

基于负热膨胀的热增强型 $\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 高灵敏度温度探针

金旻坤, 向进猛, 陈长恒, 李玥欣, 唐晶晶, 郭崇峰

(西北大学, 光子学与光子技术研究所, 省部共建西部能源光子技术国家重点实验室, 西安 710127)

摘 要: 荧光强度比测温技术在生物组织内部实现了快速和无创的温度探测, 但在实际应用中仍受荧光猝灭及生物组织较大的吸收与散射的影响。本工作采用一步水热法制备了长方体 $\text{ScF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶, 利用 ScF_3 特有的负热膨胀属性, 提高了激活剂与敏化剂之间的能量传递效率, 实现了上转换发光整体 34 倍的热增强。同时, 引入 Nd^{3+} 构建了近红外-近红外高灵敏度的温度探针($S_a = 0.1120 \text{ K}^{-1}$ 在 400 K), 并通过对测温曲线的校正和离体实验, 证明了样品在组织内部的测温性能, 为解决上转换发光猝灭和开发生物近红外发射温度探针提供了新的设计思路。

关键词: 负热膨胀; 能量传递; 荧光强度比; 温度传感

中图分类号: O433/O439 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)12-3116-10

网络出版时间: 2022-11-14



Thermally Enhanced High-sensitivity Temperature Probe $\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Based on Negative Thermal Expansion

JIN Minkun, XIANG Jinmeng, CHEN Changheng, LI Yuexin, TANG Jingjing, GUO Chongfeng

(State Key Laboratory of Photon-Technology in Western China Energy, Institute of Photonics & Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Rapid and non-invasive temperature detection inside biological tissues can be realized through a fluorescence intensity ratio thermometry technology, but it is still restricted due to the thermal quenching of fluorescence and the large absorption and scattering coefficients of tissues in practical applications. In this paper, cubic phase $\text{ScF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocrystals with negative thermal expansion characteristics were synthesized by a one-step hydrothermal method, in which the thermal enhancement of up-conversion (UC) luminescence was achieved due to the thermally improved energy transfer efficiency from a shortened distance between the activator and sensitizer. For further realizing its application in biology, Nd^{3+} was introduced in $\text{ScF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ to construct a high-sensitivity temperature probe with near-infrared (NIR) excitation and NIR emission. Furthermore, calibrating the temperature measurement curve and designing the *ex vivo* experiment rationally can give a potential temperature detection of the present sample inside the tissue. The results indicate a strategy for solving the UC luminescence thermal quenching and developing NIR emission temperature probes for organisms.

Keywords: negative thermal expansion; energy transfer; fluorescence intensity ratio; thermometer

癌症作为危害人类生命健康的第一杀手, 如何对其进行有效的治疗成为了全社会面临的难题。光热疗法(PTT)作为一种新兴的癌症治疗手段, 凭借低成本、安全高效、毒副作用小等优势受到广泛关注^[1-4]。然而, 如何在体内实现无创温度测量, 防

止温度过高对正常组织造成损伤或温度不足造成的治疗效果差, 成为了光热治疗过程中的关键。光学温度计具有响应快、分辨率高等优点而适用于组织内部温度探测^[5-7]。光学温度计通常利用发光材料的发光特性(如发射波长、寿命、荧光强度等)对温

收稿日期: 2022-06-10。 修订日期: 2022-08-26。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(11974278, 51672215)。

第一作者: 金旻坤(1997—), 男, 博士研究生。

通信作者: 郭崇峰(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-06-10. Revised date: 2022-08-26.

First author: JIN Minkun (1997—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 530947377@qq.com

Correspondent author: GUO Chongfeng (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: guocf@nwnu.edu.cn

度的依赖性进行温度测量。然而, 温度对波长和寿命的影响较小, 这会导致其灵敏度较低; 单一的荧光强度会因为测试条件的不同在实际应用过程中存在较大的误差^[8-10]。因此, 利用另一波长作为对照的荧光强度比(FIR)测温技术成为了最佳的选择。传统的FIR测温技术采用的是稀土离子(Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Nd^{3+} 等)的热耦合能级(TCLs), 因为这些能级上的电子布局遵循 Boltzmann 分布, 从而使其发光强度随温度变化呈现有规律的变化^[11-13]。但 TCLs 的发光大多位于可见光, 其在生物组织中的吸收和散射系数较大, 导致穿透深度和测温深度不足。更为重要的是, 基于 TCLs 荧光强度比的温度探针的灵敏度受热耦合能级差的限制($200\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$)而无法突破^[14-16]。因此, 开发位于生物窗口(BW)区具有双发射中心的温度传感器可以同时获得高灵敏度和深的组织穿透能力。

到目前为止, 研究人员在双发射中心的温度探测领域已经做了一些有意义的工作。如 Du 等基于过渡金属和稀土热猝灭机理的不同设计了 GdNbO_4 : $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 温度探针, 构建了 Bi^{3+} (439 nm , $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$)/ Eu^{3+} (613 nm , $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)测温离子对使绝对灵敏度达到 $0.036\,7\text{ K}^{-1}$ ^[17]。虽然上述工作有效提升了测温灵敏度, 但发射波段仍然位于可见光区且具有严重的发光热猝灭问题, 阻碍了其在生物体内测温的应用。近年来, 基于负热膨胀(NTE)基质的发光材料因其独特的晶格热收缩特性提高了激活剂和敏化剂之间的能量传递效率, 有效的解决热猝灭问题。Wang 等利用负热膨胀材料 $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$: $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 实现发光 29 倍的热增强, 并与常规热膨胀材料结合 ($\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3$: Er^{3+} @ Yb_2WO_6 : Er^{3+})得到绝对灵敏度为 0.015 K^{-1} 的温度探针^[18]; 同样, Du 等制备了 $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$: $\text{Er}^{3+}/0.22\text{Yb}^{3+}$ @ BiOF : $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 复合材料的温度探针, 其绝对灵敏度和相对灵敏度和分别达到了 $6.89\%\text{ K}^{-1}$ 和 $1.09\%\text{ K}^{-1}$ ^[19]。证明负热膨胀材料不仅可以解决热猝灭问题, 还可以大幅提高测温灵敏度, 但相关研究均是针对体材料和可见光范围, 对于生物窗口区的纳米温度探针却少有研究。

本工作采用水热法制备了 Yb^{3+} - Er^{3+} 共掺的具有晶格热收缩(负热膨胀)特性的 ScF_3 纳米晶, 实现了上转换发光整体 34 倍的热增强, 并对其发光机理进行探讨。与此同时, 为了实现对生物组织内的温度检测, 引入了能吸收 808 nm 激光的 Nd^{3+} , 设计了一种在生物窗口区激发并发射(NIR-to-NIR)的热增强温度探针 ScF_3 : Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , 并通过离体实

