

УДК 620.3:[577.35+538.958+53.05+53.096]

## ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОТ ФОРМЫ АПКОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$

© 2023 г. Д. К. Жарков<sup>1,\*</sup>, О. Е. Митюшкин<sup>1</sup>, А. В. Леонтьев<sup>1</sup>, Л. А. Нуртдинова<sup>1</sup>, А. Г. Шмелев<sup>1</sup>,  
Н. М. Лядов<sup>1</sup>, А. В. Пашкевич<sup>2</sup>, А. П. Сайко<sup>3</sup>, О. Х. Хасанов<sup>3</sup>, В. Г. Никифоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Федеральный исследовательский центр “Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Государственное научно-производственное объединение

“Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, Минск, Беларусь

\*E-mail: dzharkov@list.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Путем вариации параметров синтеза были получены люминофоры  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ , обладающие ярко выраженными апконверсионными свойствами при возбуждении на длине волны 980 нм. На основе данных люминесцентной спектроскопии установлено, что в диапазоне 240–350 К частицы демонстрируют температурную чувствительность, которая, в частности, позволяет реализовать измерение температуры ратиометрическим методом.

DOI: 10.31857/S036767652370299X, EDN: QTMLFQ

### ВВЕДЕНИЕ

Метод гидротермального синтеза при использовании его для создания фторидных наночастиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  различной морфологии [1, 2] неизбежно оказывает влияние на фотофизические свойства апконверсионной системы  $\text{Yb}-\text{Er}$ , допированной в них [3, 4]. Как известно, кристаллическая структура  $\text{NaYF}_4$  является подходящей матрицей для данных ионов, благодаря очень низкой энергии высокочастотных фононов  $\sim 350 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к низкой эффективности безызлучательной релаксации. Яркая апконверсионная люминесценция частиц  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$  в видимом диапазоне возникает при поглощении ближнего ИК-излучения, которое попадает в так называемое окно прозрачности биологических тканей [5–10]. Такая ИК-накачка способна проникать глубоко в ткани, не вызывая перегрева, фотодеструкции и автофлуоресценции, которые обычно сопровождают поглощение тканями видимого и ультрафиолетового излучения [11, 12], что и обуславливает интерес к таким частицам как к потенциальным люминесцентным зондам/сенсорам/биологическим агентам. При этом параметры апконверсионной люминесценции оказываются крайне чувствительными к особенностям синтеза, типу, морфологии и размеру частиц. В частности, это представляет проблему калибровки для их практического применения в качестве температурных сенсоров.

В данной работе мы сфокусировались на изучении температурной зависимости люминесценции двух типов частиц, синтезированных гидротермальным методом. С этой целью в процессе синтеза проводилась вариация двух параметров: молярные соотношения исходных реагентов и продолжительность реакции. В результате получились частицы с комковатой формой (первый тип) и в виде длинных стержней (второй тип) размерами порядка 1 мкм. Исследования методами люминесцентной спектроскопии выявили существенные различия их фотофизических свойств. Мы проводим сравнительный анализ механизмов апконверсионной люминесценции, обсуждаем связь между спектральными особенностями люминесценции, возможными типами безызлучательной релаксации и морфологией частиц. Регистрируем спектры люминесценции при различной температуре, рассматриваем различные варианты калибровки и оцениваем параметры температурных зависимостей и интенсивности возбуждающего излучения для создания в итоге температурных наносенсоров.

### СИНТЕЗ

Гидротермальный метод позволяет контролировать морфологию частиц от пластинчатой и аморфной до стержней в диапазоне размеров от 10 нм до 5 мкм путем варьирования температуры,

**Таблица 1.** Параметры гидротермального синтеза

	Молярное отношение F/Re	Температура синтеза, °С	Продолжительность синтеза, ч	Морфология, размер
НЧ-1	5/1	190	12	Аморфная структура, 1 мкм
НЧ-2	8/1	190	24	Стержневая форма, 50 нм × 1 мкм

длительности синтеза, кислотности среды и соотношения реагентов [13]. В качестве стабилизирующего агента была выбрана олеиновая кислота. Ее роль состоит в контроле направления роста кристалла путем адсорбции на различных гранях с разной эффективностью.

Для формирования комплексов металл - олеиновая кислота к 2 мл водного раствора, содержащего 1.2 г NaOH, по каплям добавлялись 8 мл этанола и 20 мл олеиновой кислоты с образованием однородной смеси. После 20 минут интенсивного перемешивания в раствор добавлялись следующие компоненты: 0.8 ммоль  $Y(NO_3)_3$ , 0.18 ммоль  $Yb(NO_3)_3$  и 0.02 ммоль  $Er(NO_3)_3$  (общее количество  $Re(NO_3)_3$  1 ммоль). После растворения солей редкоземельных металлов были приготовлены две реакционные смеси путем добавления 8 мл водного раствора NaF с разными концентрациями (см. табл. 1). Согласно [1], концентрация 0.625 М способствует формированию наночастиц  $NaYF_4:Yb,Er$  в виде аморфной комковатой формы (НЧ-1), а концентрация 1.0 М – в виде стержней (НЧ-2). Получившиеся растворы перемешивались в течение 30 мин с образованием белой пенистой смеси. Затем смеси помещались в 100 мл автоклав из нержавеющей стали с тefлоновым покрытием и выдерживались при температуре 190°C в течение 12 (тип 1) и 24 (тип 2) часов. После реакции система охлаждалась до комнатной температуры. Смесь разделялась центрифугированием и несколько раз промывалась этанолом и деионизированной водой для удаления олеиновой кислоты и других остатков. Полученные таким образом частицы сушились на воздухе при температуре 60°C в течение 12 ч, а затем помещались в неполярный растворитель (циклогексан) с целью предотвращения их агрегации. Для получения хорошо диспергированной суспензии частиц в циклогексане раствор подвергался ультразвуковой обработке.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Морфология поверхности синтезированных частиц исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 50 XVP (Carl Zeiss) с системой зондового микроанализа "INCA Energy-350". Диспергированные в цикло-

