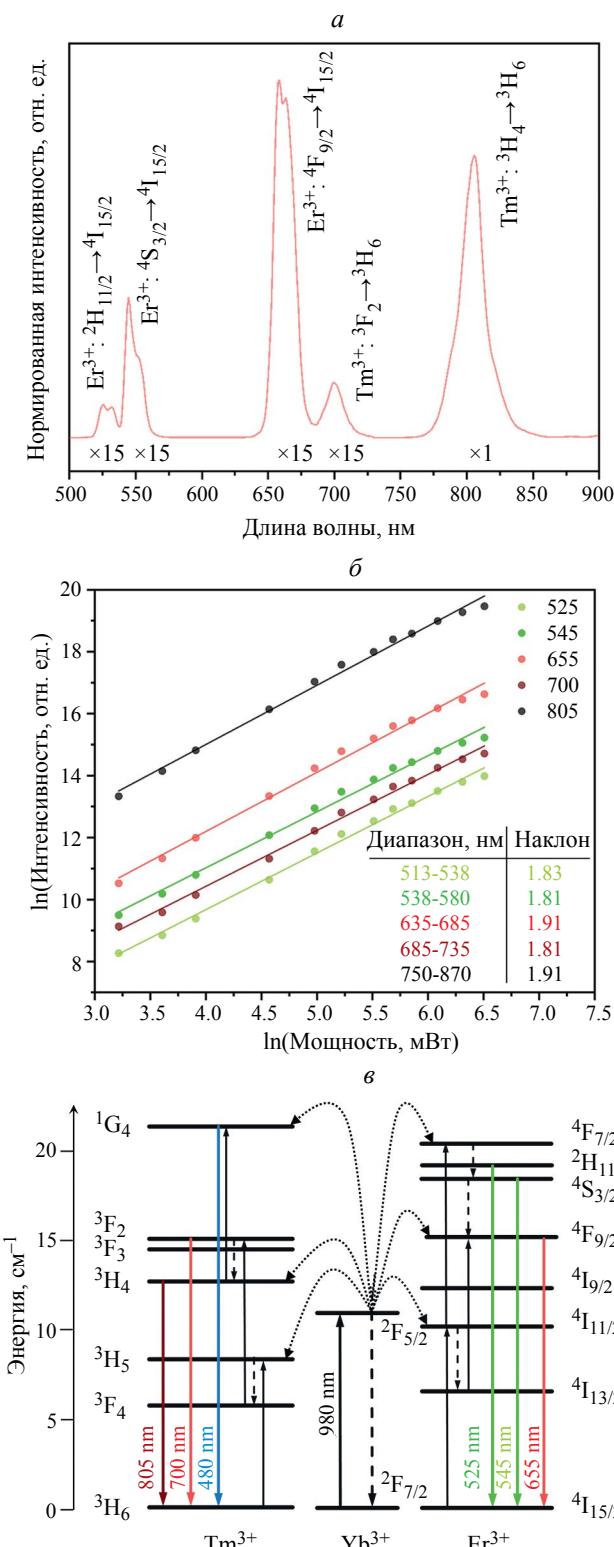
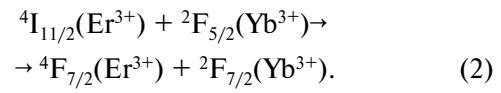


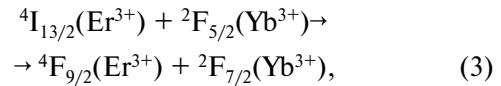
Рис. 1. СЭМ изображение микрочастиц  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  (а). Распределение микрочастиц по размерам: длина (б) и ширина (в).



**Рис. 2.** Спектр апконверсионной люминесценции микрочастиц  $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм (a). Зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения (б). Схематическая диаграмма энергетических уровней и процессы переноса в апконверсионных наночастицах  $\text{NaYF}_4$ , легированных ионами  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  (в).

