

УДК 53.096:535.337

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА НАНОРАЗМЕРНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ И $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$

© 2023 г. Л. А. Нуртдинова^{1,2,*}, А. В. Леонтьев¹, Д. К. Жарков¹, А. Г. Шмелев¹, Р. Р. Заиров^{2,3},
А. С. Мерещенко⁴, С. В. Федоренко³, А. Р. Мустафина³, 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

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

³Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: nurlari@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 28.08.2023 г.

Представлены результаты температурного тестирования композита из двух люминофоров ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и $\text{NaYF}_4:\text{Eu}, \text{Gd}$) для оценки перспектив его дальнейшего применения в качестве люминесцентного термосенсора в диапазоне 200–310 К. А именно, путем калибровки температурных зависимостей отдельных спектральных компонент при облучении непрерывным лазером на длине волны 405 нм проанализированы возможности измерения температуры ратиометрическим методом на основе четырех разных спектральных диапазонов видимой области люминесценции композита.

DOI: 10.31857/S0367676523702988, EDN: QTTGDZ

ВВЕДЕНИЕ

Растущие с каждым годом потребности в различных наноразмерных сенсорах и зондах являются стимулом для активных исследований в этом направлении. Особая роль отводится классу люминесцентных материалов, позволяющих проводить удаленное изменение параметров среды путем лазерного возбуждения и регистрации спектральных особенностей люминесцентного отклика (общей интенсивности, изменений формы и сдвига спектральных полос, времени затухания люминесценции и др.) [1–5]. Данный метод обеспечивает скорость измерения, высокое пространственное разрешение вплоть до нанометровой области, а также минимальное воздействие на окружающую среду, что особенно актуально для биологических приложений [6].

Одним из важнейших параметров любой среды является температура. Комплексы европия(III) и тербия(III) [7–9], флуоресцентные белки [10, 11], золотые нанокластеры [12], наноалмазы [13], молекулярные системы [14, 15], полимерные нано-

частицы [16, 17], квантовые точки [18, 19], кремниевые наночастицы [20] сегодня предлагаются в качестве термосенсоров в комбинации с оптическим регистрирующим оборудованием. Поскольку те или иные предложенные люминофоры имеют свои преимущества и недостатки, невозможно выделить какой-либо сенсор как универсальный – подходящий для большинства типов задач. Таким образом, несмотря на довольно обширный перечень люминесцентных материалов, поиск и разработка новых систем для таких приложений не снижает своей актуальности.

В данной работе в качестве люминесцентного температурного сенсора предлагается композит на основе двух компонентов – комплексы рутения, инкапсулированные в защитную кремниевую оболочку [21], и фторидные наночастицы, допированные редкоземельными ионами Eu^{3+} и Gd^{3+} [22]. В данном композите форма широкой бесструктурной линии люминесценции комплексов рутения меняется вместе с температурой в диапазоне 200–310 К, в то время как узкие линии эмиссии ионов

европия фторидных наночастиц (имеющих квантовый выход близкий к 95% при 300 К) крайне слабо зависят от температуры. Данное сочетание люминесцентных особенностей двух разных типов наночастиц позволяет реализовать наиболее точный и простой в использовании ратиометрический метод измерения температуры. В работе проводится результат тестирования температурной чувствительности композита ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$) в различных спектральных областях и даются оценки перспектив использования такого люминесцентного сенсора.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве образца был использован композит из двух типов флуоресцентных наночастиц (ФНЧ): комплексы $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, инкапсулированные в оболочку SiO_2 размером ~ 10 нм; нанокристаллы $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ размером 200 нм. Для изготовления образца были смешаны 2 капли по 10 мкл водных растворов с комплексами $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ и наночастицами $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$, имеющие концентрации 0.5 и $0.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. После высыхания смеси на стеклянной подложке образовался тонкий слой композита, который в дальнейшем тестировался в роли флуоресцентного сенсора температуры. Синтез и характеристика исходных ФНЧ подробно изложены в работах [21, 22].