гексане наночастицы помещались на подложку из высоколегированного проводящего кремния, высушивались, затем изучались в камере микроскопа.

Спектры апконверсионной люминесценции получены с использованием модульного спектрофлуориметра HORIBA FL-QM-8075-22-C с возбуждением диодным лазером на длине волны 980 нм и регистрацией с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультислелочным катодом. Исследование влияния мощности возбуждающего излучения на интенсивность и форму спектра люминесценции проводилось в оптическом криостате ST-100 (Janise) при стабилизированной температуре частиц 300 К. Изучение температурной чувствительности люминесцентных характеристик НЧ проводилось в диапазоне температур 240–350 К при мощности возбуждающего излучения 163 и 230 мВт для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Два образца с НЧ-1 и НЧ-2 были приготовлены следующим образом: суспензии НЧ по одной капле наносились на две пластины покровного стекла, и после того, как циклогексан испарялся, пластины склеивались и помещались в камеру криостата спектрофлуориметра.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

На рис. 1 приведены изображения СЭМ, которые хорошо отражают различие структур НЧ-1 и НЧ-2. Видно, что НЧ-1 со средним размером 1 мкм имеют комкообразную форму; НЧ-2 являются ярко выраженными стержнями шириной 100–140 нм и длиной 1–1.6 мкм и отличаются монодисперсностью.

Исследование люминесцентного отклика обоих типов частиц при лазерном возбуждении на длине волны 980 нм показывает апконверсионный характер эмиссии ионов  $Er^{3+}$ , схема которой представлена на рис. 2. Апконверсия возникает при взаимодействии двух близкорасположенных редкоземельных ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ . Эффективный перенос энергии между резонансными уровнями  $^2F_{5/2}$  иона иттербия  $Yb^{3+}$  и  $^4I_{11/2}$  иона эрбия  $Er^{3+}$  позволяют накачивать ион  $Er^{3+}$  ион путем лазерного возбуждения иона  $Yb^{3+}$ , у которого сечение поглощения на порядок больше, чем у иона эрбия  $Er^{3+}$ . Таким образом, первым квантом сначала за-

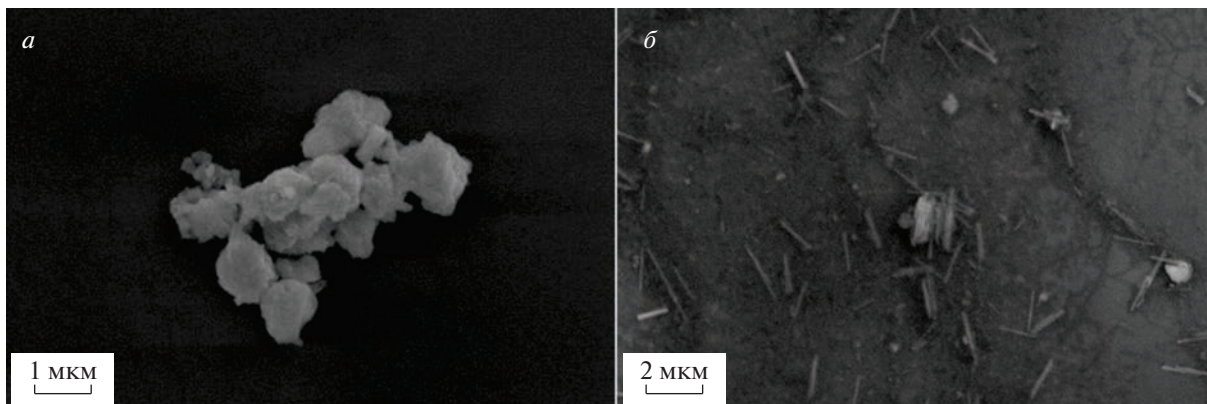


Рис. 1. Изображения СЭМ НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б).

селяется уровень  $^4I_{11/2}$  иона эрбия  $Er^{3+}$ , а затем вторым квантом заселяется вышележащий уровень  $^2F_{7/2}$ . Далее возможны два канала релаксации: эмиссия с излучением света и многофононные безызлучательные переходы.

Описанная апконверсионная люминесценция наблюдалась при возбуждении обоих типов частиц ближним инфракрасным излучением на длине волны 980 нм. Спектры люминесценции на рис. 3а и 3б относятся к эмиссии ионов эрбия  $Er^{3+}$ : согласно диаграмме энергетических уровней на рис. 2, полосы в областях 525, 550, 660 и 820 нм соответствуют излучательным переходам  $^2H_{11/2}-^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ , и  $^4I_{9/2}-^4I_{15/2}$ .