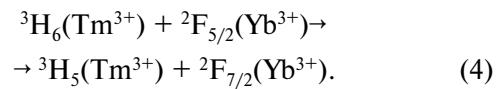


В результате безызлучательной релаксации с возбужденного состояния  $^4\text{F}_{7/2}$  оказываются заселенными уровни  $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  и  $^4\text{F}_{9/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . Их излучательная релаксация приводит к люминесценции в зеленой ( $^2\text{H}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ) и красной ( $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$ ) спектральных областях. Отметим, что уровень  $^4\text{F}_{9/2}$  ( $\text{Er}^{3+}$ ) может быть заселен иным путем:

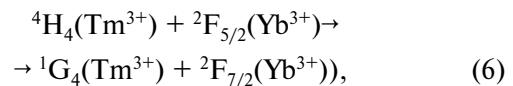
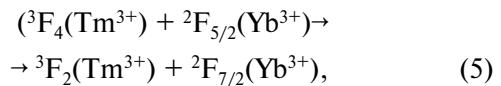


где ион  $\text{Er}^{3+}$  поглощает второй квант энергии, находясь в состоянии  $^4\text{I}_{13/2}$ , в которое он перешел из состояния  $^4\text{I}_{11/2}$  по многофононному механизму.

Далее рассмотрим процессы апконверсии в системе  $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ . Состояние  $^3\text{H}_6$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) оказывается заселенным в результате безызлучательного переноса энергии от иона  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ :



Энергетические уровни  $^3\text{F}_2$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) и  $^1\text{G}_4$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ) заселяются с последующим переносом энергии от иттербия  $\text{Yb}^{3+}$ :



Синяя полоса (которая не попала в спектральный диапазон на рис. 2a), красная и инфракрасная полосы на 480, 700 и 805 нм является результатом излучательных переходов:  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ,  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ,  $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  и  $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ , соответственно.

Для подтверждения механизма апконверсии была измерена зависимость интенсивности люминесценции микрочастиц от мощности возбуждающего излучения. Вдали от насыщения интенсивность люминесценции  $I$  нелинейно зависит от мощности накачки  $P$ :

$$I \propto P^n, \quad (7)$$

где  $n$  — среднее число поглощенных фотонов накачки в совокупном апконверсионном процессе. По наклону аппроксимирующей прямой в двойном логарифмическом масштабе  $\ln(I)$ — $\ln(P)$  на рис. 2б определены значения  $n$ , которые составили 1.83, 1.81,

1.91, 1.81 и 1.91 для линий 525, 545 655, 700 и 805 нм, соответственно. Согласно [39, 40], степень нелинейности двухфотонного апконверсионного процесса лежит в диапазоне  $1 < n \leq 2$ , что хорошо согласуется с представленными данными.

Для исследования температурной чувствительности люминесцентных свойств были измерены спектры эмиссии микрочастиц  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  в диапазоне температур 250–350 К. Данные на рис. 3 нормированы на интенсивность полосы 525 нм. Видно, что рост температуры приводит к уменьшению

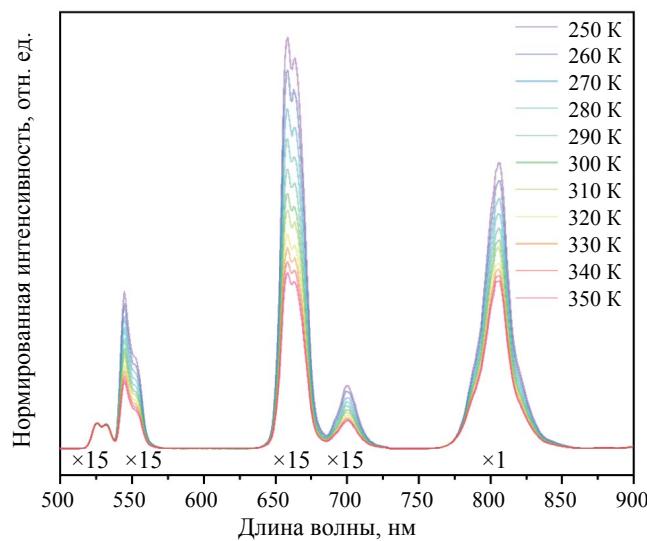


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции микрочастиц  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  при разной температуре.

нормированных интенсивностей линий 545, 655, 700 и 805 нм. Эту особенность мы связываем с обеднением населенности соответствующих уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}(\text{Er}^{3+})$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ ,  ${}^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+})$  и  ${}^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$  из-за увеличения безызлучательной релаксации.