验验证了样品在组织内部温度的探测能力。

1 实验

1.1 样品制备

按摩尔占比制备了稀土掺杂的立方相 $\text{Sc}_{0.99-x}\text{F}_3$: $x\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ ($x=3, 5, 7$, 摩尔分数)和 $\text{Sc}_{0.93}\text{F}_3$: $1\%\text{Nd}^{3+}/5\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ 样品均采用水热法制备。首先, 按化学计量比将 $1\text{ mmol RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Sc}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Er}$: 99.99%)溶于稀硝酸中, 加热除去过量的硝酸后加入定量去离子水获得透明的 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液; 然后将过量的 NH_4F (6 mmol)溶解于 10 mL 去离子水中, 并将其缓慢加入 $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 用稀硝酸将溶液的 pH 值调至 1。充分搅拌 1 h 后转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬, 用反应釜密封后转至水热箱中在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 等反应釜自然冷却至室温后, 将离心所得白色沉淀用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次, 放入 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 24 h 后获得稀土掺杂的 ScF_3 纳米晶。

1.2 样品表征

采用 Rigaku-Dmax 3C 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)表征样品的结构, 测试条件: $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda=0.154\,1\text{ nm}$)。使用日立 SU-8010 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)表征了样品的形貌和微观结构。利用爱丁堡仪器公司的 Edinburgh-FLS 920 型稳态/瞬态荧光光谱仪和功率可控的 $808/980\text{ nm}$ 半导体激光器作为激发源, Oxford-instruments OptistatDN2 型低温恒温器和 Mercury-iTC 型温控仪作为控温系统, 得到了样品的常温和变温光谱。使用 InfReC R500 型热像仪(日本电子公司)测量琼脂表面温度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构、形貌及负热膨胀性能分析

利用 XRD 谱表征空白样 ScF_3 及稀土离子掺杂的样品 ScF_3 : $x\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ ($x=3, 5, 7$) 和 ScF_3 : $1\%\text{Nd}^{3+}/5\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ 的晶体结构和相纯度。

图 1 为 ScF_3 样品的 XRD、TEM 以及 ScF_6 八面体从低温到高温的耦合摇摆运动。由图 1a 可见, 所有样品的衍射峰均与立方相 ScF_3 的标准衍射谱(JCPDS 46-1243)相吻合, 没有任何杂峰出现, 说明所有样品均为纯相, 且稀土离子的掺杂不会引入杂相。由图 1b 可见, ScF_3 样品呈现出规则光滑的长方体形貌, 边长范围约为 $80\sim 200\text{ nm}$, 这种尺寸的纳米材料为生物体内测温提供了可能。通过高分辨

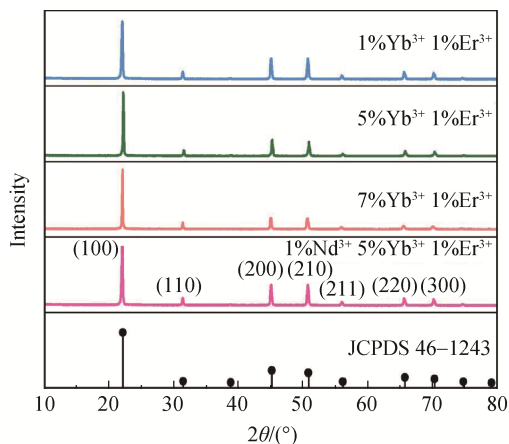
HRTEM(图1b插图)可以看出, 样品晶格线平面间距 d 约为0.282 nm, 对应于立方相 ScF_3 的(110)面, 这与XRD结果一致。

为了探究温度对 ScF_3 晶格造成的影响, 分别测量了293、343、393、443 K和493 K条件下样品的XRD谱(图1c)。由图1c可以看出, 温度的变化并没有改变 ScF_3 的立方结构; 进一步放大XRD谱中(100)衍射峰

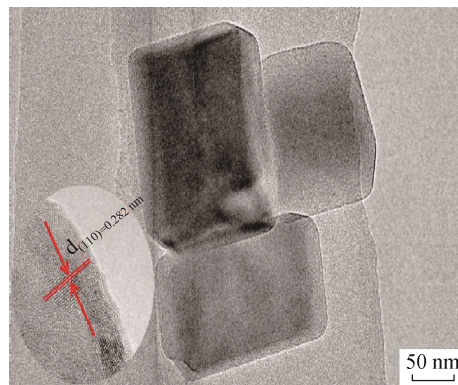
(图1d)可以看出, 随着温度的升高, 衍射峰逐渐向大角度微微偏移。由Bragg衍射公式可知^[20]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

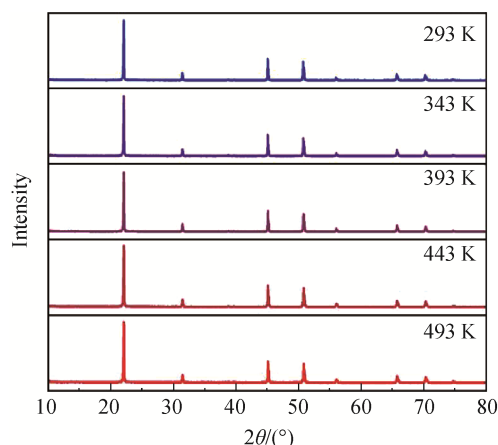
其中: d 为面间距; λ 为入射波波长; θ 为入射光与晶面之夹角。由式(1)可知, 晶格间距 d 随温度升高而逐步减小; 根据变温XRD数据计算了样品不同温度下样品的晶胞体积, 发现随温度的升高其晶胞体积