Для определения степени нагрева частиц под действием лазерного возбуждения на 980 нм, а также степени нелинейности апконверсионных процессов были измерены зависимости спектра люминесценции ионов  $Er^{3+}$  от мощности излучения при комнатной температуре. Экспериментальные данные на рис. 3в и 3г, нормированные на максимум полосы 542 нм, показывают, что форма и отношение интенсивностей излучательных переходов с температурно-связанных уровней  $^2H_{11/2}$  (522 нм) и  $^4S_{3/2}$  (542 нм) не зависят от изменения мощности возбуждающего излучения в диапазонах 23–273 и 88–536 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ 2 соответственно. Данный факт свидетельствует о том, что увеличение мощности лазерного излучения на порядок не приводит к изменению средней локальной температуры частиц. Другими словами, можно констатировать отсутствие лазерно-индуцированного нагрева образцов НЧ-1 и НЧ-2.

Для определения нелинейности апконверсионных процессов были рассчитаны интегральные интенсивности для четырех полос люминесценции в областях 510–535, 535–575, 625–700 и 770–870 нм. На рис. 4 представлены зависимости вычисленных интегральных интенсивностей

от величины возбуждающего излучения. Зависимости нелинейных процессов вида  $I(P) = GP^n$ , где  $I$  – интенсивность апконверсионной люминесценции,  $P$  – мощность лазерного возбуждения,  $G$  – коэффициент пропорциональности и  $n$  – степень нелинейности, удобно линеаризовать в двойном логарифмическом масштабе:

$$\ln(I) = n\ln(P) + \ln(G), \quad (1)$$

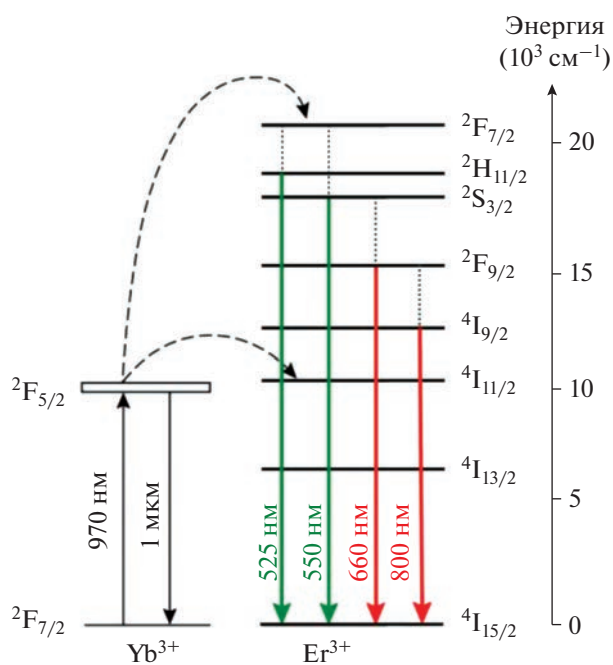
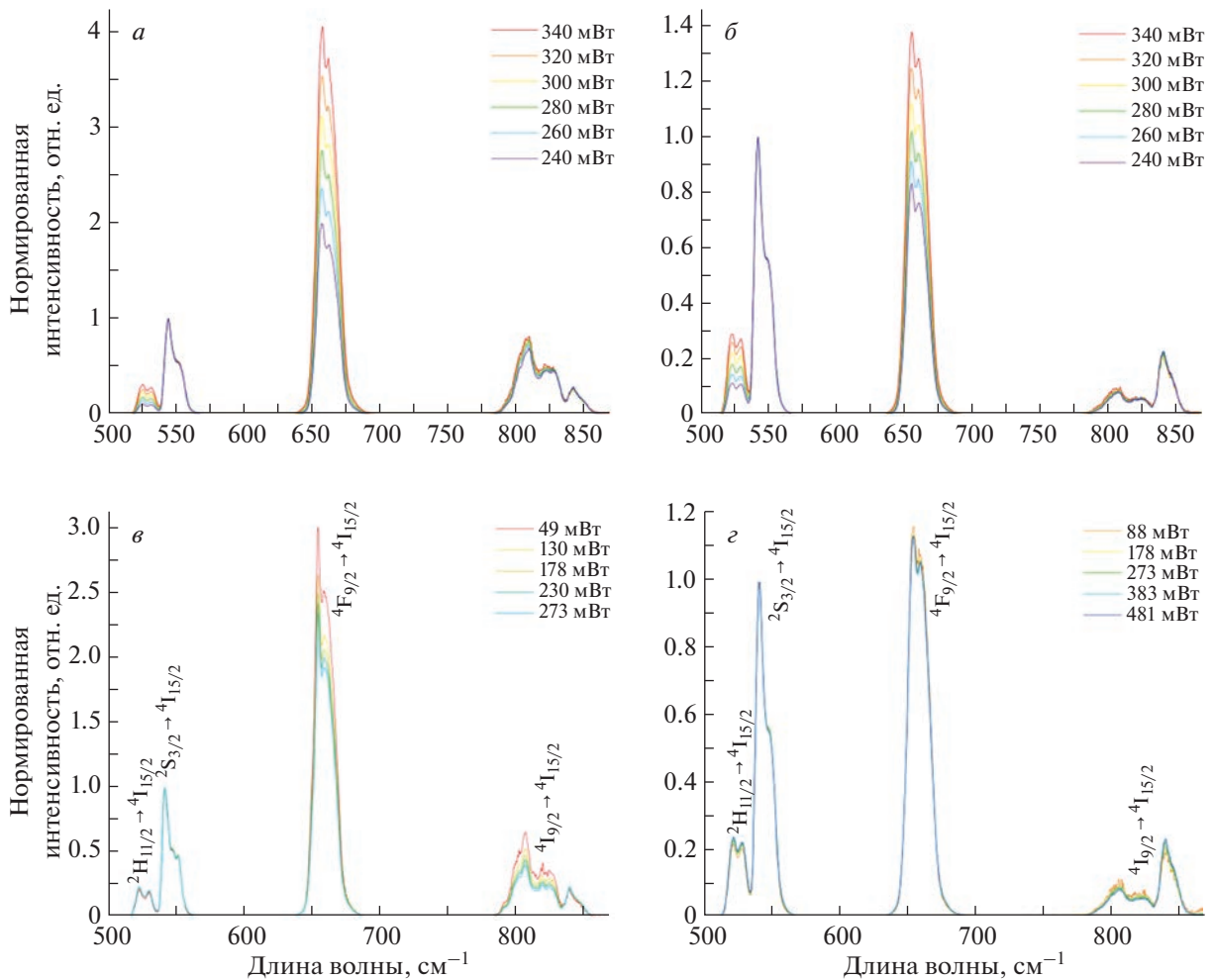