Спектры и спектральные зависимости люминесценции исследовалась на модульном спектрофлуориметре HORIBA FL-QM-8075-22-C. В качестве возбуждающего источника использовался полупроводниковый лазер DD405L с длиной волны излучения 405 нм. Регистрация производилась с помощью ФЭУ R13456 (Hamamatsu) с мультищелочным катодом. Для изучения температурных зависимостей в диапазоне 200–310 К применялся оптический криостат ST-100 (Janis). Температура в криостате поддерживалась при помощи термоконтроллера LakeShore 325, в качестве хладагента использовался поток жидкого азота, а “холодный палец” криостата с установленным образцом подогревался встроенным электрическим нагревателем. Контроль температуры “холодного пальца” производился при помощи термопары.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 показаны спектры люминесценции ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ и композита $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}+[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$. Хорошо видно, что люминесценция ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ состоит из характерных узких полос эмиссии ионов Eu на переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_1$ (580 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_2$ (615 нм), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_4$ (680 нм). Согласно [23],

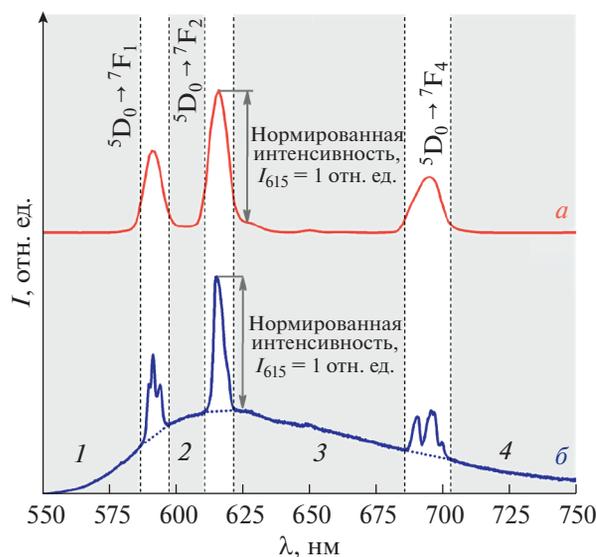


Рис. 1. Спектры люминесценции ФНЧ, нормированные на интегральную интенсивность эмиссионной полосы перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 нм) иона Eu: $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ – *a*; композит $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ – *б*. Диапазоны: 1 – 550–588; 2 – 598–612; 3 – 622–686; 4 – 704–750 нм. *I* – интенсивность; λ – длина волны.

возбуждение на длине волны 405 нм осуществляется на переходе между уровнями ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ иона Eu. При этом важной особенностью ФНЧ $\text{NaYF}_4:\text{Eu, Gd}$ является необычайно высокий квантовый выход, достигающий 95% при комнатной температуре [22]. Соответственно, этот показатель обеспечивает крайне низкую чувствительность эмиссии ионов Eu к изменению температуры в области 210–320 К. Учитывая данный факт, узкие спектральные линии эмиссии ионов Eu довольно удобно использовать в качестве реперов для отслеживания изменений с температурой широкой полосы люминесценции ФНЧ $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$.

В комплексе $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ при поглощении света в области 450 нм возникает состояние с переносом заряда от металла к лиганду, которое затем за счет быстрых интеркомбинационных процессов из синглетного становится триплетным. Релаксация триплетного состояния с переносом заряда происходит с участием излучательных переходов с широкой эмиссионной полосой, простирающийся от оранжевой области до ближнего инфракрасного диапазона [24, 25].

Именно такую широкую полосу можно видеть на рис. 1, на фоне которой легко различимы узкие эмиссионные линии ионов Eu^{3+} . Данное обстоятельство позволяет легко отследить температурные изменения в широком спектре комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ по отношению к интенсивности, на-

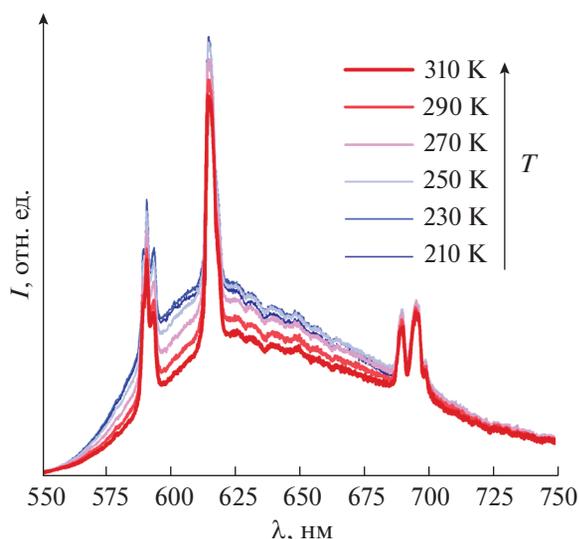


Рис. 2. Температурная зависимость люминесценции композита $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu},\text{Gd}$. Спектры люминесценции нормированы на интегральную интенсивность эмиссионной полосы перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_2$ (615 нм) иона Eu. I – Интенсивность; λ – длина волны.

