

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^{1, *}, А. Г. Шмелев¹, А. В. Леонтьев¹, Л. А. Нуртдинова¹,
Д. К. Жарков¹, В. Г. Никифоров¹

¹Казанский 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 0.21×0.77 мкм², 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, средств 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 люминесценции 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 Er^{3+} [22–25]. Диаграмма энергетических уровней показывает наличие у иона 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 см^{-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 Er^{3+} (655 нм) и 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 Er^{3+} и Tm^{3+} [28].

Отметим еще один важнейший метод исследований, терапии и диагностики в биологии и медицине — визуализацию. Зонды, внедренные в биопрепарат, 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 мультимодальное 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 Yb^{3+} выступают в качестве сенсibilизаторов лазерного излучения на длине волны 980 нм, а ионы Er^{3+} и Tm^{3+} являются излучающими центрами. Гексагональная фаза кристалла NaYF_4 выбрана в качестве матрицы для создания апконверсионных микрочастиц благодаря ее химической и термической стабильности, а также низкой энергии фононов решетки ($\approx 350 \text{ см}^{-1}$) [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 NaYF_4 , легированных ионами Yb^{3+} , Er^{3+} и 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 мультимодальное измерение температуры в биологических тканях. Кроме того, благодаря интенсивной эмиссии ионов 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 NaOH было растворено в 2 мл деионизированной 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, Re — РЗМ). Отдельно был приготовлен 1.0 М водный раствор 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 выдержана 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 характеристики

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.

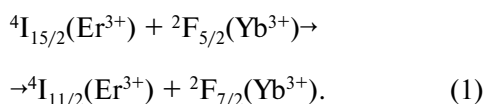
Спектры апконверсионной люминесценции были получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-С с непрерывным возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией на ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Исследование температурной чувствительности люминесцентных 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. 2а 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 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 525 \text{ нм})$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 545 \text{ нм})$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}(\text{Er}^{3+}: 655 \text{ нм})$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}: 700 \text{ нм})$ и $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6(\text{Tm}^{3+}: 805 \text{ нм})$, 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. 2в. 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 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 Yb^{3+} приводит к заселению энергетического уровня $^4\text{F}_{7/2}(\text{Er}^{3+})$:

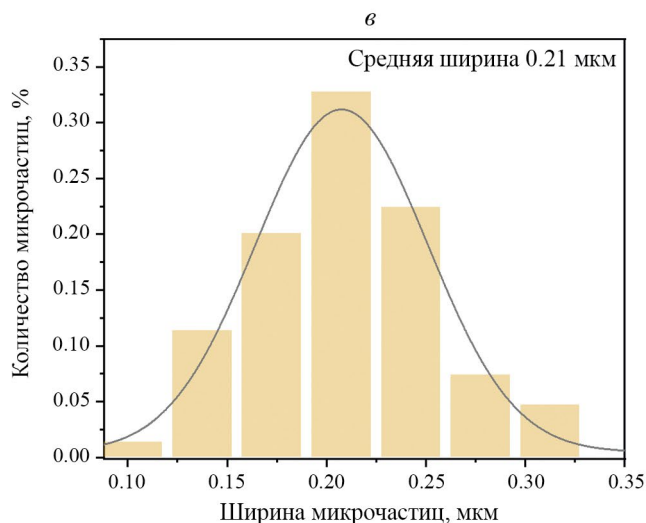
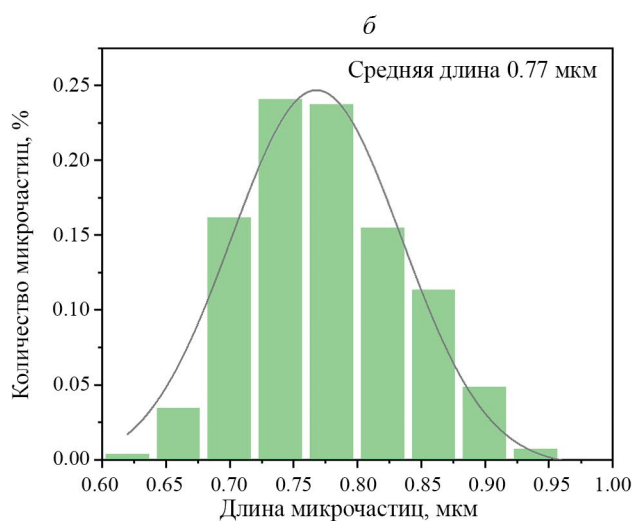
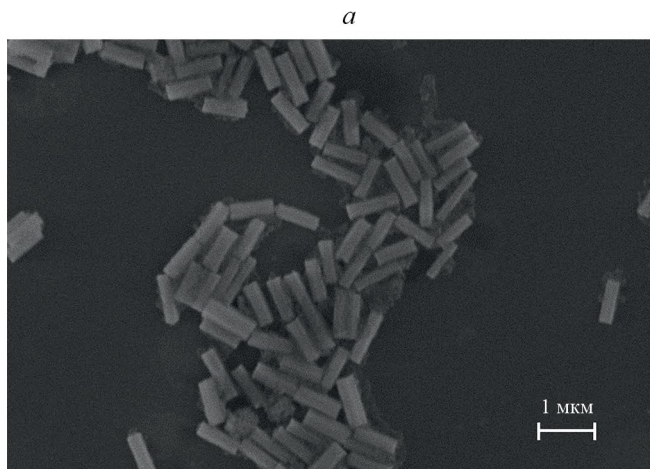