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней и процессы переноса энергии в апконверсионных частицах. Сплошные стрелки показывают излучательные переходы, пунктирные стрелки и линии – перенос энергии и безызлучательные переходы. Спектры апконверсионной люминесценции НЧ-1 (б) и НЧ-2 (в) при различной температуре, нормированные на максимум полосы 542 нм. Мощность лазерного возбуждения на длине волны 980 нм составила 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2, соответственно.



**Рис. 3.** Спектры апконверсионной люминесценции НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б) при различной температуре, нормированные на максимум полосы 542 нм. Мощность лазерного возбуждения на длине волны 980 нм составила 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2, соответственно. Нормированные спектры апконверсионной люминесценции при различной интенсивности возбуждающего излучения: НЧ-1 (в), НЧ-2 (г). Эксперименты выполнены при температуре 300 К.

где наклон прямой отражает количество фотонов, необходимых для возбуждения апконверсионной люминесценции. Представленные на рис. 4 экспериментальные данные и соответствующие им зависимости (1) ясно показывают нелинейный характер ( $n > 1$ ) всех эмиссионных полос иона  $\text{Er}^{3+}$ , возбуждаемых лазером на длине волны 980 нм.

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭМИССИИ ИОНОВ $\text{Er}^{3+}$

#### Температурная чувствительность переходов ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$

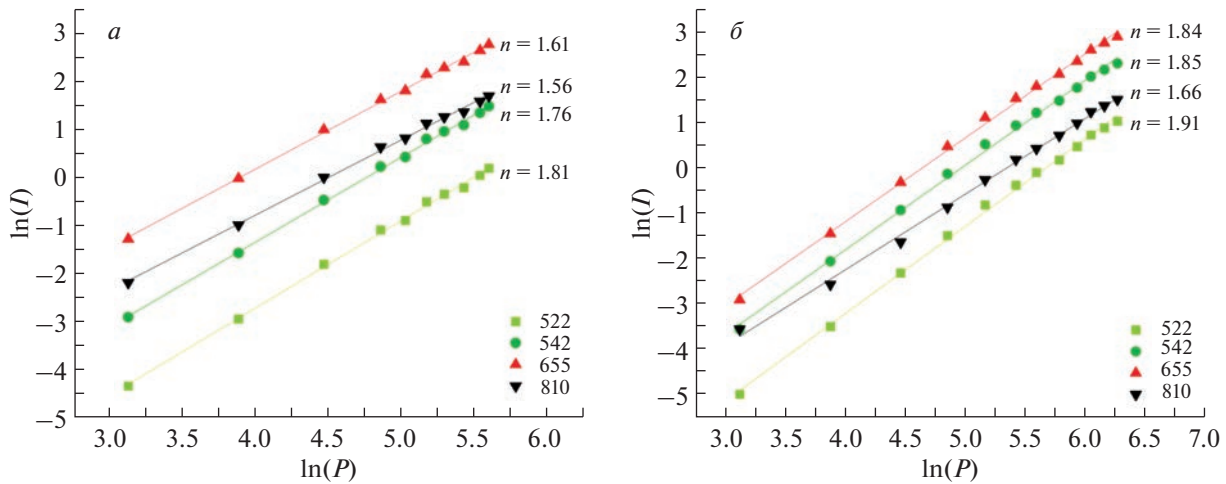
На рис. 3 представлены спектры апконверсионной люминесценции наночастиц при различной температуре и фиксированной интенсивности возбуждающего излучения: 163 и 230 мВт для образцов НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Для удоб-

ства сравнения перераспределения интенсивностей линий спектры нормированы на максимум полосы 542 нм. Рассмотрим отношение интегральных интенсивностей полос на 522 и 542 нм:

$$R_{\text{HS}} = \frac{\int_{510 \text{ nm}}^{535 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{535 \text{ nm}}^{575 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

где  $I(\lambda)$  – спектральная интенсивность апконверсионной люминесценции.