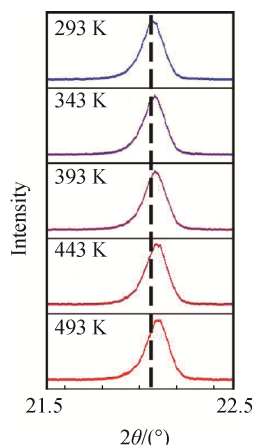
(a) XRD patterns



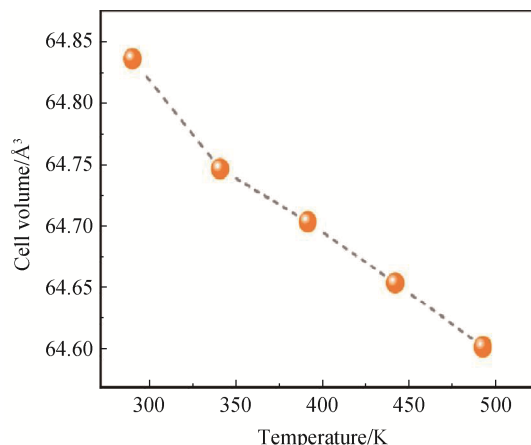
(b) TEM images



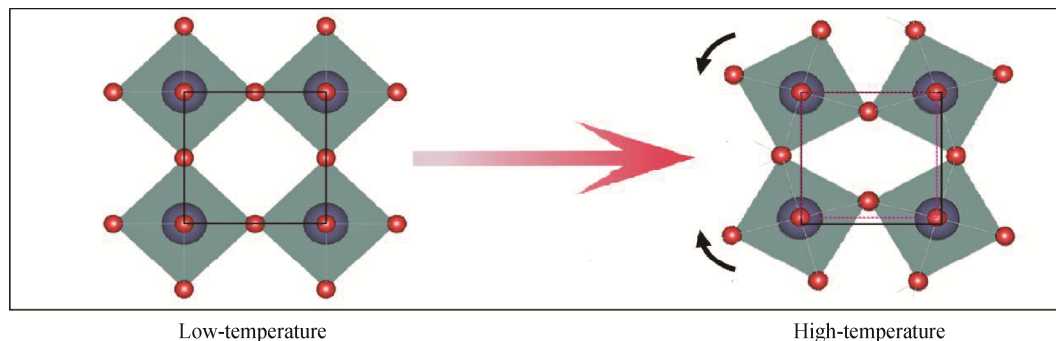
(c) Temperature-dependent XRD patterns



(d) Amplifying XRD pattern



(e) Cell volume



Low-temperature

High-temperature

Black arrow is the movement direction of the fluorine atom.

(f) Coupled rocking motion of ScF_6 octahedron图1 稀土掺杂的 ScF_3 晶体结构、形貌及负热膨胀性能Fig. 1 Crystal structure, morphology and negative thermal expansion properties of ScF_3 doped with rare earth

持续下降(如图1e), 这与大多数材料的热胀冷缩不同, 进一步说明 ScF_3 具有NTE的性质。为了说明 ScF_3 晶格NTE产生的原因, 图1f为 ScF_3 晶体结构随温度变化的示意图。在常温常压下, ScF_3 是由1个中心Sc原子和周围6个氟原子组成的标准八面体结构。在高温时, 氟原子的横向振动使得Sc—F键的键长急剧增大, 而相邻的Sc—Sc键长减小, 这就导致晶格的收缩^[21]。

2.2 上转换发光性能

图2为在980 nm激光激发下, $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 3, 5, 7$) 纳米晶的室温上转换发射光谱。不同掺杂量下样品发射光谱均位于500~700 nm的可见光范围, 均由 $\text{Er}^{3+} {}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (绿色) 和 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (红色) 3组发射峰组成; 随着 Yb^{3+} 掺杂量从3%增加到7%, 样品的发光强度在5%时达到最大值, 然后由于浓度猝灭和 Er^{3+} 向 Yb^{3+} 的能量回传导致随着进一步增加 Yb^{3+} 掺杂量, 发光强度减小。

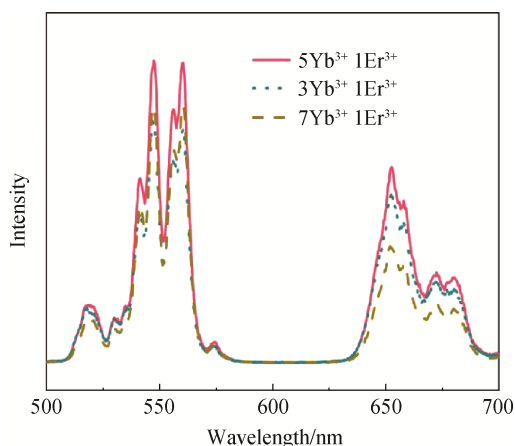


图2 980 nm激发下 $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$ 的室温上转换光谱
Fig. 2 UC spectra of $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$ under excitation at 980 nm laser at room temperature

图3为980 nm激光激发下 $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}, 1\%\text{Er}^{3+}$ 的上转换变温光谱及温度依赖的发光强度变化曲线以及简化的能级图及可能的能量传递过程。为了探究 ScF_3 的NET性质对上转换变温光谱的影响, 图3a~图3c为不同 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 掺杂量下 ScF_3 在980 nm激发下的上转换变温光谱。随着温度从80 K升至480 K, 样品发射峰的位置基本没有移动, 但发光强度均出现了明显增强。由热诱导晶格收缩引起的 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的距离缩短是光谱热增强现象实现的关键原因。众所周知, 980 nm激发下, Er^{3+} 的上转换发光为双光子吸收过程(图3g), 其绿光发射是由 ${}^4F_{7/2}$ 能级上的电子经无辐射弛豫(NR)到 ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ 能级随后辐射弛豫至基态能级(${}^4I_{15/2}$)实现的, 而 ${}^4F_{7/2}$ 能级上的电子可以

通过基态吸收和激发态吸收2个过程实现布局(GSA1: ${}^4I_{15/2} + 980 \text{ Photon} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ESA1: ${}^4I_{11/2} + 980 \text{ Photon} \rightarrow {}^4I_{7/2}$); 红光能级(${}^4F_{9/2}$)可以通过 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ 的无辐射弛豫过程或ESA2(${}^4I_{3/2} + 980 \text{ Photon} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) + NR(${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$)过程实现。敏化剂 Yb^{3+} 的掺杂会大幅度提高激活剂 Er^{3+} 的发光强度, 这是因为 Yb^{3+} 在980 nm处有较大的吸收截面且与 Er^{3+} 之间有着较高的能量传递效率。因此在掺杂 Yb^{3+} 后, 能量传递过程收占据主导, 而能量传递效率与离子之间距离的6次方成反比^[22]。当样品受热收缩时, Yb^{3+} 和 Er^{3+} 之间的能量传递效率大大提高, 从而抵消了热猝灭的影响增强了发光强度。图3d~图3f为不同 Yb^{3+} 掺杂量下样品的绿光、红光以及整体的归一化发光强度增强的倍数。通过对比发现, 随着 Yb^{3+} 含量从3%增加到7%, 上转换发光强度的增强倍数同样出现了先增大后减小现象, 其中以绿色发射增强倍数最多分别为24、54倍和31倍, 整体发光强度增强倍数为分别为18、34倍和22倍。通常情况下, 高掺杂量会减小激活剂和敏化剂之间的距离, 从而提高能量转移效率, 但是达到临界距离后能量回传和无辐射弛豫概率的增加导致了在高掺杂量下热增强效应的降低。

图4为在1 550 nm的激发下 $\text{ScF}_3: 1\%\text{Er}^{3+}$ 的上转换变温光谱以及简化的能级图。为了进一步证明上述发光热增强效应来自于能量传递效率的增加, 采用同样的方法制备了低掺杂量 Er^{3+} (1%)的 ScF_3 晶体, 并用1 550 nm激光激发, 尽可能减少内部的能量传递和能量回传过程。由图4a可见, 与 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺杂体系相同, 其上转换发射光谱同样由2个绿光(${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)和1个红光(${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$)构成。根据先前研究, 红光和绿光均为三光子过程(图4b)^[23]。在没有能量传递过程下, 随着温度升高, Er^{3+} 出现了明显的发光热猝灭现象, 这进一步表明了热增强是由于能量传递效率的提高而引起的, 而不是先前报道过的声子辅助和表面水的蒸发^[12, 24]。

