

耦合热冷台附件实现上转换发光材料温度传感的研究

前言

许多发光材料的发光特性随温度、压力或化学物质的存在而变化。这种特性在发光传感器的开发中得到了长期的应用。除了化学传感外，发光测温法也是最常用的传感方法之一。与其他方法不同，它不需要宏观的探针与探测区域进行物理接触。这是发光测温法无可比拟的优势。例如，可以功能化的发光纳米颗粒进入生物靶，荧光显微镜可以准确探测不同区域的温度。这种纳米测温法在医学领域有很大的潜力，如：对温度高于平均值的癌细胞进行成像^[1]。

发光测温可以根据强度、线宽、光致发光寿命或光谱位移的变化来进行。由于镧系离子的稳定性和窄光谱特性，很容易识别到这些变化，因此在温度传感的应用中经常使用镧系离子^[2]。此外，镧系掺杂材料呈现上转换发光性质：可被近红外(NIR)光激发，在光谱可见光区发射。近红外光谱激发减少了生物组织的自吸收和散射，因此远程激励变得更加容易。由于这一性质，越来越多的温度生物成像研究使用无机纳米掺杂镧离子制备上转换纳米颗粒 (UCNPs)^[3]。

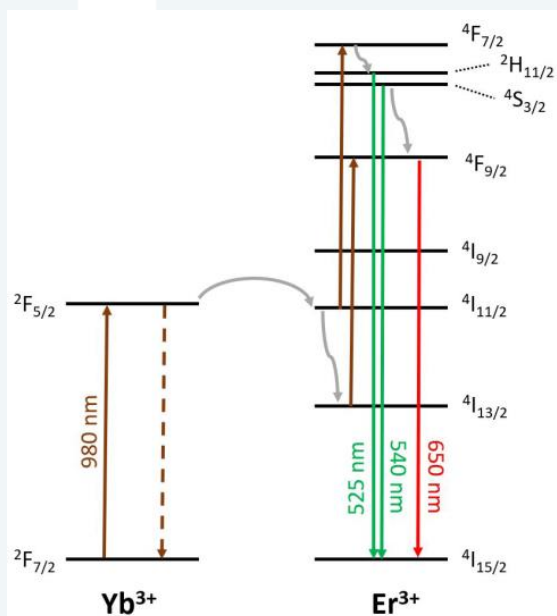


图 1. $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ 上转换发光机理的结构示意图，其中红色和绿色的线代表发射跃迁。灰色的线代表非辐射跃迁。

图 1 是普通的上转换荧光粉 $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ 发光机理的示意图。至少需要两个 980nm 的光子去激发样品来产生可见区的发射。除了直接激发 Er^{3+} 离子外，还存在从激发态 Yb^{3+} 与 Er^{3+} 激发态的能量转，该材料在可见光光谱的蓝色、绿色和红色区域发光。取决于跃迁过程中 Er^{3+} 能级的高低。

天美创科仪器(北京)有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e til_ai@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

上转换的测温法通常集中使用 525nm 和 540nm 两个波长的发射峰，分别对应 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁。 $^2H_{11/2}$ 和 $^2H_{11/2}$ 两个能级在能量上紧密间隔，因此他们实际上处于热平衡状态。因此，它们的粒子数比例可以用玻尔兹曼分布来表示：

$$\frac{N_H}{N_S} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

式中， N_i 是能级 i 上的粒子数， ΔE 是两个能级间的能量差， k 是玻尔兹曼常数， C 是简并常数。

基于此，525nm 与 540nm 处荧光强度的比值 R_{HS} 可用来推出 $^2H_{11/2}$ 与 $^4S_{3/2}$ 的比值，从而能够计算出样品的温度。爱丁堡 (Edinburgh Instruments) 荧光光谱仪 FLS1000 通过光纤耦合变温台能够完成该测试项目。此变温台不仅能够保证在 FLS1000 和显微镜下研究的为同一样品，并且没有任何中间样品转移步骤。本篇应用通过 FLS1000 荧光光谱仪耦合变温台对上转换样品 $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ 进行不同温度下上转换发光的测试。

测试方法与样品

测试样品为 $NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F_4$ 上转换发光粉末，购置于 Sigma Aldrich。将样品放置于 Linkam HFS350EV-PB4 冷热台里的石英样品池中。通过光纤将冷热台与 FLS1000 样品仓相连接。

使用稳态光源 Xe2 980nm 进行激发，激光能量要低，以防止样品变热。使用 980nm 的激光器往往会造成样品受激光照射而变热^[4]。FLS1000 配置：双单色器，标准检测器 PMT-900。