Рис. 1. СЭМ изображение микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (а). Распределение микрочастиц по размерам: длина (б) и ширина (е).

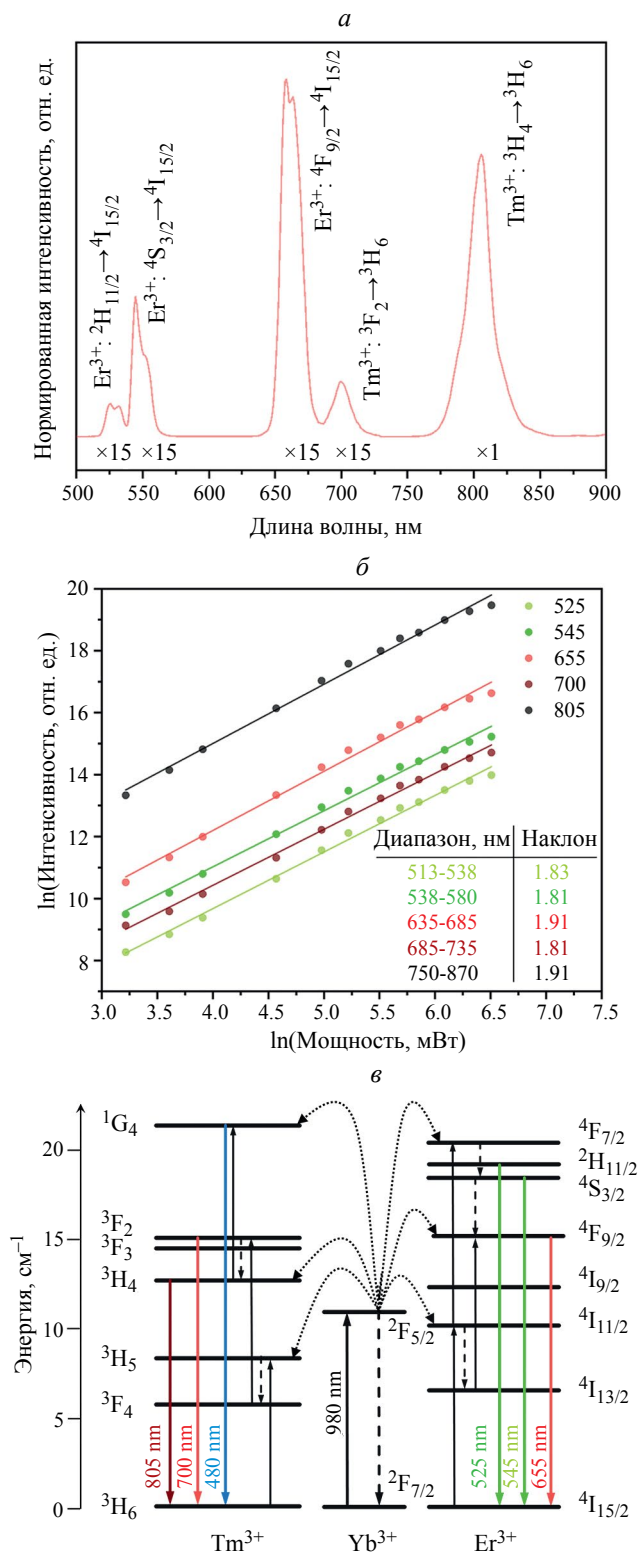
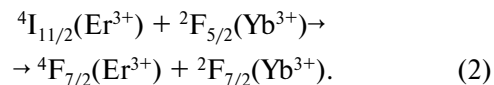
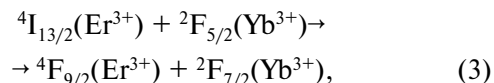