2.3 上转换温度传感性能

热猝灭效应一直限制着基于FIR技术光学温度传感器的应用。由于负热膨胀效应导致的 ScF_3 基纳米晶体独特的发光热增强现象, 可在一定程度上解决荧光热猝灭问题且使其成为一种理想的测温材料基质。

图5为980 nm激发下, 在200~480 K温度范围内, $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ ($x = 3, 5, 7$) 纳米晶的FIR和灵敏度随温度的变化曲线。从图3a~图3c的变温光谱可知, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 跃迁强度与 ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 强度

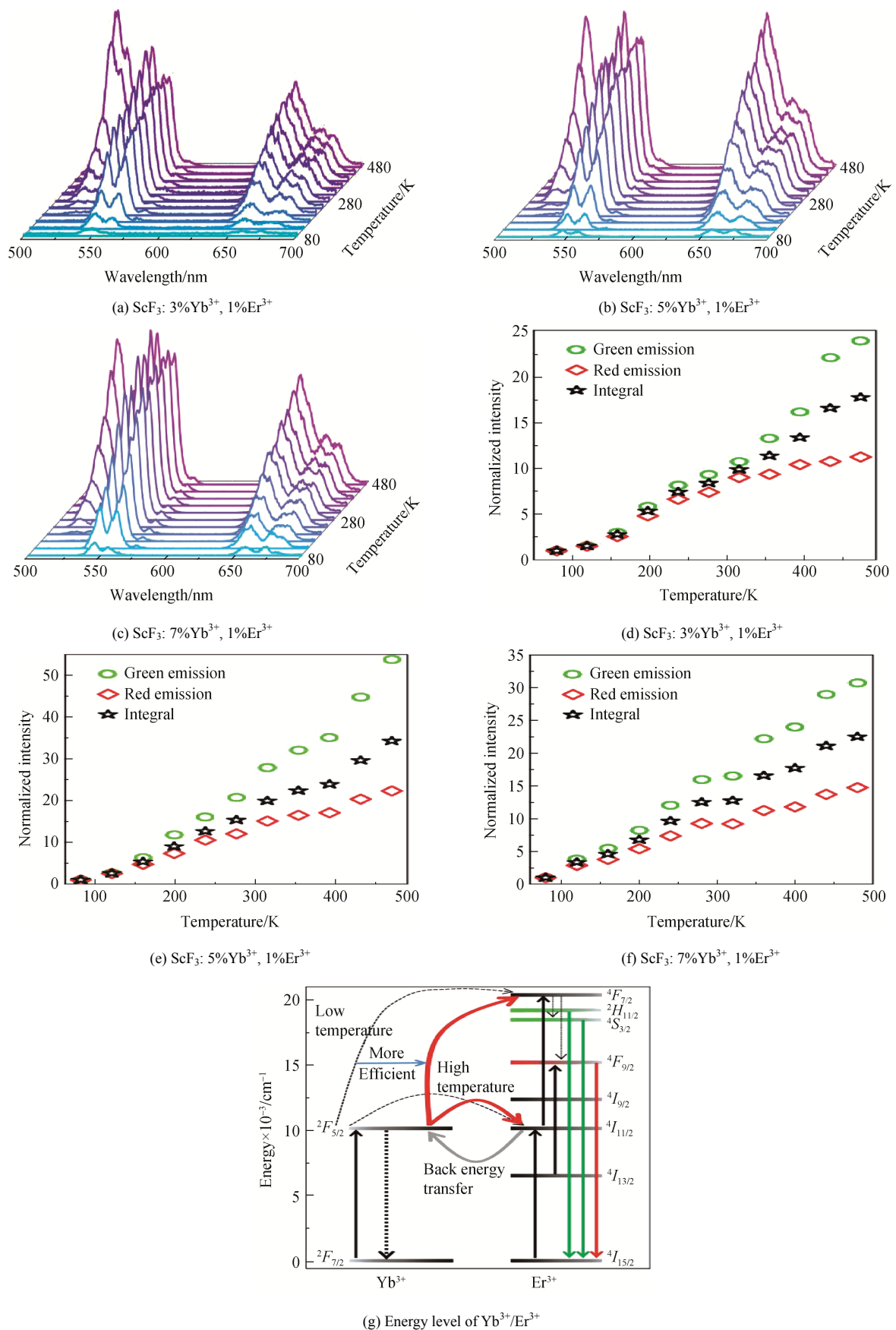


图3 样品的上转换变温光谱及温度依赖的发光强度变化曲线以及 Yb^{3+} - Er^{3+} 双掺体系简化的能级图及可能的能量传递过程
 Fig. 3 Temperature-dependent UC spectra and intensity curves of samples and energy level and energy transfer process from Yb^{3+} to Er^{3+} diagram

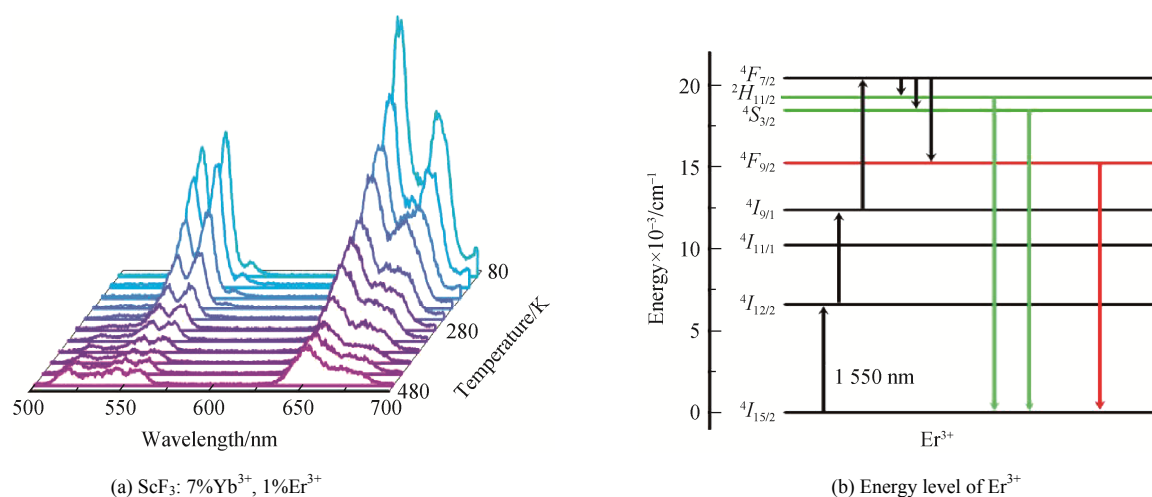


图4 在1 550 nm的激发下 $\text{ScF}_3: 1\%\text{Er}^{3+}$ 的上转换变温光谱以及简化的能级图
Fig. 4 Temperature-dependent UC spectra of $\text{ScF}_3: 1\%\text{Er}^{3+}$ and energy level diagram under 1 550 nm excitation.