时间分辨的寿命测试使用脉冲氙灯($\mu F2$)作为激发光源，采用 MCS 模式测试发光寿命，并使用爱丁堡高级寿命软件 FAST 进行分析拟合。

测试结果与讨论

使用 FLS1000 的 Fluracle 中温度 mapping 的测试功能，分别测试从 -100°C 到 80°C 每间隔 20°C 温度范围内，样品上转换发射的红光及绿光随温度的变化情况。结果如图 2（上转换绿光）和 3（上转换红光）所示。图 2 中上转换绿光发射峰是由于 Er^{3+} 的 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 两个能级跃迁产生的。 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 对应发射峰的强度随着温度升高而降低。但是 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 对应的谱带表现的稍有不同：在 273K 以下，随着温度的增加其发光强度降低。但当温度继续升高时，增长缓慢。

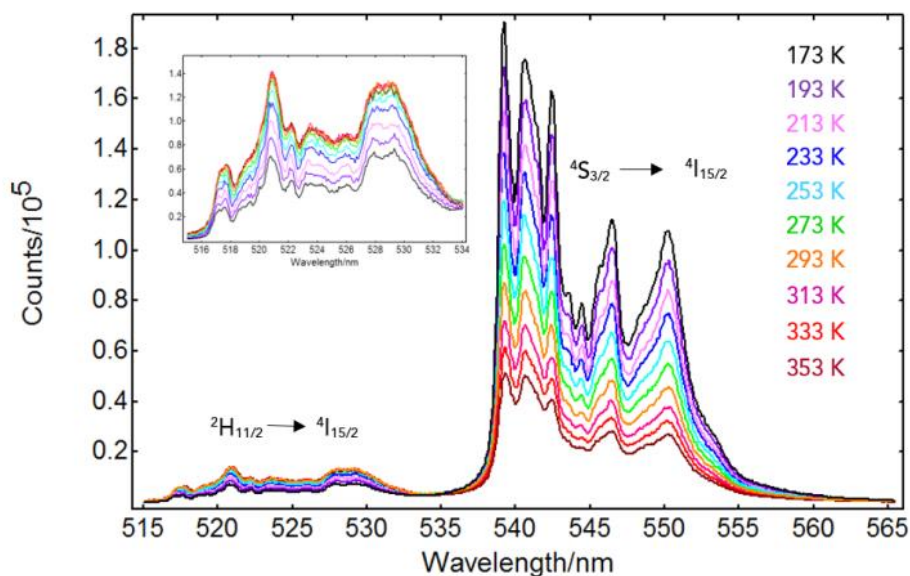


图2. $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ 温度相关的发射图谱（绿光部分）。使用耦合 Linkam 冷热台的 FLS1000 光谱仪进行测试。测试条件： $\lambda_{\text{ex}}=980\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{ex}}=10\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}}=10\text{ nm}$, 步进 $\text{step}=0.10\text{ nm}$, 积分时间=1s/step。内插图为对应 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁的发射范围的放大图。

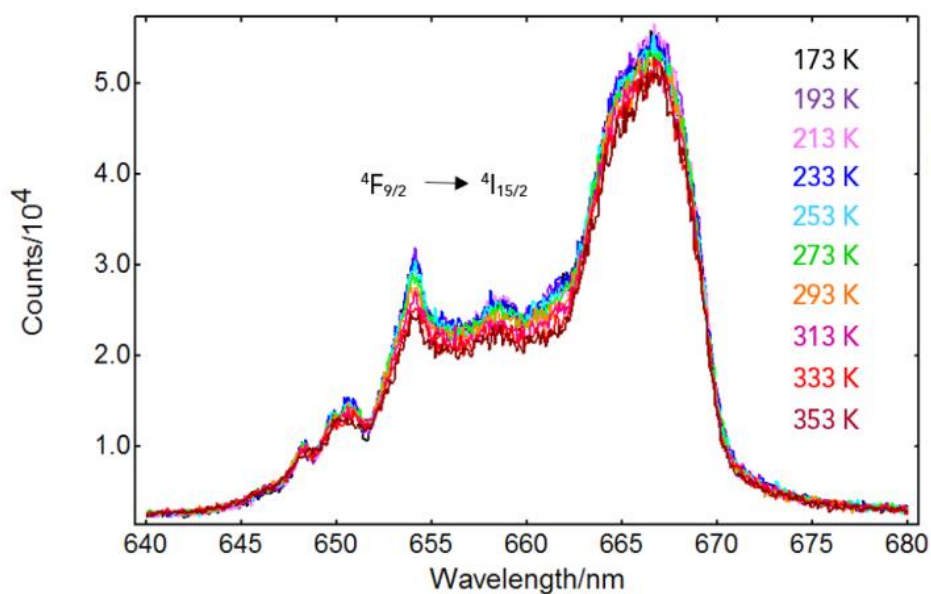


图3. $\text{NaY}_{0.77}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$ 温度相关的发射图谱（红光部分）。使用耦合 Linkam 冷热台的 FLS1000 光谱仪进行测试。测试条件： $\lambda_{\text{ex}}=980\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{ex}}=10\text{ nm}$, $\Delta\lambda_{\text{em}}=10\text{ nm}$, 步进 $\text{step}=0.10\text{ nm}$, 积分时间=1s/step。