На рис. 5а и 5б видно, что значение  $R_{\text{HS}}$  уменьшается с ростом обратной температуры для обоих типов наночастиц. Пренебрегая вкладами других процессов, аппроксимирующую функцию  $R_{\text{HS}}$  зависимости населенности двух близкорасположенных уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2}$  от температуры можно сделать на основе распределения Больцмана, считая процесс термической активации доминирующим в распределении населенности



**Рис. 4.** Зависимости интегральной интенсивности спектральных полос эмиссии (с максимумами на 522, 542, 655 и 820 нм) ионов  $\text{Er}^{3+}$   $I$  от интенсивности лазерного возбуждения  $P$  на длине волны 980 нм для НЧ-1 (а) и НЧ-2 (б). Треугольные, круглые и квадратные символы – экспериментальные данные; сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных на основе выражения (1).

этих уровней [14, 15]. Поскольку интенсивности излучательных переходов  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (522 нм) и  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  (542 нм) пропорциональны населенностям уровней  ${}^2\text{H}_{11/2}$  и  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , функцию  $R_{\text{HS}}$  удобно представить в виде:

$$R_{\text{HS}}(1/T) = A \exp(-\Delta E/kT), \quad (3)$$

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  $A$  – коэффициент пропорциональности.

На рис. 5а и 5б, где показаны линеаризованные зависимости величин  $\ln(R_{\text{HS}})$  от обратной температуры  $1/T$  в диапазоне 240–350 К для обоих типов частиц, хорошо видно, что функция (2) успешно моделирует температурную зависимость частиц обоих типов. В частности, интересно отметить, что приведенные зависимости можно использовать для измерения температуры на основе ратиометрического подхода [16–18] путем калибровки соотношения интенсивностей двух полос люминесценции в зеленой области спектра  $R_{\text{HS}}$ .

Для температурных сенсоров важной характеристикой является температурная чувствительность  $S = dR/dT$ , которая в соответствии с уравнением (2) имеет вид:

$$S_{\text{HS}}(T) = \frac{d}{dT} R_{\text{HS}} \left( \frac{1}{T} \right). \quad (4)$$

График зависимости  $S_{\text{HS}}(T)$  также показан на рис. 5а и 5б. Температурная чувствительность двух типов частиц в диапазоне 240–350 К изменяется на 27 и 20% для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Если ограничиться биологически значимым диа-

пазоном 270–310 К, чувствительность изменяется на 11 и 8% для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно. Точность измерения температуры на основе представленных экспериментальных данных оказалась низкой и составила 0.9 и 2.3 К для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно (см. также табл. 2). Отметим, что данные параметры не являются показательными, поскольку относятся к характеристикам экспериментальной установки, а не к свойствам исследуемых частиц. Отметим, что даже в использованных нами экспериментальных условиях точность можно легко повысить на порядок путем регистрации только в спектральной области зеленых полос люминесценции с увеличением времени накопления.

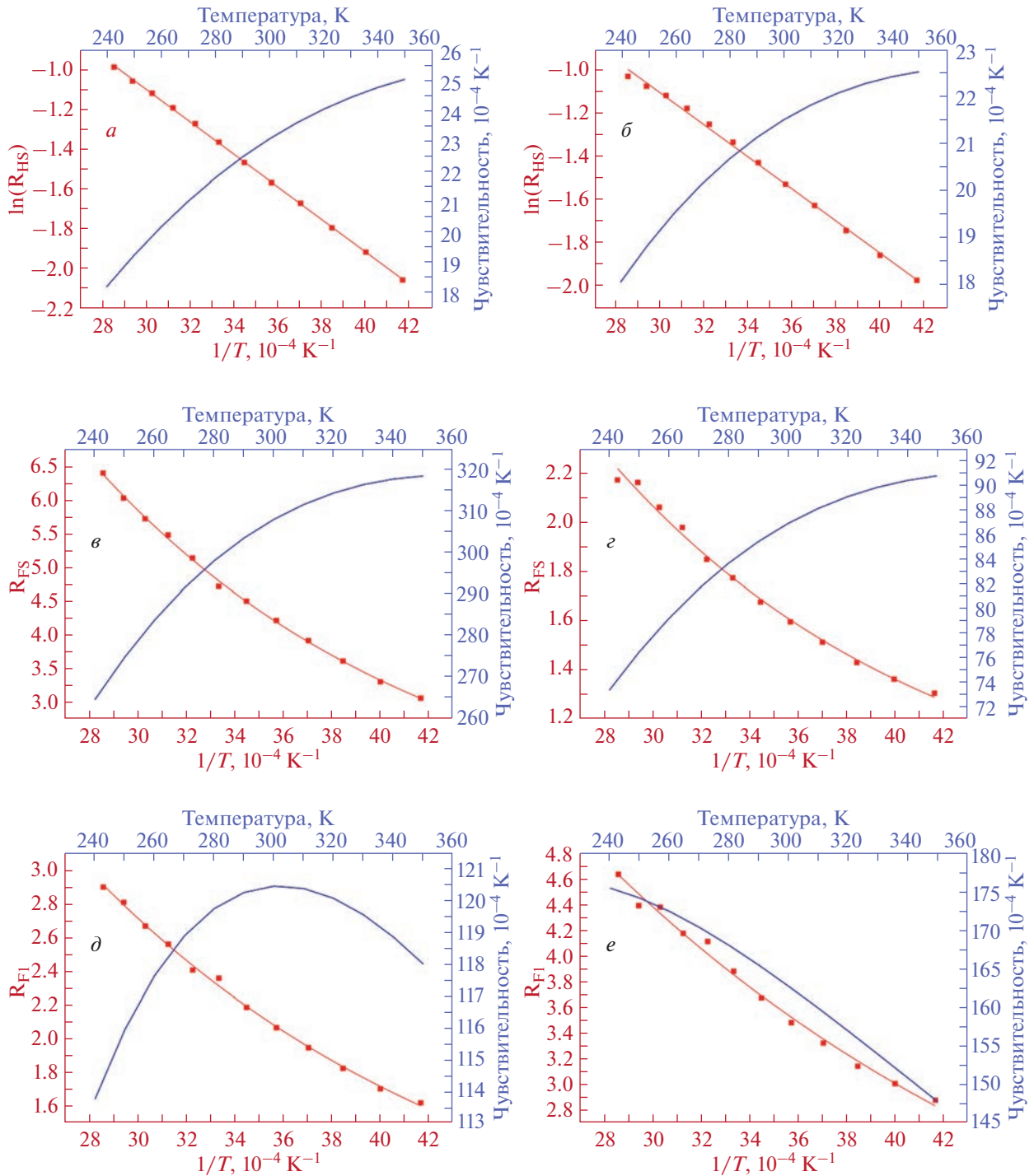
*Температурная чувствительность переходов  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$*