比随温度升高持续下降, 说明 $^2H_{11/2}/^4S_{3/2}$ 能级对符合热耦合性质, 它们之间的粒子数遵循 Boltzmann 分布, FIR 可以用下面式(2)表示^[25]:

$$\text{FIR} = \frac{I_H}{I_S} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (2)$$

其中: B 为常数; K 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度; ΔE 为 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级之间的能级差。通过对 Boltzmann 分布进行分析, 在温度较低的情况下, 其荧光强度比的值将趋近于零。表明上能级 $^2H_{11/2}$ 的发光会消失(图 3a~图 3c), 这将对温度测量造成较大的误差。本工作选取 200~480 K 的温度区间, 通过式(2)对荧光强度比值和温度进行了拟合(见图 5a~图 5c), 可以发现, 荧光强度比值均随着温度的升高而持续增加, 且不同掺杂量样品荧光强度比值的变化速率并不相同, 这表明它们的温度传感性能并不相同。通常, 绝对灵敏度(S_a)是判断材料测温性能的重要参数, 它是荧光强度比值相对于温度的变化率, 其公式可表示为^[26]:

$$S_a = \frac{d\text{FIR}}{dT} = B \frac{\Delta E}{KT^2} \exp\left[-\frac{\Delta E}{KT}\right] \quad (3)$$

根据式(3), 分别计算出了上述不同掺杂量样品的温度依赖灵敏度变化曲线(图 5d~图 5f)。随着温度的升高, 所有样品的绝对灵敏度持续上升, 并在 480 K 时达到最佳, 分别为: 0.007 0、0.004 6 K^{-1} 和 0.003 8 K^{-1} 。显然, 在 200~480 K 温度范围内, 随着 Yb^{3+} 掺杂量的增加, 绝对灵敏度逐渐降低, 这是因为增加的能量回传概率降低了 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 能级的辐射跃迁概率^[27]。但由于氟化物的较低的声子能量和立方相较高的晶体场对称性, 使得其绝对灵敏度低于许多 Er^{3+} 掺杂的测温材料^[28]。

2.4 近红外温度传感性能

$\text{ScF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 在可见光区较低的绝对灵敏度及生物组织对可见光较大的吸收和散射系数, 且组织中的水对 980 nm 光有较强吸收, 这些都影响着 $\text{ScF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 在生物组织中的应用, 因此需要开发位于生物窗口区的温度探针并进一步优化其测温灵敏度。鉴于 Nd^{3+} 对 808 nm 光有强的吸收且能有效避开水的吸收, 同时 Nd^{3+} 可作为敏化剂并以 Yb^{3+} 为桥梁将吸收的能量高效传递至 Er^{3+} , 且其自身有着许多能级可以产生多个 NIR 发射, 这为后续构建 NIR 温度探针提供了可能, 因此在 $\text{ScF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 中引入了 Nd^{3+} 。

图 6 为 808 nm 激发下, $\text{ScF}_3: \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 在 200 K 和 400 K 的红外发射光谱和简化的 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 能级图及能量传递过程以及 FIR (1 532 nm/1 322 nm) 和灵敏度随温度的变化关系曲线。由图 6a 可见, 发射光谱主要源于 Nd^{3+} 的 $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1 322 nm) 和 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (1 532 nm), 并且 Er^{3+} 的发光强度随着温度的升高而增加。为了更好的解释这一现象, 对 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺 ScF_3 的能量传递过程和发光过程进行了分析(图 6b)。 Er^{3+} 的 1 532 nm 发射是通过 2 步能量转移(ET1: $^4F_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ 和 ET2: $^2F_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$)和多声子弛豫过程($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$)实现的。与双掺杂 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 体系类似, 晶格收缩导致的 $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ 能量传递效率增加是其发光增强的主要原因; 此外温度的升高会增加基质中声子的数量, 从而进一步提高多声子弛豫的概率, 两者共同作用提高了 Er^{3+} 在高温时的发光强度。因此利用 Nd^{3+} 和 Er^{3+} 发光强度随温度变化率的不同。由图 6c 可见, 在 200~400 K 范围内, 荧光强度比值

与温度呈良好的指数关系, 且可通过下式拟合:

$$FIR = \frac{I_{1532}}{I_{1322}} = A + BT + CT^2 \quad (4)$$

其中: A 、 B 、 C 为待定的参数; T 为绝对温度。通过拟合得到的 A 、 B 、 C 值分别为 20.1、-0.115、2.94。类似计算了 FIR 随温度的变化率(S_a), 见式(5)。

$$S_a = \frac{dFIR}{dT} = B + 2CT \quad (5)$$

由图 6d 可见, S_a 随着温度升高而增加, 在 400 K 时达到最大值 $0.112 \text{ } 0 \text{ } K^{-1}$, 此相对灵敏度高于目前报道过的大部分基于荧光强度比的温度探针(表 1), 表明它具有良好的测温性能。