Рис. 2. Спектр апконверсионной люминесценции микрочастиц NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм (а). Зависимость интенсивности люминесценции от мощности возбуждающего излучения (б). Схематическая диаграмма энергетических уровней и процессы переноса в апконверсионных наночастицах NaYF₄, легированных ионами Yb³⁺, Er³⁺ и Tm³⁺ (в).

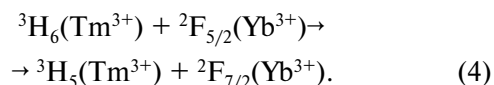


В результате безызлучательной релаксации с возбужденного состояния ⁴F_{7/2} оказываются заселенными уровни ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} и ⁴F_{9/2} иона Er³⁺. Их излучательная релаксация приводит к люминесценции в зеленой (²H_{11/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) и красной (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) спектральных областях. Отметим, что уровень ⁴F_{9/2}(Er³⁺) может быть заселен и иным путем:

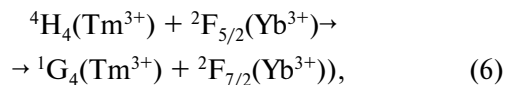
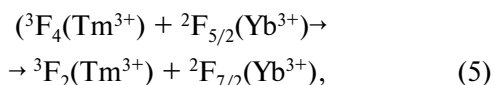


где ион Er³⁺ поглощает второй квант энергии, находясь в состоянии ⁴I_{13/2}, в которое он перешел из состояния ⁴I_{11/2} по многофононному механизму.

Далее рассмотрим процессы апконверсии в системе Yb³⁺-Tm³⁺. Состояние ³H₆ (Tm³⁺) оказывается заселенным в результате безызлучательного переноса энергии от иона Yb³⁺ → Tm³⁺:



Энергетические уровни ³F₂ (Tm³⁺) и ¹G₄ (Tm³⁺) заселяются с последующим переносом энергии от итербия Yb³⁺:



Синяя полоса (которая не попала в спектральный диапазон на рис. 2а), красная и инфракрасная полосы на 480, 700 и 805 нм является результатом излучательных переходов: ¹G₄ → ³H₆, ¹G₄ → ³F₄, ³F₂ → ³H₆ и ³H₄ → ³H₆, 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

нормированных интенсивностей линий 545, 655, 700 и 805 нм. Эту особенность мы связываем с обеднением населенностей 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 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 ΔE — 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.

