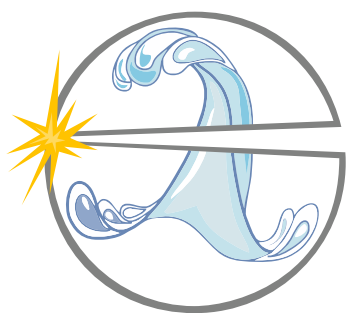


**ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ**



ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА — 2024

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ТОМ 1

**Красноярск
16–20 сентября 2024 года**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Сибирский федеральный университет
Институт инженерной физики и радиоэлектроники

Национальный исследовательский университет ИТМО
Научно-образовательный центр фотоники и оптоинформатики

Российская академия наук
Сибирское отделение
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр»
Институт физики им. Л. В. Киренского

ЕНИСЕЙСКАЯ ФОТОНИКА – 2024

Всероссийская научная конференция
с международным участием

тезисы докладов

16 – 20 сентября 2024 г.

Красноярск
2024

УДК 535
ББК 22.34
Е 63

Енисейская Фотоника – 2024. Всероссийская научная конференция с международным участием. Тезисы докладов. 16–20 сентября 2024 года, Красноярск. Т. 1. – Изд-во ИФ СО РАН, 2024. – 299 с.

В сборнике представлены тезисы докладов всероссийской научной конференции с международным участием «Енисейская Фотоника – 2024» проходившей в г. Красноярске с 16 по 20 сентября 2024 г. Сборник предназначен для научных сотрудников, аспирантов, преподавателей и студентов, интересующихся проблемами фотоники, оптики и спектроскопии. Печатаются по решению Программного комитета конференции в авторской редакции.

ISBN 978-5-6050879-2-2

ISBN 978-5-6050879-2-2



© Коллектив авторов, 2024
© Сибирский федеральный университет, 2024
© Университет ИТМО, 2024
© Институт физики им. Л. В. Киренского, 2024

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ CeO_2 И $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Er^{3+} И $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

А. К. Докудовская^{1*}, Р. М. Рахматуллин¹, О. А. Морозов^{1,2}, С. Л. Кораблева¹,
Е. И. Олейникова¹, В. В. Семашко^{1,2}, М. С. Пудовкин¹.

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Российская Федерация, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

*E-mail: fyz0561999@gmail.com

²Физико-технический институт им. Завойского, ФИЦ Казанский научный центр РАН
420029, Российская Федерация, Казань, Сибирский тракт, д. 10/7

Здесь сообщается о легком сухом синтезе композитных наночастиц $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$, легированных ионами Er^{3+} и $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, с использованием бифторида аммония (NH_4HF_2) и отжига на воздухе, соответственно. Данные методы позволяют синтезировать композитные наночастицы с различным соотношением CeO_2 и CeF_3 . Что касается структуры $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$: Er^{3+} (0,1 ат. %), интенсивность люминесценции ионов Ce^{3+} и Er^{3+} увеличивается в 3,5 раза после процедуры фторирования, что говорит об увеличении концентрации Ce^{3+} и Er^{3+} с последующей эффективной передачи энергии ионам Er^{3+} . В случае наночастиц $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} , Yb^{3+} имеет место противоположная процедура синтеза. При резонансном возбуждении ионов Nd^{3+} у композитов $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} , Yb^{3+} наблюдается эмиссия как Nd^{3+} , так и Yb^{3+} . В то время как в однофазных частицах CeO_2 : Nd^{3+} , Yb^{3+} преимущественно наблюдается эмиссия Yb^{3+} .

Наночастицы на основе редкоземельных элементов (НЧ) являются перспективными наноматериалами для применения в различных областях, таких как катализ, медицина, оптоэлектроника, биоизображение [1, 2] и измерение температуры [3]. Имеются многочисленные публикации о применении обоих типов НЧ церия для катализа и медицинских целей. НЧ диоксида церия (или церия - CeO_2) широко изучались благодаря его замечательным свойствам, таким как способность аккумулировать кислород, а также способности сохранять структуру типа флюорита при высокой концентрации кислородных вакансий. Эти свойства связаны с легким переходом между степенями окисления 4+ и 3+ в церии. Присутствие ионов Ce^{4+} и Ce^{3+} обеспечивает окислительно-восстановительную активность на поверхности НЧ CeO_2 и оказывает выдающееся антиоксидантное действие. Это позволяет НЧ CeO_2 действовать как противовоспалительные агенты, что делает их потенциально инновационными терапевтическими инструментами. Выдающиеся свойства НЧ CeO_2 и CeF_3 можно объединить путем синтеза композитных НЧ $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$. В свою очередь, процедура допирования может увеличить область применения данных соединений. Например, его можно использовать для измерения температуры, фотодинамической терапии, индуцированной рентгеновскими лучами, катализа, повышающего и понижающего преобразования и в других областях.

Целью моей работы было изучение влияния двухфазного состава $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$ на люминесцентные свойства редкоземельных элементов Er^{3+} и пары $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

А. $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$: Er^{3+} (0,1 ат. %).