На основе анализа измеренной температурной зависимости люминесцентных свойств микрочастиц  $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  можно сделать вывод о возможности их использовать в роли сенсоров температуры на основе ратиометрического метода для выбранных спектральных амплитуд люминесценции. Например, можно использовать температурно-связанные уровни ионов  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^2\text{H}_{11/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ), для которых отношение интегральных интенсивностей  $I_{525}$  и  $I_{545}$  полос с максимумами на 525 нм (переход  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) и 545 нм ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) будет зависеть от температуры следующим образом:

$$R_{525/545}(T) = I_{525}/I_{545} = C \cdot \exp(-\Delta E/kT), \quad (8)$$

где  $\Delta E$  — константа, по величине близкая к энергетическому зазору между уровнями  ${}^2\text{H}_{11/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура и  $C$  — коэффициент пропорциональности.

Для оценки эффективности сенсора используется параметр чувствительности  $S(T)$ , который показывает скорость изменения величины  $R$  с изменением температуры  $T$ :

$$S(T) = \frac{d}{dT} R(T). \quad (9)$$

На рис. 4 показана зависимость отношения интегральных интенсивностей  $R_{525/545}$  от температуры.

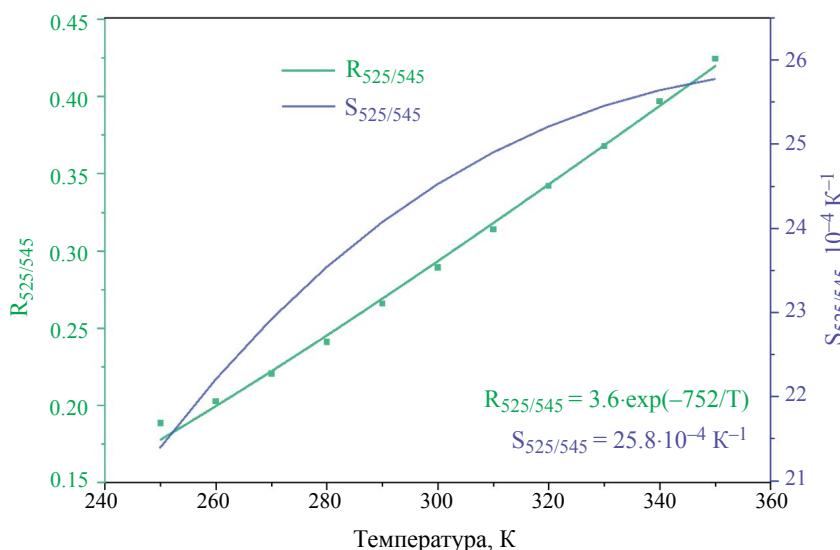


Рис. 4. Температурная зависимость  $R_{525/545}(T)$  (зеленые квадраты — экспериментальные данные, зеленая сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютной чувствительности  $S_{525/545}$  от температуры  $T$  (синяя сплошная линия).

Выражение (8) хорошо описывает температурную зависимость микрочастиц со значениями констант:

$$R_{525/545}(T) = 3.6e^{-753/T}. \quad (10)$$

Для такой зависимости максимальная чувствительность  $S_{525/545}$  составляет  $25.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при 350 К.

В биологических объектах предпочтительнее выбрать длинноволновое излучения в качестве рабочего диапазона. В область первого биологического «окна прозрачности» попадают эмиссионные полосы 655, 700 и 805 нм, соответствующие излучательным переходам с уровней  ${}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ ,  ${}^3F_2$  и  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$ . В этом случае в роли калибровочной функции удобно использовать полиномиальную функцию третьей степени [41]:

$$R(T) = \sum_{i=0}^3 B_i T^i, \quad (11)$$

где  $B_i$  — коэффициенты разложения. Температурная чувствительность для (11) будет иметь вид:

$$S(T) = \sum_{i=1}^3 i B_i T^{i-1}. \quad (12)$$

На рис. 5 показаны зависимости  $R_{805/655}(T)$  и  $R_{805/700}(T)$ , вычисленные для полос с максимумами на 805 и 655 нм, 805 и 700 нм, соответственно. Параметры аппроксимирующих кривых представлены в табл. 1. Максимальные значения чувствительностей  $S_{805/655}$  и  $S_{805/700}$  составляют  $630 \cdot 10^{-4}$  и  $3163 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  при температурах 350 и 290 К, соответственно.