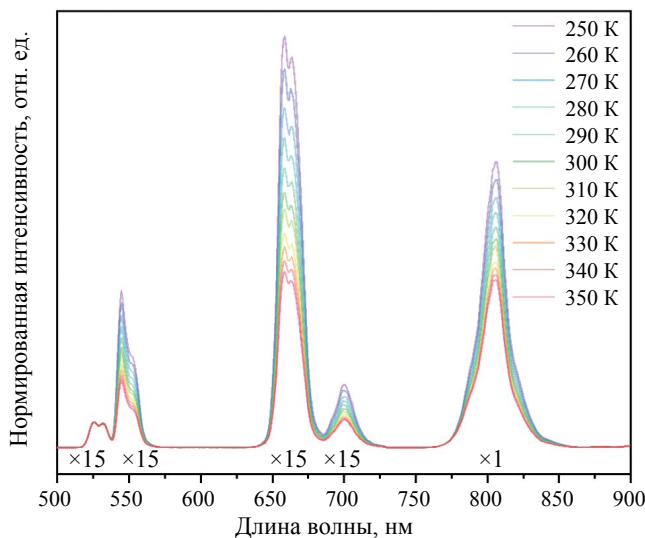


Рис. 3. Спектры апконверсионной люминесценции микрочастиц $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ при разной температуре.

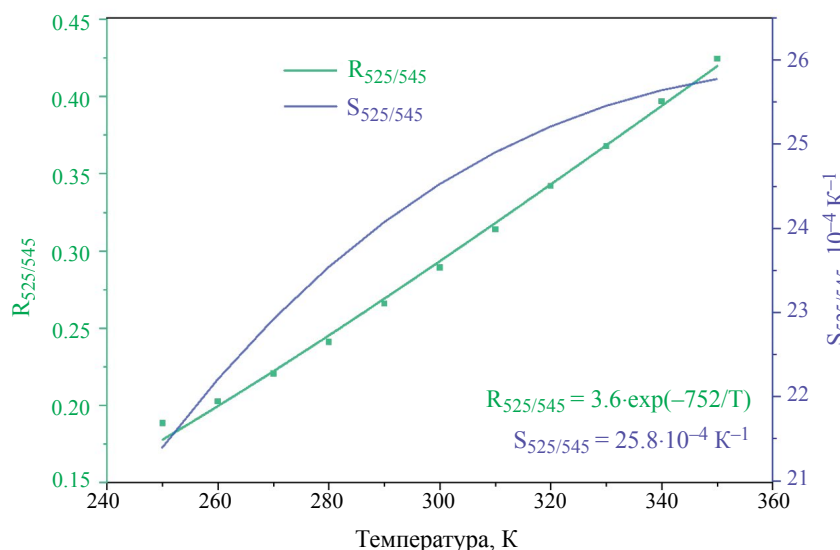


Рис. 4. Температурная зависимость $R_{525/545}(T)$ (зеленые квадраты — экспериментальные данные, зеленая сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютной чувствительности $S_{525/545}$ от температуры T (синяя сплошная линия).

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 $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, $^3\text{F}_2$ и $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$. 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.