Зависимость спектра апконверсионной люминесценции от температуры на рис. 3а и 3б показывает, что соотношение интегральных интенсивностей линий на 542 нм ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) и 655 нм ( ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) также можно использовать для измерения температуры:

$$R_{\text{FS}} = \frac{\int_{625 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{535 \text{ nm}}^{575 \text{ nm}} I(\lambda) d\lambda}. \quad (5)$$

Поскольку эти линии соответствуют излучательным переходам  ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , использовать фиттинговую функцию вида (3), предполагающую, что вклад термической активации является преобладающим в распределении населенностей рассматриваемых уровней, становится





**Рис. 5.** Зависимости  $\ln(R_{HS})$  от обратной температуры  $1/T$  (красные квадраты – экспериментальные данные, красная сплошная линия – аппроксимация) и чувствительности от  $S_{HS}$  от температуры  $T$  (синие треугольники): НЧ-1 (а), НЧ-2 (б) на переходах  $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ . Зависимости  $R_{FS}$  от обратной температуры  $1/T$  (красные квадраты – экспериментальные данные, красная сплошная линия – аппроксимация) и чувствительности от  $S_{FS}$  от температуры  $T$  (синие кривые): НЧ-1 (в), НЧ-2 (з) на переходах  $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$  и  $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ . Зависимости  $R_{FI}$  от обратной температуры  $1/T$  (красные квадраты – экспериментальные данные, красная сплошная линия – аппроксимация) и чувствительности от  $S_{FI}$  от температуры  $T$  (синие кривые): НЧ-1 (д), НЧ-2 (е) на переходах  $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$  и  $^4I_{9/2} - ^4I_{15/2}$ .

**Таблица 2.** Параметры аппроксимации температурных зависимостей отношений интегральных интенсивностей спектральных полос люминесценции ( $R$ ) для образцов НЧ-1 и НЧ-2 на основе функции  $R\left(\frac{1}{T}\right) = C + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$

$R$	Переходы/(спектральный диапазон)	Параметры	НЧ-1	НЧ-2
$R_{HS}$	${}^2H_{11/2}-{}^4I_{15/2}/(510-535 \text{ нм})$ ${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}/(535-575 \text{ нм})$	$A$	4.09	2.97
		$C$	0	0
		$\Delta E/k$	819 К	725 К
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.002	0.005
		Точность измерения	0.9 К	2.3 К
$R_{SF}$	${}^4S_{3/2}-{}^4I_{15/2}^2/(535-575 \text{ нм})$ ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}/(625-700 \text{ нм})$	$A$	43.53	14.50
		$C$	0.94	0.80
		$\Delta E/k$	722 К	810
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.035	0.076
		Точность измерения	1.2 К	2.7 К
$R_{FI}$	${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}/(625-700 \text{ нм})$ ${}^4I_{9/2}-{}^4I_{15/2}/(770-870 \text{ нм})$	$A$	13.83	15.87
		$C$	0.51	0.62
		$\Delta E/k$	607 К	470 К
		Среднеквадратичное отклонение (RMSE)	0.018	0.049
		Точность измерения	1.5 К	2.9 К

не корректно. Согласно [13], функция для аппроксимации населенностей уровней  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  имеет следующий вид:

$$R_{FS}\left(\frac{1}{T}\right) = C + A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (6)$$

где  $C$  – безразмерная константа.

На рис. 5*б* и 5*г* показаны температурные зависимости соотношения  $R_{FS}\left(\frac{1}{T}\right)$  и температурной чувствительности  $S_{FS}(T)$ , вычисленной аналогично (4).