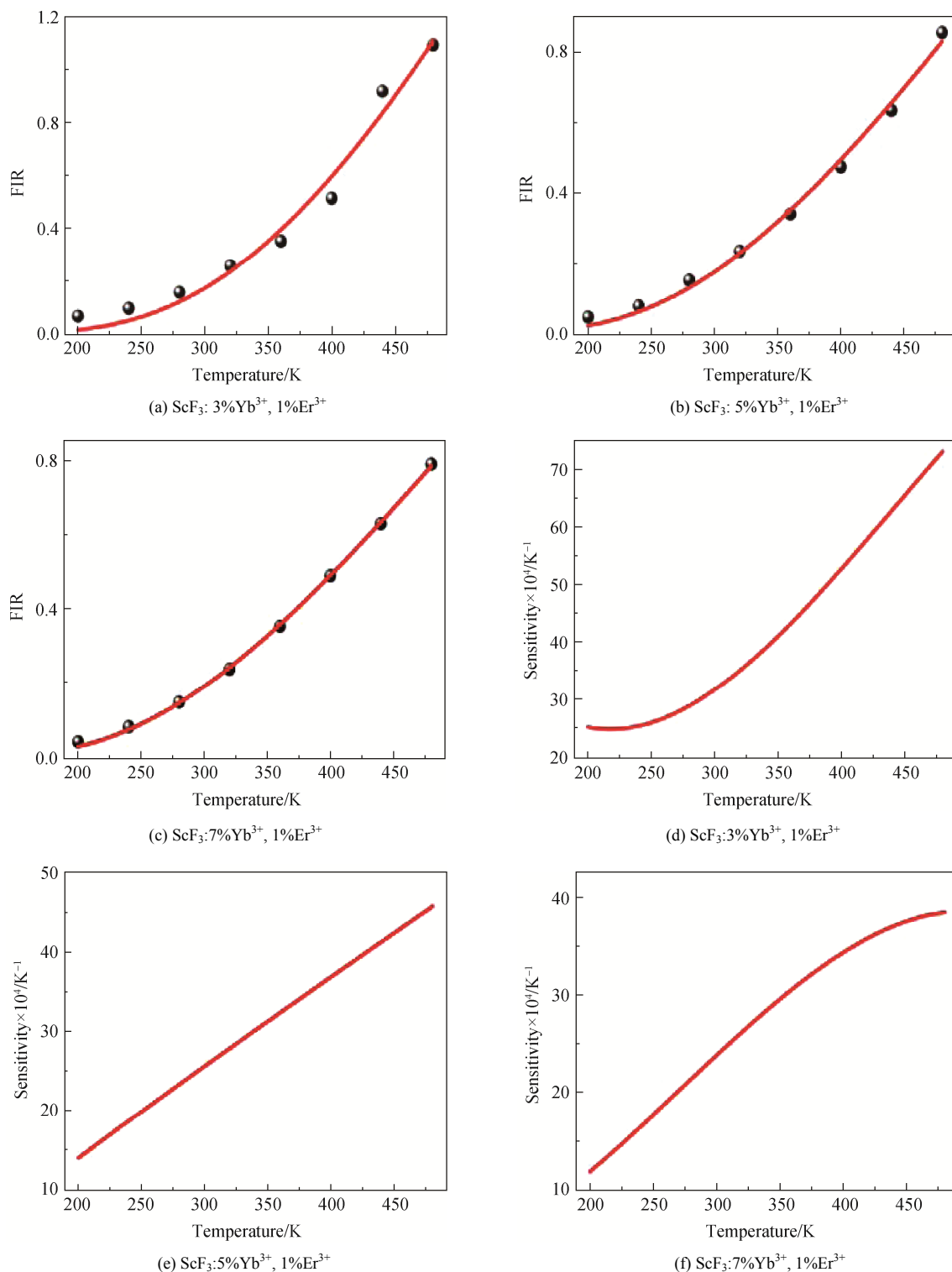


图 5 在 980 nm 激发下 $ScF_3: x\%Yb^{3+}/1\%Er^{3+}$ 纳米晶的 FIR 和灵敏度随温度变化曲线

Fig. 5 FIR and sensitivity of the $ScF_3: x\%Yb^{3+}/1\%Er^{3+}$ nanocrystals as function of temperature under 980 nm excitation

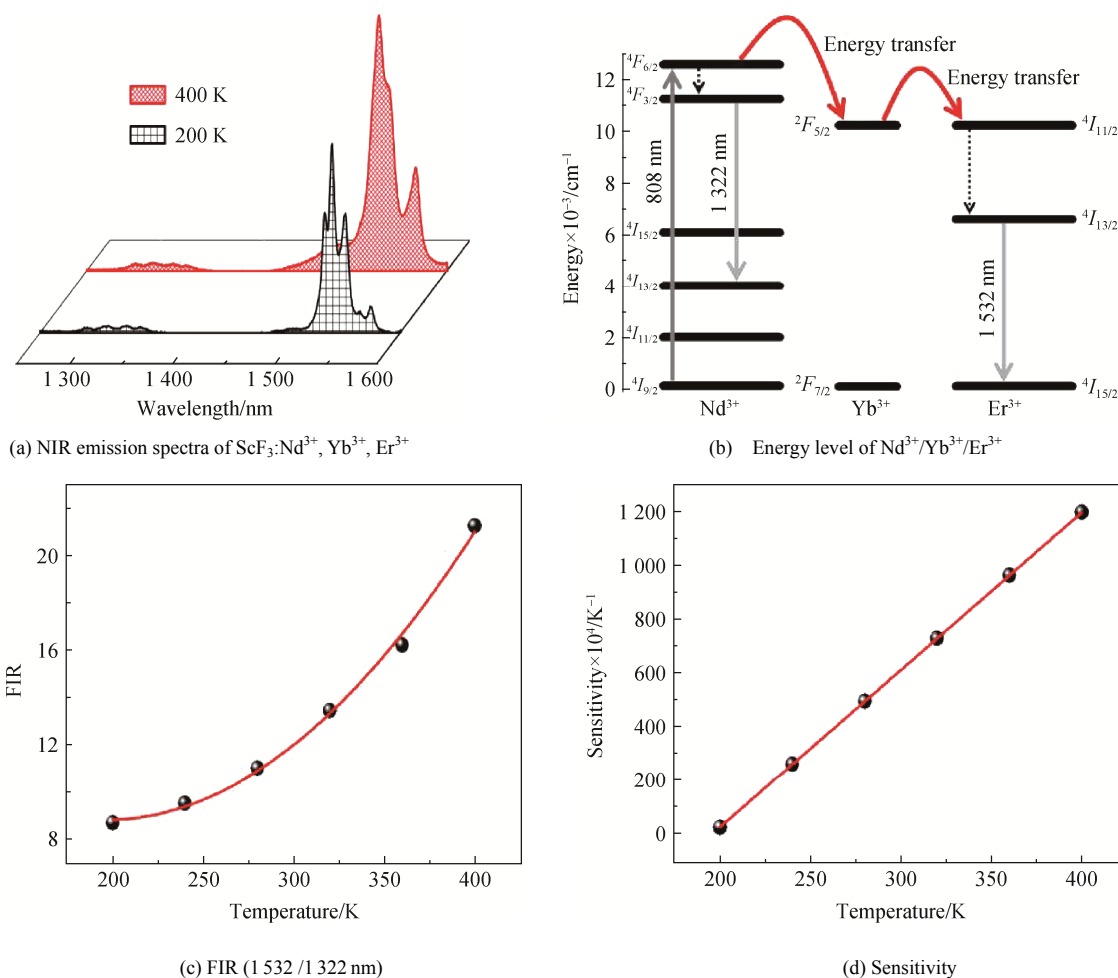
图6 808 nm激发下 $\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的发光过程及温度传感性能Fig. 6 Luminescence process and temperature sensing performance of $\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ under excitation at 808 nm

表 1 基于稀土离子掺杂发光材料的光学温度计的测温性能比较

Materials	Temperature/K	Max $S_a \times 10^4/\text{K}^{-1}$	Reference
$\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	563	0.039	[29]
$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	490	0.023	[30]
$\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$	543	0.011	[31]
$\text{Yb}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Er}^{3+}@\text{Yb}_2\text{WO}_6:\text{Er}^{3+}$	573	0.105	[19]
$\text{YPO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	563	0.088 5	[32]
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	85	0.097	[33]
$\text{ScF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	480	0.007 0	This work
$\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	400	0.112 0	This work