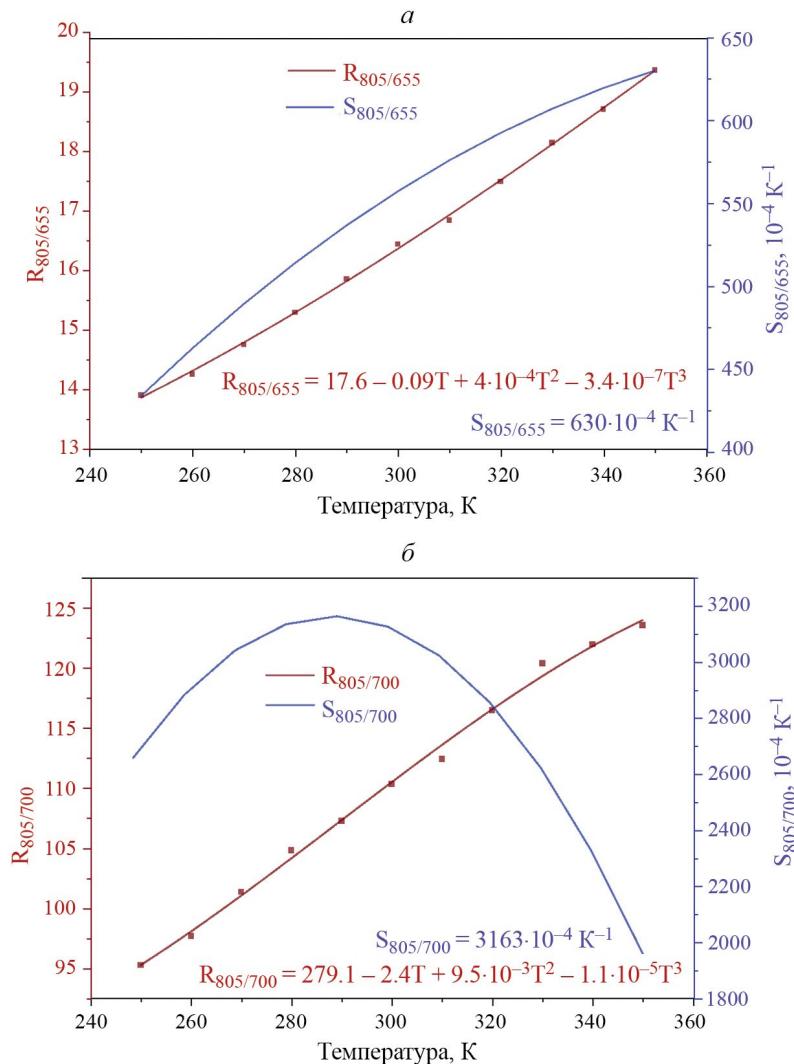


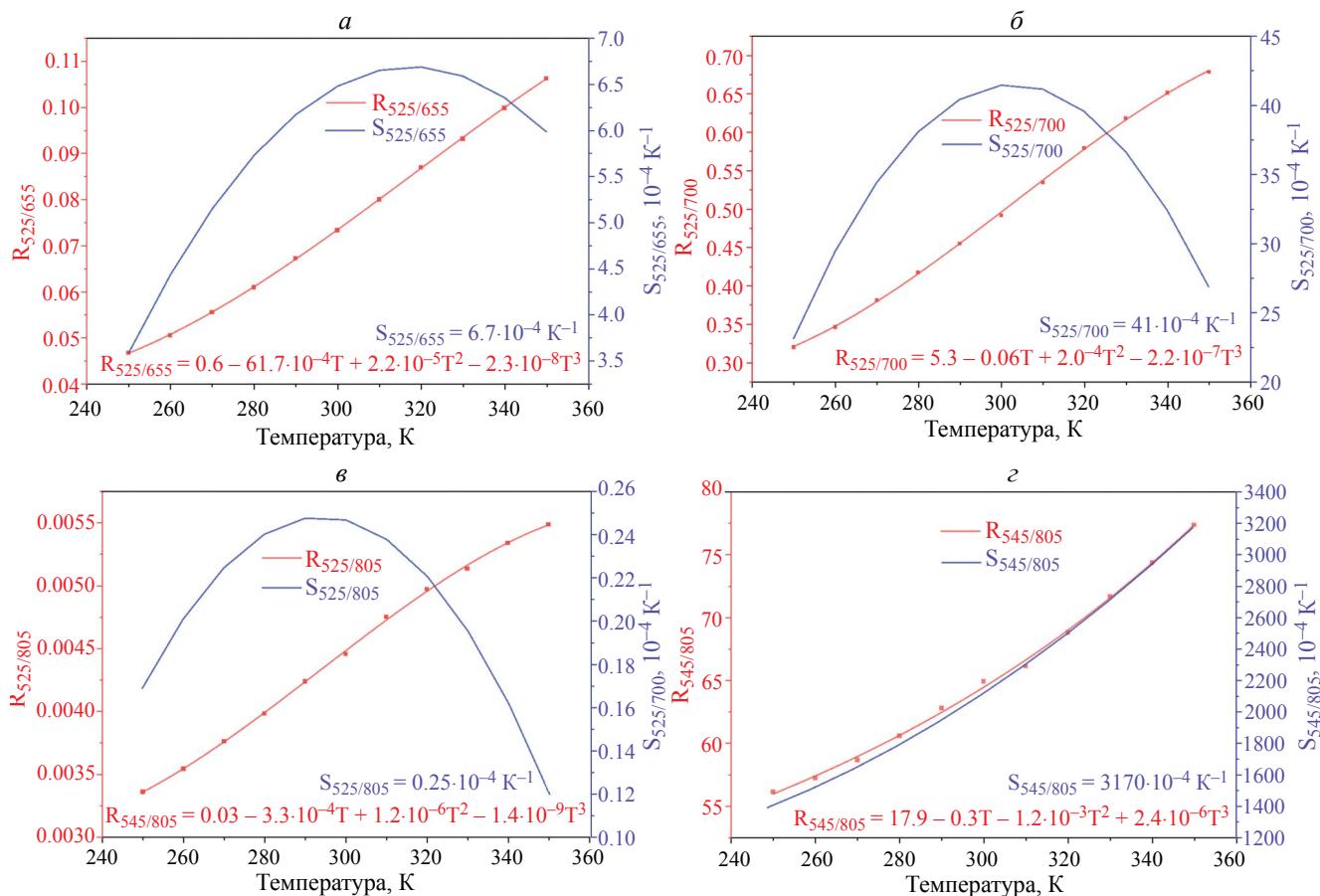
Рис. 5. Температурные зависимости  $R_{805/655}(T)$  (а) и  $R_{805/700}(T)$  (б) для излучательных переходов с уровнями  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  и  ${}^4F_{9/2}(\text{Er}^{3+})$ ,  ${}^3H_4(\text{Tm}^{3+})$  и  ${}^3F_2(\text{Tm}^{3+})$  (бордовые квадраты — экспериментальные данные, бордовая сплошная линия — аппроксимация); зависимость абсолютных чувствительностей  $S_{805/655}$  и  $S_{805/700}$  от температуры  $T$  (синие сплошные линии).

**Таблица 1.** Значения коэффициентов разложения  $B_i$  в (11) для симуляции температурных зависимостей  $R(T)$  и максимальная температурная чувствительность  $S(T)$ .