В этом случае изменение температурных чувствительностей в диапазоне 240–350 К составляет 17 и 26% для НЧ-1 и НЧ 2 соответственно. Отметим, что приведенные оценки чувствительностей сделаны на основе тех же самых экспериментальных данных, показанных на рис. 3*а*, 3*б*, поэтому точность измерения оказалась также невысокой: 1.2 и 2.7 К для НЧ-1 и НЧ 2 соответственно.

*Температурная чувствительность переходов  ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}-{}^4I_{15/2}$*

Особый интерес с точки зрения биологических приложений представляют полосы люминесценции на 655 ( ${}^4F_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ ) и 810 нм ( ${}^4I_{9/2}-{}^4I_{15/2}$ ), поскольку они попадают в так называемую область прозрачности биотканей. В этом случае соотно-

шение интегральных интенсивностей  $R_{FI}$  определяется как

$$R_{FI} = \frac{\int_{770 \text{ нм}}^{870 \text{ нм}} I(\lambda) d\lambda}{\int_{625 \text{ нм}}^{700 \text{ нм}} I(\lambda) d\lambda}, \quad (7)$$

и для аппроксимации результатов измерения температурной зависимости  $R_{FI}\left(\frac{1}{T}\right)$  снова удобно воспользоваться функцией (6), параметры для которой показаны в табл. 2. Результаты эксперимента и аппроксимации для НЧ-1 и НЧ-2 представлены на рис. 5*д* и 5*е*. Там же можно увидеть график зависимости чувствительности  $S_{FI}(T)$ , которая вычислена на основании аппроксимации  $R_{FI}\left(\frac{1}{T}\right)$  аналогично (4). Диапазон изменений температурной чувствительности НЧ-1 в интервале 240–350 К составляет всего 6%. НЧ-2 характеризуются большей чувствительностью – 15%. Точность измерения температуры на этих переходах составила 1.5 и 2.9 К для НЧ-1 и НЧ-2 соответственно.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Проведенные исследования показали высокую температурную чувствительность спектральных компонент апконверсионной люминесценции обоих типов частиц. Например, если оценивать результаты экспериментов с точки зрения создания люминесцентных термосенсо-

ров, то лучшей чувствительностью обладают НЧ-1: в наших экспериментальных условиях удаленное измерение температуры было реализовано с точностью 0.9 К в диапазоне 240–350 К на спектральных линиях излучательных переходов  ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$  (522 нм)  ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$  (542 нм) ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Отметим, что остальные эмиссионные линии ионов  $\text{Er}^{3+}$  также оказались чувствительными к температуре, что открывает широкие возможности для создания термосенсоров с люминесценцией в разных диапазонах видимого спектра.

Представляется интересным обсудить влияние формы и структуры частиц на соотношение интенсивностей полос в спектрах на рис. 3. Для образца НЧ-1 интенсивность красной полосы в области 625–700 нм в два раза больше, чем зеленой в области 510–575 нм. Отметим, что возбуждение уровня  ${}^4\text{F}_{9/2}$  происходит по двум каналам: сначала апконверсионно заселяется уровень  ${}^2\text{H}_{11/2}$ , а затем каскадным образом многофононный процесс релаксации переводит возбуждение на нижележащие уровни, в том числе  ${}^4\text{F}_{9/2}$ ; либо сначала совершается многофононный переход  ${}^4\text{I}_{11/2}-{}^4\text{I}_{13/2}$ , после чего апконверсионно заселяется уровень  ${}^4\text{F}_{9/2}$ . Поскольку для образцов НЧ-2 интенсивности красной и зеленой полос сравнимы, данный факт можно интерпретировать в пользу большей скорости многофононных переходов в НЧ-1 по сравнению с НЧ-2. Известно, что фторидные матрицы кристаллов  $\beta\text{-NaYF}_4$  отличаются довольно низкой энергией фононов порядка  $350\text{ см}^{-1}$ , что недостаточно для эффективных переходов по многофононному механизму. По всей видимости, в каскадных безызлучательных переходах участвуют иные высокоэнергетические осцилляторы. Такими осцилляторами могут быть различного рода внутренние или поверхностные дефекты, а также органические загрязнители на поверхности. Согласно морфологии частиц на рис. 1, уместно предположить, что наибольшим количеством дефектов обладает именно “рыхлая” невыраженная форма НЧ-1.

Еще одним интересным дискуссионным моментом является степень нелинейности на рис. 4. Согласно [2], значение этого параметра находится в интервале  $1 < n < 2$  и зависит от времени жизни уровней, участвующих в апконверсионных процессах: чем короче время жизни, тем ближе значение  $n$  к величине 2. Рисунки 3в и 3г показывают, что для всех спектральных полос значения для НЧ-1 меньше таковых для НЧ-2. Отсюда следует ожидать, что релаксационные процессы в НЧ-2 обладают большей эффективностью, чем в НЧ-1. Выше был сделан вывод о том, что многофононная релаксация в НЧ-2 не так эффективна, как в НЧ-1. По всей видимости, в НЧ-2 доминирует другой релаксационный механизм, которым,