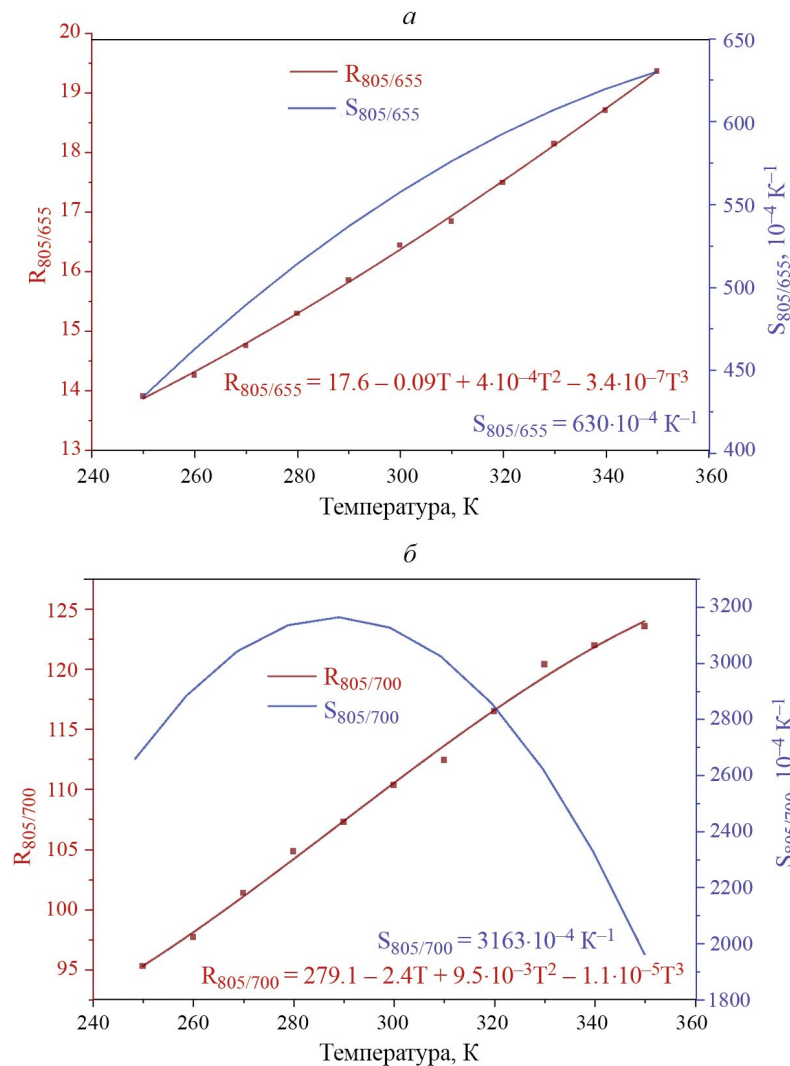


Рис. 5. Температурные зависимости $R_{805/655}(T)$ (а) и $R_{805/700}(T)$ (б) для излучательных переходов с уровней $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ и $^4\text{F}_{9/2}(\text{Er}^{3+})$, $^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$ и $^3\text{F}_2(\text{Tm}^{3+})$ (бордовые квадраты — экспериментальные данные, бордовая 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	$-3.4 \cdot 10^{-7}$	$-1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$-1.4 \cdot 10^{-9}$	$-2.2 \cdot 10^{-7}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$
$S, 10^{-4} \text{K}^{-1}(T, \text{K})$	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 $S_{545/805} = 3163 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 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