Параметр	$R_{805/655}$	$R_{805/700}$	$R_{525/655}$	$R_{525/700}$	$R_{525/805}$	$R_{545/805}$
$B_0$	17.6	279.1	0.6	0.03	5.3	17.9
$B_1$	-0.09	-2.4	$-61.7 \cdot 10^{-4}$	$-3.3 \cdot 10^{-4}$	-0.06	-0.3
$B_2$	$4 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$-1.2 \cdot 10^{-3}$
$B_3$	$-3.4 \cdot 10^{-7}$	$-1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$-1.4 \cdot 10^{-9}$	$-2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
$S, 10^{-4} K^{-1}(T, K)$	3163 (290)	630 (350)	6.7 (320)	41 (300)	0.25 (290)	3170 (350)

Следует отметить, что для калибровки температурных зависимостей можно использовать и другие сочетания интенсивностей полос из зеленой, красной и инфракрасной областей спектра люминесценции. Соответствующие результаты, полученные на основе выражений (11) и (12), показаны на рис. 6. Используемые при этом коэффициенты приведены в табл. 1. Заметим, что максимальная чувствительность  $S_{545/805} = 3163 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  достигается с использованием интенсивностей полос 545 и 805 нм при температуре 350 К.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися литературными данными в табл. 2 приведены максимальные значения абсолютных чувствительностей для измерения температуры на основе оптических переходов в первом окне прозрачности биологических тканей для ряда аналогичных апконверсионных частиц. Как можно заметить, по этому показателю представленные нами сенсоры значительно превосходят большинство аналогов, описанных в литературе, и сопоставимы с наиболее чувствительными сенсорами [49]. Данное обстоятельство



**Рис. 6.** Температурные зависимости  $R_{525/655}(T)$  (а),  $R_{525/700}(T)$  (б),  $R_{525/805}(T)$  (в) и  $R_{545/805}(T)$  (г) (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютных чувствительностей  $S_{525/655}$ ,  $S_{525/700}$ ,  $S_{525/805}$  и  $S_{545/805}$  от температуры  $T$  (синие сплошные линии).

**Таблица 2.** Сравнение максимальных значений абсолютных чувствительностей  $S(T)$  апконверсионных сенсоров для ратиометрического метода измерения температуры  $R(T)$  на основе оптических переходов в окне биологической прозрачности.

Состав	$R(T)$	Переходы	Температурный диапазон, К	$S, 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ( $T, \text{K}$ )	Ссылка
$\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{692/650}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$	297—560	18 (297)	[42]
$\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{692/800}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	297—560	10 (297)	[42]
$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ : $\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Tm}$	$R_{803/668}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}({}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8)$	294—573	130 (573)	[43]
$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ : $\text{Yb}/\text{Ho}/\text{Tm}$	$R_{693/668}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}({}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8)$	294—573	31 (573)	[43]
$\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{803/663}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$	293—448	32 (370)	[43]
$\text{NaLuF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{695/650}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$	300—600	76 (600)	[44]
$\text{Gd}_2(\text{Wo}_4)_3$ : $\text{Yb}/\text{Tm}/\text{Ho}$	$R_{700/660}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Ho}^{3+}({}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8)$	295—595	261 (600)	[45]
$\text{Na}_3\text{ZrF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{800/673}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$	313—393	1700 (313)	[46]
$\text{NaY}_2\text{F}_7$ : $\text{Yb}/\text{Tm}$	$R_{678/700}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	307—567	1001 (567)	[47]
$\text{YF}_3$ : $\text{Yb}/\text{Tm}$	$R_{940/800}$	$\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	303—345	892 (303)	[48]
$\text{YbPO}_4$ : $\text{Tm}$	$R_{700/650}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	293—573	4490 (573)	[49]
$\text{NaYb}(\text{MoO}_4)_2$ : $\text{Tm}$	$R_{689/650}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	293—573	3880 (—)	[49]
$\text{BaTiO}_3$ : $\text{Tm}$	$R_{701/654}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	293—573	2512 (—)	[49]
$\text{LaAlO}_3$ : $\text{Tm}$	$R_{700/652}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	293—573	410 (—)	[49]
$\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{Tm}$	$R_{700/652}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	293—573	665 (—)	[49]
$\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{805/655}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Er}^{3+}({}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2})$	250—350	630 (350)	Эта работа
$\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$	$R_{805/700}$	$\text{Tm}^{3+}({}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6) / \text{Tm}^{3+}({}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6)$	250—350	3163 (290)	Эта работа