пример, самой выраженной эмиссионной полосы иона Eu, которая соответствует излучательному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_2$ (615 нм). Откалиброванные таким образом сигналы на рис. 2 представляют собой истинные зависимости спектральных характеристик люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ от температуры. Отчетливо видно, что с ростом температуры происходит не только уменьшение интегральной интенсивности люминесценции комплекса $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, но и наблюдаются заметные изменения в форме полосы, где наибольший вклад дают коротковолновые компоненты спектра. Помимо того, что экспериментальные данные на рис. 2 представляют собой интересную спектроскопическую информацию для анализа фотофи-

зических процессов в комплексе $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$, данную зависимость можно прокалибровать, чтобы использовать композит в роли флуоресцентного термосенсора.

Для анализа температурной чувствительности композита удобно разбить спектр на четыре диапазона, как показано на рис. 1: 550–588, 598–612, 622–686 и 704–750 нм. Для каждого из этих диапазонов вычисляется интегральная интенсивность $I(T)$:

$$I(T) = \int i(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где λ и λ_{fn} – границы спектрального диапазона, $i(\lambda)$ – спектральная интенсивность люминесценции композита на рис. 2 в отн. ед. Результаты расчетов представлены на рис. 3 красными точками. Для аналитического описания температурных зависимостей на рис. 3 выбрана следующая аппроксимирующая функция:

$$F(T) = A \left(\exp\left(-\frac{T-T_0}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{T-T_0}{\tau_2}\right) \right), \quad (2)$$

где значения параметров A , T_0 , τ_1 и τ_2 приведены в табл. 1. На основании (2) легко вычисляется функция температурной чувствительности $S(T) = \frac{dF(T)}{dT}$, ее графики для каждого температурного сегмента показаны голубым цветом с соответствующей шкалой справа на рис. 3.

Проведенные исследования показали, что температурное поведение люминесценции комплексов $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}$ сильно зависит от спектрального диапазона. В частности, данным обстоятельством можно воспользоваться для температурных измерений в разных областях. Согласно рис. 3, для низкотемпературных измерений в области 200–240 К подойдет спектральный диапазон 704–750 нм. Для более высокотемпературных измерений до 310 К можно использовать любые другие спектральные диапазоны, однако наибольшая

Таблица 1. Параметры аппроксимации интегральных интенсивностей люминесценции в заданных температурных интервалах и оценки точности измерения температуры на основе композита $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2 + \text{NaYF}_4:\text{Eu},\text{Gd}$

Спектральный диапазон, нм	Параметры аппроксимации				Рабочий диапазон, К	Ошибка (RMSE)	Точность, К
	A , отн. ед.	T_0 , К	τ_1 , К	τ_2 , К			
550–588	148	167	112	26.7	230–310	0.39	1.4
598–612	177	175	135	21	230–310	0.40	1.2
622–686	1343	148	132	57	250–310	2.24	2.2
704–750	3465	136	116	107	200–240	0.70	5.8
					260–310	0.64	4.4