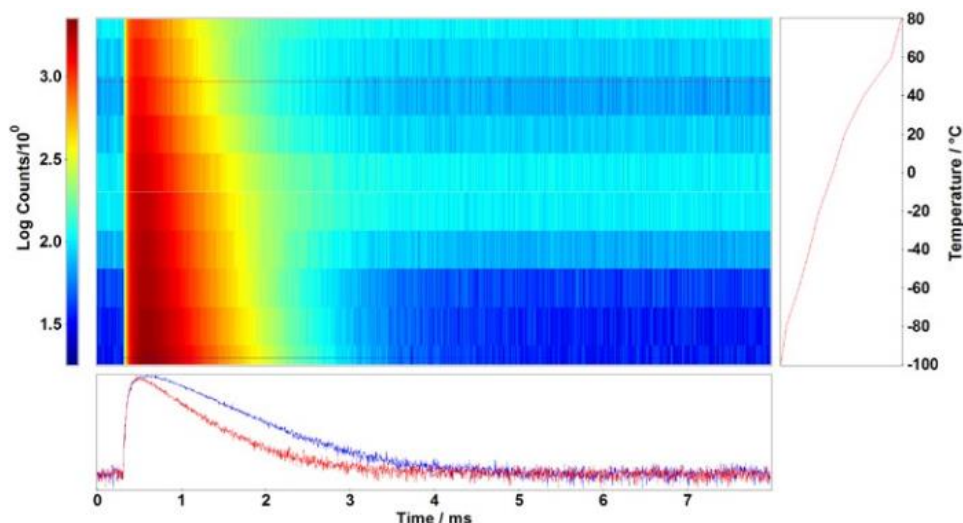


图 4. NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₄ 温度相关的寿命三维谱图。使用耦合 Linkam 冷热台的 FLS1000 光谱仪进行测试。测试 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 对应的发射。测试条件： $\lambda_{ex}=980\text{nm}$, $\Delta\lambda_{ex}=15\text{nm}$, $\lambda_{em}=541\text{nm}$, $\Delta\lambda_{em}=10\text{nm}$, 灯源频率=100Hz, 采集时间：每条衰退曲线采集 5 分钟。红色和蓝色曲线分别代表-100°C和 40°C下的测试结果。

随着温度的增加，非辐射弛豫过程降低了整体的上转换发光过程。有关温度的猝灭的动力学可以通过图 4 所示的温度相关的三维寿命谱图来进行研究，当温度增加时，该样品的发光寿命从 640 μs 降低至 530 μs ，有明显下降。

回到图 2 和图 3，从 $^4S_{3/2}$, $^2H_{11/2}$ 到 $^4F_{9/2}$ 的弛豫过程相对增加了红色光的发射强度。这可以从图 5 (a) 的温度 Rrg 函数看出。 $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的比值， R_{HS} 是优异的温度指数参数(前言已介绍过)，图 5 (b) 是 R_{HS} 随温度的变化图，图 5 (c) 是相同数据的对数值。有趣的是， R_{HS} 并没有遵循玻尔兹曼曲线：在高温下，额外的弛豫过程发生并引发 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 跃迁的“缓慢增加”。这与之前的报告一致^[5,6]，证明了上转换的复杂动力学过程： $^4H_{11/2}$ 到 $^4S_{3/2}$ 的非辐射过程在高温下变得更为重要，所以粒子数与 R_{HS} 不相等。应该指出不同温度下的 R_{HS} 很大程度上取决于样品颗粒的大小^[4,6]。