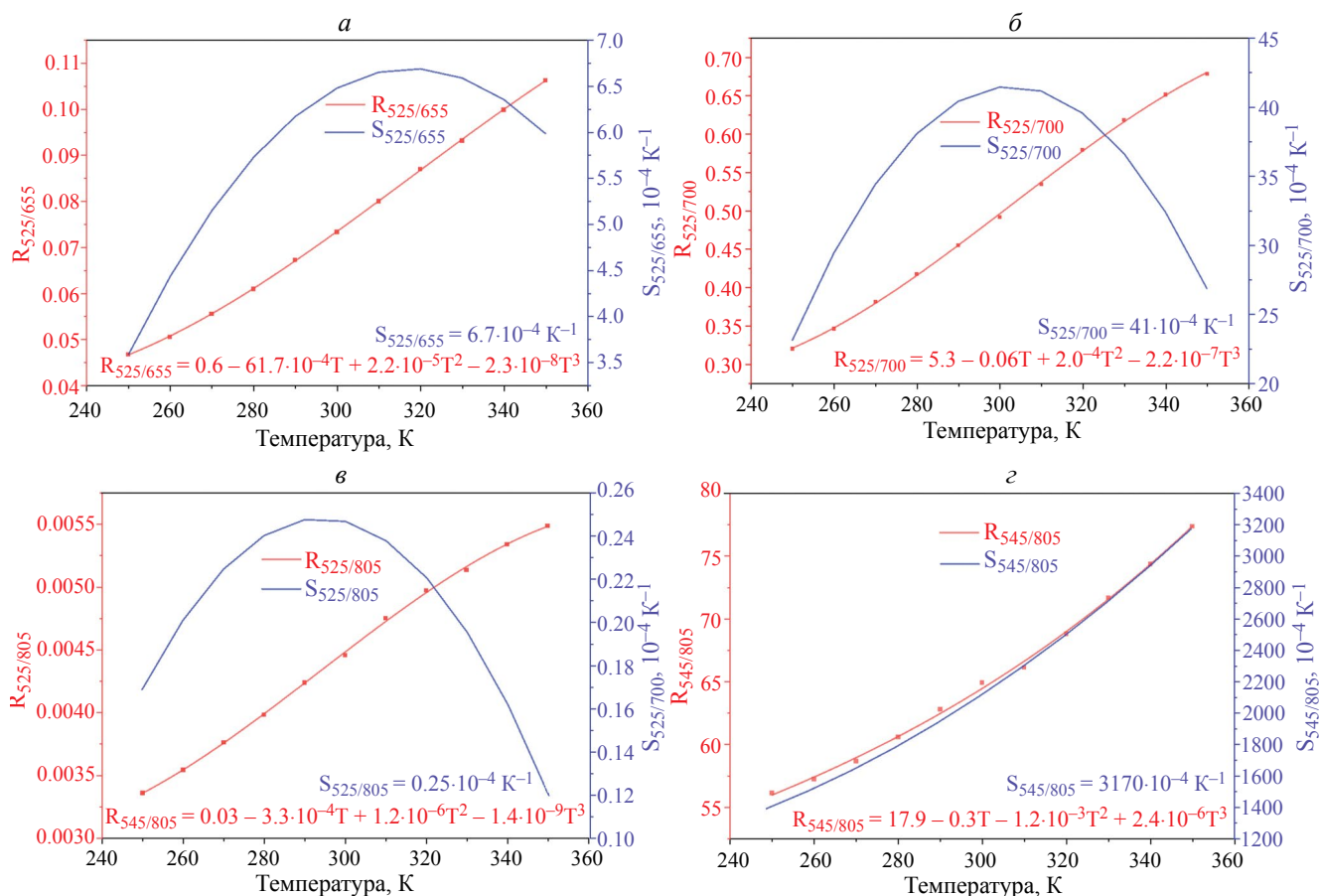


Рис. 6. Температурные зависимости $R_{525/655}(T)$ (а), $R_{525/700}(T)$ (б), $R_{525/805}(T)$ (в) и $R_{545/805}(T)$ (г) (красные квадраты — экспериментальные данные, красная сплошная линия — калибровочная кривая); зависимость абсолютных чувствительностей $S_{525/655}$, $S_{525/700}$, $S_{525/805}$ 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}K^{-1} (T , К)	Ссылка
NaYF ₄ : Yb/Er/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]
NaYF ₄ : Yb/Er/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]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Ho/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]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Ho/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]
Ba ₃ Y ₄ O ₉ : Yb/Er/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]
NaLuF ₄ : Yb/Er/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]
Gd ₂ (Wo ₄) ₃ : Yb/Tm/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]
Na ₃ ZrF ₄ : Yb/Er/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]
NaY ₂ F ₇ : Yb/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]
YF ₃ : Yb/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]
YbPO ₄ : 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]
NaYb(MoO ₄) ₂ :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]
BaTiO ₃ :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]
LaAlO ₃ :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]
Y ₂ O ₃ :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]
NaYF ₄ : Yb/Er/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
NaYF ₄ : Yb/Er/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 NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ размерами 0.21×0.77 мкм² обладают апконверсионными свойствами. Установлено, что за счет эффективного переноса энергии от ионов Yb³⁺ к ионам Er³⁺ и Tm³⁺ 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 Er³⁺ и Tm³⁺ 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 3163·10⁻⁴К⁻¹ сопоставима с лучшими аналогами среди апконверсионных сенсоров.

Синтез частиц NaYF₄: Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ 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. Rabouw 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. Митюшкин 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 $\text{NaYF}_4\text{: Yb, Er, Tm}$ for biological applications

E. O. Mityushkin^{1, *}, A. G. Shmelev¹, A. V. Leontyev¹, L. A. Nurtdinova¹,
D. K. Zharkov¹, V. G. Nikiforov¹

¹*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.