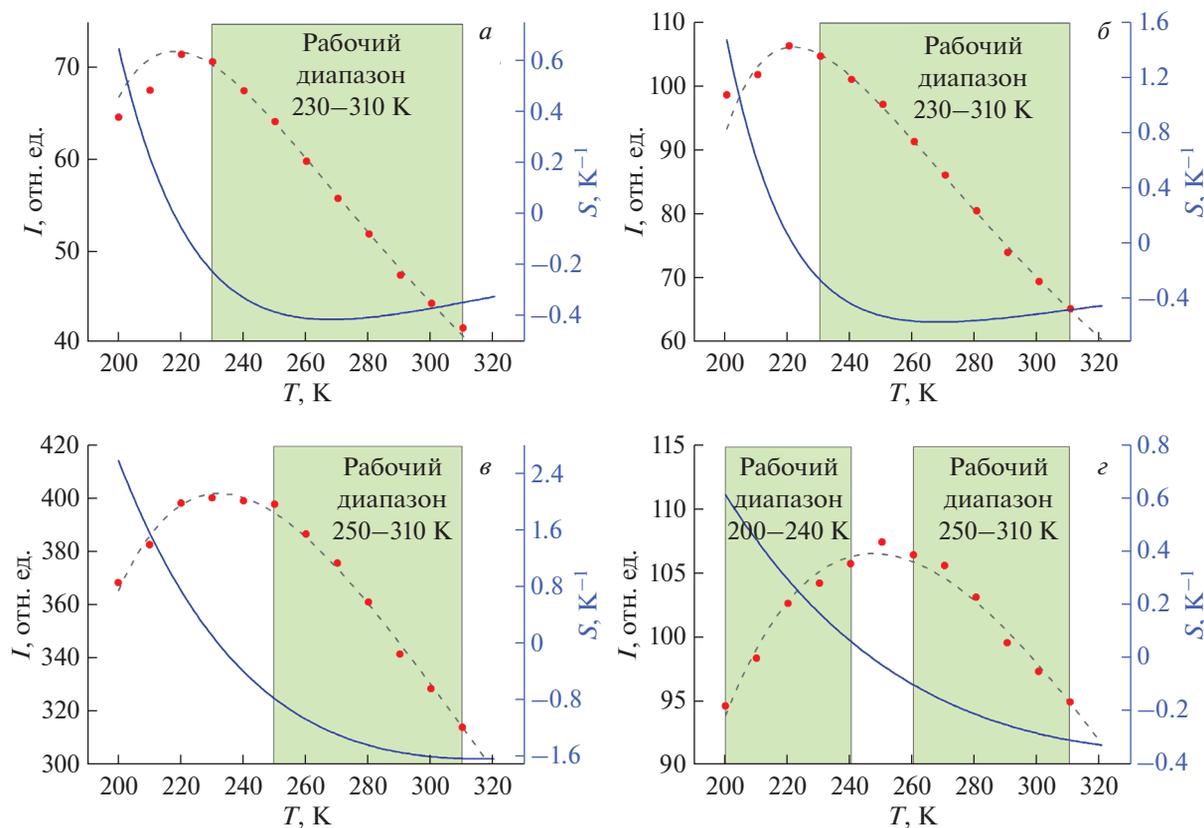


Рис. 3. Зависимость интегральных интенсивностей люминесценции композита $[Ru(dipy)_3]^{2+}@SiO_2 + NaYF_4:Eu,Gd$ от температуры в спектральных диапазонах 500–588 (а), 598–612 (б), 622–686 (в), 704–750 нм (г). Точки – экспериментальные данные; штриховая линия – результат аппроксимации функцией (2); сплошная линия – температурная чувствительность S . I – Интегральная интенсивность; T – температура.

точность достигается при измерении в диапазоне 598–612 нм, которая условиях наших экспериментов составила 1.2 К. Важно отметить, что указанная величина прежде всего является характеристикой регистрирующего оборудования и, например, в условиях нашего эксперимента в дальнейшем может быть многократно улучшена за счет накопления сигнала путем снижения спектрального диапазона измерения до размеров значимой области и увеличения времени регистрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами люминесцентной спектроскопии показано, что нанесенный на стеклянную подложку композит $[Ru(dipy)_3]^{2+}@SiO_2 + NaYF_4:Eu,Gd$ является перспективным флуоресцентным сенсором температуры в области 200–310 К. Измерение температуры осуществляется наиболее точным и простым радиометрическим методом при измерении спектральных характеристик люминесценции с лазерном возбуждении композита на длине волны 405 нм. В этом случае узкие спектральные ли-

нии эмиссии ионов Eu^{3+} в наночастицах $NaYF_4:Eu,Gd$, практически не чувствительные к температуре, выполняют роль реперных сигналов, по которым происходила градуировка температурных изменений широкой люминесцентной полосы комплексов $[Ru(dipy)_3]^{2+}$, инкапсулированных в оболочку SiO_2 . Представленные результаты представляют интерес для широкого круга задач, где необходим удаленный мониторинг температуры поверхностей.