为了说明上转换测温的概念，将曲线的低温区域拟合到图 5 (c)所示的直线玻尔兹曼图中，可以得到荧光测温系统 S 的相对灵敏度。这是评价发光温度计系统的一个有用参数，计算方法如下：

$$S = 100\% \times \left(\frac{\Delta E}{kT^2} \right)$$

图 5 的斜率为 $-\Delta E/k$ ，在 20°C 的灵敏度为 1.0%K⁻¹。这一结果与类似的上转换测温系统是一致的。

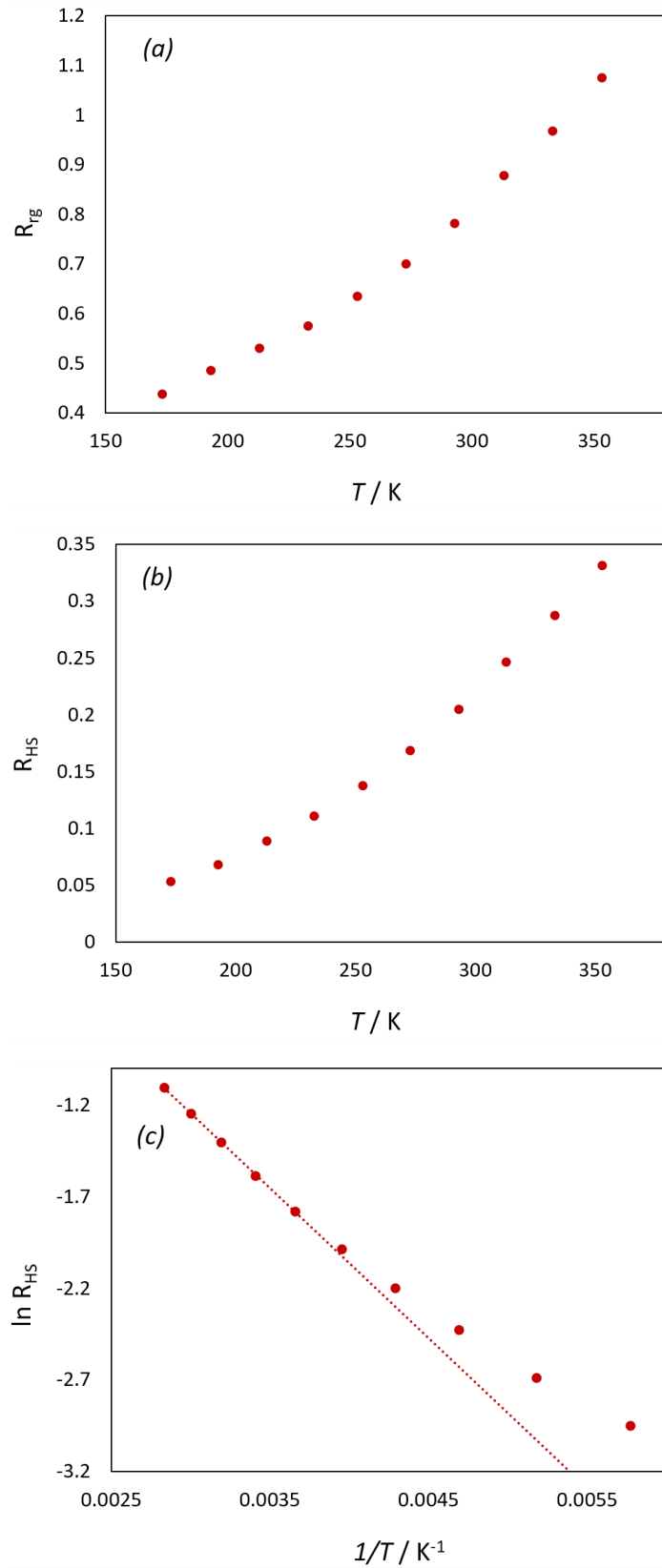


图 5. 上转换发射带强度的比值随温度变化的函数图： (a) 红光和绿光的比值 (b) $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 和 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 的比值 (c) 图(b)的对数数据图。与玻尔兹曼图第一部分的线性拟合如(c)所示。

结论

NaY_{0.77}Yb_{0.20}Er_{0.03}F₄ 温度相关上转换发光强度及寿命均可使用爱丁堡荧光光谱仪 FLS1000 耦合 Linkam 冷热台进行测试。 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 的比值可发光测温系统中的温度探针, 其灵敏度为 $1.0\%\text{K}^{-1}$ 。通过光纤耦合的 Linkam 冷热台附件能够使用户在发光测试和显微镜下灵活轻松切换, 中途不需要样品转移步骤。

参考文献

- [1] C. D. S. Brites, et al., *Nanoscale* 4, 4799-4829 (2012)
- [2] M. D. Dramianin, *Methods Appl. Fluoresc.* 4, 042001 (2016)
- [3] M. González-Béjar and J. Pérez-Prieto, *Methods Appl. Fluoresc.* 3, 042002 (2015)
- [4] S. Zhou, et al., *Optics Communications* 291, 138-142 (2013)
- [5] X. Bai, et al., *J. Phys. Chem. C* 111, 13611-13617 (2007)
- [6] W. Yu, et al., *Dalton Trans.* 43, 6139-6147 (2014)