подчеркивает значимость предложенных нами сенсоров и перспективность их применения в биологических приложениях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные нами микрочастицы  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  размерами  $0.21 \times 0.77 \text{ мкм}^2$  обладают апконверсионными свойствами. Установлено, что за счет эффективного переноса энергии от ионов  $\text{Yb}^{3+}$  к ионам  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  происходит конверсия двух фотонов излучения с длиной волны 980 нм в один фотон зеленой, красной или ближней инфракрасной областей оптического спектра. Широкий набор узких эмиссионных полос ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  позволяет реализовать удаленное измерение температуры на основе ратиометрического принципа. Проведенная температурная калибровка показала возможность мультимодального измерения температуры в диапазоне 250—350 К. Наибольший интерес для биологических задач представляет калибровка на основе полос 805 и 700 нм, попадающих в «окно прозрачности» биологических тканей. Важно отметить, что в этом случае абсолютная температурная чувствительность  $3163 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$  сопоставима с лучшими аналогами среди апконверсионных сенсоров.

Синтез частиц  $\text{NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  выполнен в рамках работ по гранту Российского научного фонда

№ 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Эксперименты по люминесцентной спектроскопии выполнены при поддержке Минобрнауки России в рамках Федерального проекта «Подготовка кадров и научного фундамента для электронной промышленности» государственной программы Российской Федерации «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» при реализации Программы развития «Технологии атомно-слоевого осаждения и разработки прекурсоров для микроэлектроники и фотоники» (соглашения 075-02-2024-1503 от 29.02.2024 и 075-02-2024-1499 от 29.02.2024) в ФИЦ КазНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao L., Shan X., Xu X. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 18595.
2. Ghazy A., Safdar M., Lastusaari M. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2021. V. 230. Art. No. 111234.
3. Suo H., Zhu Q., Zhang X. et al. // Mater. Today Phys. 2021. V. 21. Art. No. 100520.
4. Arai M.S., de Camargo S.S. // Nanoscale Adv. 2021. V. 3. P. 5135.
5. Zhang L., Jin D., Stenzel M.H. // Biomacromolecules. 2021. V. 22. P. 3168.