Синтез $[Ru(dipy)_3]^{2+}@SiO_2$ выполнен в рамках темы государственного задания № НИОКТР АААА-А18-118041760011-2 ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН. Низкотемпературные измерения выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 122011800132-5. Спектроскопическая часть работы поддержана грантом Российского научного фонда № 23-42-10012, <https://rscf.ru/project/23-42-10012/>. Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за проведенные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wencel D., Abel T., McDonagh C. // *Analyt. Chem.* 2014. V. 86. P. 15.
2. Borisov S.M., Wolfbeis O.S. // *Chem. Rev.* 2008. V. 108. P. 423.
3. Radun S., Tschiche H.R., Moldenhauer D., Resch-Genger U. // *Sens. Actuators. B.* 2017. V. 251. P. 490.
4. Choi Y., Kotthoff L., Olejko L. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. P. 23295.
5. 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.
6. Шмелев А.Г., Никуфоров В.Г., Жарков Д.К. и др. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 12. С. 1696; Shmelev A.G., Nikiforov V.G., Zharkov D.K. et al. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2020. V. 84. No. 12. P. 1439.
7. Suzuki M., Tseeb V., Oyama K., Ishiwata S. // *Biophys. J.* 2007. V. 92. Art. No. L46.
8. Zairov R.R., Dovzhenko A.P., Sapunova A.S. et al. // *Sci. Reports.* 2020. V. 10. P. 20541.
9. Takei Y., Arai S., Murata A. et al. // *ACS Nano.* 2014. V. 8. No. 1. P. 198.
10. Donner J.S., Thompson S.A., Kreuzer M.P. et al. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. P. 2107.
11. Kiyonaka S., Kajimoto T., Sakaguchi R. et al. // *Nature Meth.* 2013. V. 10. P. 1232.
12. Shang L., Stockmar F., Azadfar N., Nienhaus G.U. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. No. 42. P. 11154.
13. Kucsko G., Maurer P.C., Yao N.Y. et al. // *Nature.* 2013. V. 500. P. 54.
14. Arai S., Lee S.-C., Zhai D. et al. // *Sci. Reports.* 2014. V. 4. P. 6701.
15. Arai S., Suzuki M., Park S.J. et al. // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 8044.
16. Tsuji T., Yoshida S., Yoshida A., Uchiyama S. // *Analyt. Chem.* 2013. V. 85. P. 9815.
17. Hayashi T., Fukuda N., Uchiyama S., Inada N. // *PLoS ONE.* 2015. V. 10. Art. No. e0117677.
18. Yang J., Yang H., Lin L. // *ACS Nano.* 2011. V. 5. P. 5067.
19. Maestro L.M., Rodríguez E.M., Rodríguez F.S. et al. // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 5109.
20. Yang L., Peng H.S., Ding H. et al. // *Microchim. Acta.* 2014. V. 181. P. 743.
21. Fedorenko S., Stepanov A., Sibgatullina G. et al. // *Nanoscale.* 2019. V. 11. No. 34. P. 16103.
22. Kolesnikov I.E., Vidyakina A.A., Vasileva M.S. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 10599.
23. Binnemans K. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 295. P. 1.
24. Balzani V., Campagna S. *Photochemistry and photo-physics of coordination compounds I.* Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. P. 117.
25. McClenaghan N.D., Leydet Y., Maubert B. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 1336.

Temperature measurements based on a composite of nanosized phosphors $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu},\text{Gd}$

L. A. Nurtdinova^{a, b, *}, A. V. Leontyev^a, D. K. Zharkov^a, A. G. Shmelev^a, R. R. Zairov^{b, c}, A. S. Mereshchenko^d, S. V. Fedorenko^c, A. R. Mustafina^c, V. G. Nikiforov^a

^aZavoisky Physical-Technical Institute, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420029 Russia

^bKazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

^cArbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Federal Research Center “Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences”, Kazan, 420088 Russia

^dSt. Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: nurlari@yandex.ru

The results of temperature testing of the two-phosphor composite ($[\text{Ru}(\text{dipy})_3]^{2+}@\text{SiO}_2$ and $\text{NaYF}_4:\text{Eu},\text{Gd}$) are presented in order to assess the prospects for its further application as a luminescent thermal sensor in the range of 200–310 K. By calibrating the temperature dependences of individual spectral components of the emission produced under irradiation by cw laser at 405 nm, the possibilities of temperature sensing by means of ratiometric method are analyzed in four different spectral ranges of the composite’s visible luminescence.

Keywords: nanoparticle, nanosensor, confocal spectroscopy, temperature sensitivity, ratiometric method