с нашей точки зрения, может быть миграция энергии между редкоземельными ионами ( $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ). Уместно предположить, что более упорядоченная структура НЧ-2 создает благоприятные условия для миграции энергии между редкоземельными ионами, что, в свою очередь, приводит к эффекту концентрационного тушения. Отметим, что сделанные предположения являются дискуссионными и требуют дополнительных исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что вариация условий гидротермального синтеза (молярные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции) позволяет управлять не только морфологией нанолуминофоров  $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ , но и характеристиками эмиссии ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Оба типа получившихся частиц (НЧ-1 с аморфной структурой и НЧ-2 в виде стержней) обладают ярко выраженными апконверсионными свойствами. Проведенные исследования показали существенную температурную чувствительность интенсивностей спектральных полос апконверсионной люминесценции, которые можно использовать для измерения температуры ратиометрическим методом. В таблице 2 приведены параметры температурной зависимости люминесценции в зависимости от морфологии частиц. Интересным фактом является то, что частицы аморфной формы НЧ-1 показали большую температурную чувствительность по сравнению с частицами ярко выраженной стержневой структурой НЧ-1. Для этих частиц наибольшая точность удаленного измерения температуры составила 0.9 К в диапазоне 240–350 К на спектральных линиях излучательных переходов  ${}^2\text{H}_{11/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$  (522 нм)  ${}^4\text{S}_{3/2}-{}^4\text{I}_{15/2}$  (542 нм) ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Отметим, что в наших условиях точность измерения может быть значительно повышена, например, путем сужения спектрального диапазона и увеличения времени накопления сигнала. Важно отметить, что ряд интенсивных эмиссионных полос ионов  $\text{Er}^{3+}$  обоих типов наночастиц позволяет выбирать разные спектральные области, что открывает широкие возможности для калибровки температурных наносенсоров под спектральные требования различных задач (например, окно прозрачности в биологических приложениях).

Синтез апконверсионных наночастиц был осуществлен при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>). Исследования методами электронной микроскопии выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и БРФФИ (проект № 20-52-04018). Исследования оптических свойств новых материалов выполнены в



рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zeng S., Ren G., Xu C., Yang Q. // Cryst. Engin. Comm. 2011. V. 13. No. 5. P. 1384.
2. Ren G., Zeng S., Hao J. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 41. P. 20141.
3. Zharkov D.K., Leontyev A.V., Shmelev A.G. et al. // Micromachines. 2023. V. 14. No. 5. P. 1075.
4. Жарков Д.К., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 317; Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 241.
5. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1283. Art. No. 012015.
6. Шмелев А.Г., Никуфоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // ЖТФ. 2022. Т. 92. № 7. С. 993; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // Tech. Phys. 2022. V. 67. No. 4. P. 283.
7. Zharkov D.K., Shmelev A.G., Leontyev A.V. et al. // Laser Phys. Lett. 2020. V. 17. No. 7. Art. No. 075901.
8. Шмелев А.Г., Жарков Д.К., Леонтьев А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 12. С. 1719; Shmelev A.G., Zharkov D.K., Leontyev A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 12. P. 1463.
9. Балашов В.В., Горбаченя К.Н., Герке М.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 6. С. 879; Balashov V.V., Gorbachenya K.N., Gerke M.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 6. P. 738.
10. Раджабов Е.А., Шендрик Р.Ю., Панкратов В. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 4. С. 466.
11. Jia F., Li G., Yang B. et al. // Nanotechnol. Rev. 2019. V. 8. No. 1. P. 1.
12. Dou Q.Q., Guo H.C., Ye E. // Mater. Sci. Engin. C. 2014. V. 45. P. 635.
13. Li C., Lin J. // J. Mater Chem. 2010. V. 20. P. 6831.
14. Zheng H., Chen B., Yu H. et al. // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 47556.
15. Huang X., Han S., Huang W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 173.
16. Jia M., Liu G., Sun Z. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. No. 3. P. 1213.
17. Wang Q., Liao M., Lin Q. et al. // J. Alloys Compounds. 2021. V. 850. Art. No. 156744.
18. Runowski M., Woźny P., Lis S. et al. // Adv. Mater. Tech. 2020. V. 5. No. 4. Art. No. 1901091.
19. Li P., Jia M., Liu G. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2019. V. 2. No. 4. P. 1732.

### Dependence of the temperature sensitivity on the shape of upconversion phosphors NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er

D. K. Zharkov<sup>a, \*</sup>, E. O. Mityushkin<sup>a</sup>, A. V. Leontiev<sup>a</sup>, L. A. Nurtdinova<sup>a</sup>, A. G. Shmelev<sup>a</sup>, N. M. Lyadov<sup>a</sup>, A. V. Pashkevich<sup>b</sup>, A. P. Saiko<sup>c</sup>, O. K. Khasanov<sup>c</sup>, V. G. Nikiforov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420000 Russia

<sup>b</sup>Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, Minsk, 220006 Belarus

<sup>c</sup>Scientific and Practical Materials Research Center, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus

\*e-mail: dzharkov@list.ru

Varying the synthesis parameters, NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er phosphors were obtained, which have pronounced upconversion properties upon excitation according to the expression of 980 nm waves. Based on the data of luminescent spectroscopy, it was found that there are 240–350 particles.

**Keywords:** Fluorescent nanosensors, phosphors, rare-earth metal complexes, upconversion nanoparticles, intracellular temperature, laser spectroscopy, confocal microscopy, nanoparticle luminescence