6. *Zhang Y., Zhu X., Zhang J. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 600. P. 513.
7. *Li Y., Chen G.* // *Adv. Biomed. Res.* 2022. V. 2. Art. No. 2200092.
8. *Bloembergen N.* // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. No. 3. P. 84.
9. *Auzel F.* // *J. Luminescence.* 1990. V. 45. P. 341.
10. *Dong H., Sun L.-D., Yan C.-H.* // *Nanoscale.* 2013. V. 5. P. 5703.
11. *Gao C., Zheng P., Liu Q. et al.* // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. No. 10. P. 2474.
12. *Fan J., Zhang S., Li F. et al.* // *Cellulose.* 2020. V. 27. P. 9157.
13. *Skwierczynska M., Stopikowska N., Kulpinski P. et al.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. No. 11. P. 1926.
14. *Brites C.D.S., Lima P.P., Silva N.J.O. et al.* // *Nanoscale.* 2012. V. 4. P. 4799.
15. *Suo H., Zhao X., Zhang Z. et al.* // *Laser Photon. Rev.* 2021. V. 15. No. 1. P. 2000319.
16. *Jin H., Yang M., Gui R.* // *Nanoscale.* 2023. V. 15. No. 24. P. 859.
17. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* // *Adv. Opt. Mater.* 2019. V. 7. P. 1801239.
18. *Zhou Y.* // *Opt. Letters.* 2015. V. 40. P. 4544.
19. *Li H., Yu M., Dai J. et al.* // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. No. 11. P. 1704.
20. *Runowski M., Wozny P., Martin I.R.* // *J. Mater. Chem. C.* 2021. V. 9. P. 4643.
21. *Guo J., Zhou B., Yang C. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. No. 33. Art. No. 1902898.
22. *Gao X., Song F., Ju D.* // *CrystEngComm.* 2020. V. 22. P. 7066.
23. *Zhang G., Qiang Q., Du S. et al.* // *RSC Advances.* 2018. V. 8. P. 9512.
24. *Zhang J., An S., Zhang Y. et al.* // *Spectrochim. Acta A.* 2022. V. 265. P. 120402.
25. *Ying W., He J., Fan X. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2023. V. 11. P. 8758.
26. *Wang Y., Song S., Zhang S. et al.* // *Nano Today.* 2019. V. 25. P. 38.
27. *Xu L., Li J., Lu K. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. V. 2517.
28. *Li P., Jia M., Liu G. et al.* // *ACS Appl. Bio Mater.* 2019. V. 4. No. 7. P. 1732.
29. *Bon P., Cognet L.* // *ACS Photonics.* 2022. V. 9. No. 8. P. 2538.
30. *Lahoti H.S., Jogdand S.D.* // *Cureus.* 2022. V. 14. No. 9. Art. No. 28923.
31. *Wallyn J., Anton N., Akram S. et al.* // *Pharm Res.* 2019. V. 36. No. 6. Art. No. 78.
32. *Huang J., Wang X., Shao A. et al.* // *Materials.* 2019. V. 12. P. 3711.
33. *Jin X., Leow S.W., Fang Y., Wong L.H.* // *J. Mater. Chem. A.* 2023. V. 11. P. 12992.
34. *Bastos V., Oskoei P., Andresen E. et al.* // *Sci. Reports.* 2022. V. 12. P. 3770.
35. *Liang X., Fan J., Zhao Y., Jin R.* // *J. Rare Earths.* 2021. V. 39. No 5. P. 579.
36. *Rabou F.T., Prins P.T., Villanueva-Delgado P. et al.* // *ACS Nano.* 2018. V. 12. No. 5. P. 4812.
37. *MacKenzie L. E., Alvarez-Ruiz D., Pal R.* // *Royal. Soc. Open Sci.* 2022. V. 9. Art. No. 211508.
38. *Митюшkin Е.О., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2024. Т. 87. № 12. С. 1724; *Mityushkin E.O., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2023. V. 87. No. 12. P. 1806.
39. *Nikiforov V.G.* // *Chem. Phys.* 2021. V. 551. Art. No. 111337.
40. *Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. No. 5. P. 3337.
41. *Lu H., Hao H., Gao Y. et al.* // *Microchim. Acta.* 2017. V. 184. P. 641.
42. *Li J., Wang Y., Zhang X. et al.* // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 2660.
43. *Liu S., Cui J., Jia J. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. No. 1. P. 1.
44. *Lu H., Hao H., Shi G. et al.* // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 55307.
45. *Lu H., Hao H., Gao Y. et al.* // *Microchim. Acta.* 2017. V. 184. P. 641.
46. *Xia H., Lei L., Xia J. et al.* // *J. Luminescence.* 2019. V. 209. P. 8.
47. *Chen S., Song W., Cao J. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 2020. V. 825. Art. No. 154011.
48. *Stopikowska N., Runowski M., Wozny P. et al.* // *J. Luminescence.* 2020. V. 228. Art. No. 117643.
49. *Li P., Jia M., Liu G. et al.* // *ACS Appl. Bio Mater.* 2019. V. 2. P. 1732.

## Multimodal luminescent upconversive temperature sensors $\text{NaYF}_4$ : Yb, Er, Tm for biological applications

**E. O. Mityushkin<sup>1,\*</sup>, A. G. Shmelev<sup>1</sup>, A. V. Leontyev<sup>1</sup>, L. A. Nurtdinova<sup>1</sup>,  
D. K. Zharkov<sup>1</sup>, V. G. Nikiforov<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Zavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia  
\*e-mail: mItyushckIn@yandex.ru*

$\text{NaYF}_4$ :  $\text{Yb}^{3+}$  /  $\text{Er}^{3+}$  /  $\text{TM}^{3+}$  particles were synthesized in the form of rods with dimensions of  $0.21 \times 0.77 \mu\text{m}^2$ . They exhibit upconversion luminescence in the visible and near-infrared spectral ranges when irradiated at a wavelength of 980 nm. The possibility of their use as multimodal luminescent sensors with temperatures in the range of 250–350 K is shown based on the appearance of spectral bands at wavelengths of 525, 545, 655, 700 and 805 nm by the ratiometric method, which is of particular interest for biological applications.

**Keywords:** microparticle, upconversion, luminescent probe, temperature sensors, ratiometric method, bioimaging.