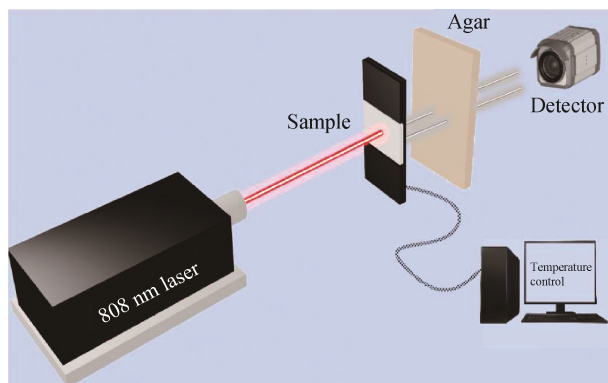
2.5 组织内温度传感实验

图 7 为温度测量曲线及校准示意图和红外热像仪与荧光强度比技术测得的温度对比。由图 7 可见, 首先, 在出光处添加薄琼脂片(约 1 mm 厚), 以此来模拟近红外光通过组织时的吸收和散射(图 7a)。 $\text{ScF}_3:\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒在琼脂薄片遮挡前后的归一化红外发射光谱见图 7b 插图。相比于 Nd^{3+} 的发射峰, Er^{3+} 的发射峰强度明显降低, 这是因为

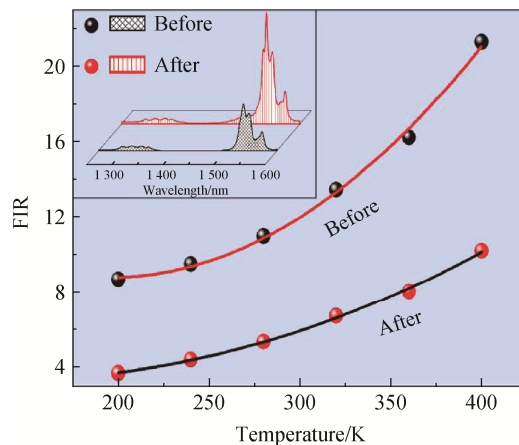
其发射波段位于不同的生物窗口区, 组织对其吸收和散射系数不同^[34]。由于这种差异的存在, 在实际测量过程中易引起巨大的测量误差, 因此, 在进行温度测量前对测温曲线进行矫正变就得尤为重要, 矫正后的测温曲线如图 7b 所示。随后, 将分散于水溶液中的 ScF_3 纳米颗粒注射到琼脂片中, 注射深度大约为 0.5 mm。并用吹风机对琼脂片持续加热, 利用红外热像仪监测琼脂片表面的温度(图

7c)。同时, 测量样品的光谱通过计算得到荧光强度比值, 将荧光强度比值代入校正后的测温曲线, 计算出处于组织内样品周围的实际温度。由图 7d 可以看出, 利用红外热像仪和荧光强度比技术得到

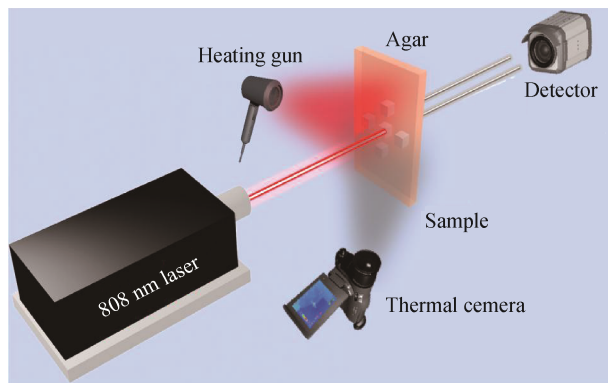
的温度结果基本一致。上述结果说明: 制备的长方体 $\text{ScF}_3: \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米颗粒可在生物组织内实现较高的灵敏度和温度传感性能, 在生物体内的温度探测方面有广泛的应用前景。



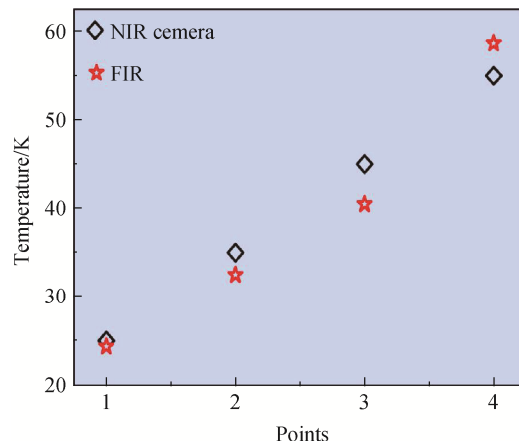
(a) Schematic diagram of temperature measurement calibration curve



(b) Temperature-dependent FIR and NIR emission spectra



(c) Schematic diagram of temperature detection in simulated tissue



(d) Tissue temperature measured by thermal imaging camera and FIR technology

图7 ScF_3 : 实际温度传感实验装置示意图和测温效果

Fig. 7 Schematic diagram of the actual temperature sensing experimental device and temperature measurement effect

3 结论

采用水热法制备了具有负热膨胀(NTE)特性的 ScF_3 基纳米上转换材料。在 980 nm 光照射下, 荧光粉 $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ ($x=3, 5, 7$) 均呈现出 2 组绿光发射和 1 组红光发射, 分别属于 Er^{3+} 的 ${}^2\text{H}_{11/2}/{}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁过程。随着温度从 80 K 升高到 480 K, $\text{ScF}_3: x\%\text{Yb}^{3+}/1\%\text{Er}^{3+}$ ($x=3, 5, 7$) 纳米晶的上转换发光强度整体分别提高了 18、34 倍和 22 倍。随着 Yb^{3+} 掺杂量的增加, 其绝对灵敏度逐渐降低分别为 0.0070 、 0.0046 K^{-1} 和 0.0038 K^{-1} 。为满足体内测温的需要合成了 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 三掺的 ScF_3 荧光粉, 晶格热收缩和多声子弛豫增强了 Er^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{13/2}$ 能级在高温下的发光强度。

并将 Er^{3+} 的 ${}^4\text{I}_{13/2}$ 和 Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 的发射强度比与温度相关联, 构建了近红外温度探针, 其绝对灵敏度可达 0.1120 K^{-1} (400 K)。通过体外模拟实验证明温度计在生物测温中的准确性。结果表明, NTE 材料在减小发光猝灭和基于 FIR 技术测温领域有重要的应用。

参考文献:

- [1] CHEN J, NING C, ZHOU Z, et al. Nanomaterials as photothermal therapeutic agents[J]. Prog Mater Sci, 2019, 99: 1–26.
- [2] DOUGHTY A C V, HOOVER A R, LAYTON E, et al. Nanomaterial applications in photothermal therapy for cancer[J]. Materials, 2019, 12(5): 779.
- [3] SUO H, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Upconverting $\text{LuVO}_4: \text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2@\text{Cu}_2\text{S}$ hollow nanoplateforms for self-monitored photothermal

- ablation[J]. *ACS Appl Mater*, 2018, 10(46): 39912–39920.
- [4] DENG X, LI K, CAI X, et al. A hollow-structured $\text{CuS}@\text{Cu}_2\text{S}@\text{Au}$ nanohybrid: synergistically enhanced photothermal efficiency and photoswitchable targeting effect for cancer theranostics[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(36): 1701266.
- [5] DU P, DENG A M, LUO L, et al. Simultaneous phase and size manipulation in $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles for a non-invasion optical thermometer[J]. *New J Chem*, 2017, 41(22): 13855–13861.
- [6] CAO B, BAO Y, LIU Y, et al. Wide-range and highly-sensitive optical thermometers based on the temperature-dependent energy transfer from Er to Nd in $\text{Er}/\text{Yb}/\text{Nd}$ codoped NaYF_4 upconversion nanocrystals[J]. *Chem Eng J*, 2020, 385: 123906.
- [7] FENG J, TIAN K, HU D, et al. A Triarylboron-based fluorescent thermometer: sensitive over a wide temperature range[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 123(35): 8222–8226.
- [8] ZHAO Y, WANG X, ZHANG Y, et al. Optical temperature sensing of up-conversion luminescent materials: fundamentals and progress[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152691.
- [9] ZHANG J, LI X, CHEN G. Upconversion luminescence of $\text{Ba}_9\text{Y}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$: $\text{Yb}^{3+}-\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Er}$, Ho , and Tm) phosphors for temperature sensing[J]. *Mater Chem Phys*, 2018, 206: 40–47.
- [10] SUO H, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Constructing multiform morphologies of $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ up-conversion nano/micro-crystals towards sub-tissue thermometry[J]. *Chem Eng J*, 2017, 313: 65–73.
- [11] SUO H, HU F, ZHAO X, et al. All-in-one thermometer-heater up-converting platform $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ operating in the first biological window[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(6): 1501–1507.
- [12] SUO H, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Ultra-sensitive optical nano-thermometer $\text{LaPO}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ based on thermos-enhanced nir-to-nir emissions[J]. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124506.
- [13] FISCHER L H, HARMS G S, WOLFBEIS O S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(20): 4546–4551.
- [14] LAIA A S, HORA D A, REZENDE M V S, et al. Nd^{3+} -doped LiBaPO_4 phosphors for optical temperature sensing within the first biological window: a new strategy to increase the sensitivity[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125742.
- [15] DU P, HOU Y, LI W, et al. Ultra-high sensitivity of multicolor Sm^{3+} -doped LiSrVO_4 phosphors for contactless optical thermometers[J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(29): 10224–10231.
- [16] SUO H, ZHAO X, ZHANG Z, et al. Rational design of ratiometric luminescence thermometry based on thermally coupled levels for bioapplications[J]. *Laser Photon Rev*, 2021, 15(1): 2000319.
- [17] XUE J, NOH H M, CHOI B C, et al. Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient $\text{Bi}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ energy transfer in emitting-color tunable GdNbO_4 phosphors[J]. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122861.
- [18] ZOU H, YANG X, CHEN B, et al. Thermal enhancement of upconversion by negative lattice expansion in orthorhombic $\text{Yb}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(48): 17255–17259.
- [19] LV H, DU P, LUO L, et al. Negative thermal expansion triggered anomalous thermal upconversion luminescence behaviors in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{Y}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ microparticles for highly sensitive thermometry[J]. *Mater Adv*, 2021, 2(8): 2642–2648.
- [20] RÜDEL R, Zite-Ferenczy F. Interpretation of light diffraction by cross-striated muscle as Bragg reflexion of light by the lattice of contractile proteins[J]. *J Phys*, 1979, 290(2): 317–330.
- [21] HU L, CHEN J, Sanson A, et al. New insights into the negative thermal expansion: Direct experimental evidence for the “guitar-string” effect in cubic ScF_3 [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(27): 8320–8323.
- [22] CLAPP A R, MEDINTZ I L, MATTOUSSI H. Förster resonance energy transfer investigations using quantum - dot fluorophores[J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7(1): 47–57.
- [23] JIN M, WU Y, ZHANG Z, et al. Excitation wavelength-dependent multi-color emitting phosphor $\text{Ba}_2\text{GdTaO}_6$: $\text{Mn}^{4+}, \text{Er}^{3+}$ for application in anti-counterfeiting[J]. *Opt Laser Technol*, 2022, 152: 108144.
- [24] WANG Y, CHEN B, WANG F. Overcoming thermal quenching in upconversion nanoparticles[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(6): 3454–3462.
- [25] WU Y, SUO H, HE D, et al. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ green phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 106: 14–18.
- [26] ZHAO Y, BAI G, HUA Y, et al. Optical thermometry based on upconversion emission of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped bismuth titanate microcrystals[J]. *J Lumin*, 2020, 221: 117037.
- [27] LIU M, GU M, TIAN Y, et al. Multifunctional $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ one-dimensional nanofibers: electrospinning synthesis and concentration-modulated upconversion luminescent properties[J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(16): 4025–4033.
- [28] JIN M, XIANG J, CHEN Y, et al. Optically thermometric sensitivities of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-doped hosts with different phonon energy[J]. *J Lumin*, 2022, 244: 118692.
- [29] CHEN S, SONG W, CAO J, et al. Highly sensitive optical thermometer based on FIR technique of transparent NaY_2F_7 : $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glass ceramic[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 825: 154011.
- [30] WU Y, SUO H, HE D, et al. Highly sensitive up-conversion optical thermometry based on $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ green phosphors[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 106: 14–18.
- [31] CHEN X, ZHENG Z, TENG L, et al. Self-calibrated optical thermometer based on luminescence from SrLu_2O_4 : $\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(62): 35422–35428.
- [32] DING M, ZHANG M, LU C. $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ tri-doped YPO_4 submicroplates: a promising optical thermometer operating in the first biological window[J]. *Mater Lett*, 2017, 209: 52–55.
- [33] LOJPUR V, NIKOLIC M, MANCIC L, et al. Y_2O_3 : Yb, Tm and Y_2O_3 : Yb, Ho powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(2): 1129–1134.
- [34] QIU X, ZHOU Q, ZHU X, et al. Ratiometric upconversion nanothermometry with dual emission at the same wavelength decoded via a time-resolved technique[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1–9.