Двухфазные наночастицы $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$: Er^{3+} (0,1 ат. %) были получены при отжиге в атмосфере бифторида аммония (NH_4HF_2) при 300 °С 2 часа наночастиц CeO_2 : Er^{3+} (0,1 ат. %). Церий имеет две степени окисления 3+ и 4+, а относительная концентрация зависит от окислительно-восстановительных условий процесса пробоподготовки. При возбуждении Ce^{3+} на длине волны 355 нм в 5д состояние отчетливо виден широкий пик эмиссии Ce^{3+} с центром ~440 нм. Также происходит передача энергии от Ce^{3+} к Er^{3+} через возбужденное состояние $^4\text{F}_{5/2}$ Er^{3+} . Кроме того, происходят безызлучательные переходы из возбужденного состояния Er^{3+} $^4\text{F}_{5/2}$ в низшие состояния $^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}$. В частности, суммарная интенсивность люминесценции 4f-4f переходов Er^{3+} наночастиц $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$: Er^{3+} (0,1 ат. %) в 3,5 раза выше по сравнению с CeO_2 : Er^{3+} (0,1 ат. %) как при УФ, так и при резонансном возбуждении (рис. 1 (а)). Вероятно, это может быть связано с повышенной концентрацией трехвалентных редкоземельных ионов в кубически-искаженной среде и наблюдаемые явления требуют дальнейшего изучения.

Б. $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %).

В случае наночастиц $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) имеет место противоположная процедура синтеза, отжиг образцов CeF_3 : Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) происходил на воздухе при 1000 °С при различных временах 15, 30, 60 и 90 минут. Здесь у частиц CeF_3 : Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) при резонансном возбуждении Nd^{3+} (в состоянии $^2\text{H}_{9/2}$ - $^4\text{F}_{5/2}$, $\lambda_{\text{ex}} = 790$ нм) эмиссия Yb^{3+} почти не наблюдается. Однако после отжига на воздухе и формирования двухфазных образцов $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) наблюдаются эмиссии как Nd^{3+} , так и Yb^{3+} (рис.1 (б)). В однофазных наночастицах CeO_2 : Nd^{3+} , Yb^{3+} при тех же условиях возбуждения наблюдается только эмиссия Yb^{3+} , люминесценция Nd^{3+} почти не заметна. Это явление может быть связано с несколькими факторами, включая трансформацию фононного спектра и изменение параметров кристаллической решетки, влияющие на расстояние между донором (Nd^{3+}) и акцептором (Yb^{3+}). Температурно-зависимая спектральная характеристика $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) показала, что их можно использовать в дистанционном люминесцентном измерении температуры.

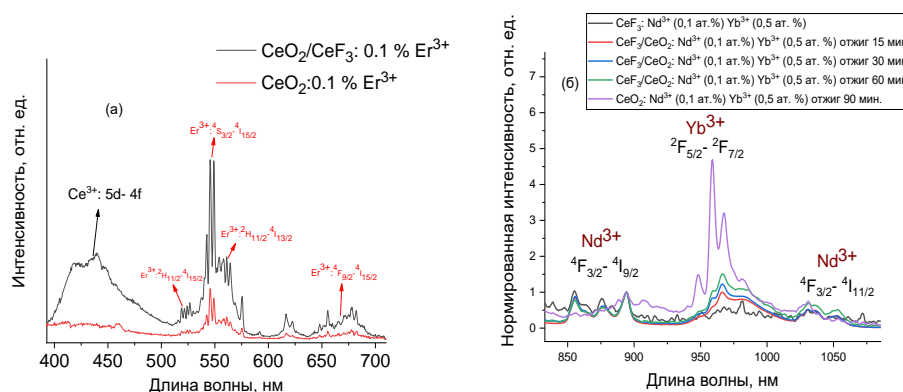


Рис.1. (а) Спектры люминесценции образцов $\text{CeO}_2/\text{CeF}_3$: Er^{3+} (0,1 ат. %) и CeO_2 : Er^{3+} (0,1 ат. %), полученные при комнатной температуре $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм в полосу поглощения Ce^{3+} 5d состояния, (б) спектры люминесценции образцов $\text{CeF}_3/\text{CeO}_2$: Nd^{3+} (0,1 ат. %), Yb^{3+} (0,5 ат. %) при различных временах отжига на воздухе при 1000 °С, полученные при комнатной температуре $\lambda_{\text{ex}} = 790$ нм в полосу поглощения Nd^{3+} $^2\text{H}_{9/2}$ - $^4\text{F}_{5/2}$ состояний.

Исследование выполнено за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности. Проект FZSM-2022-0021.

Список литературы

1. Chen C., Li C., Shi Z. Current advances in lanthanide-doped upconversion nanostructures for detection and bioapplication //Advanced Science. – 2016. – Т. 3. – №. 10. – С. 1600029.
2. Walkey C. et al. Catalytic properties and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles //Environmental Science: Nano. – 2015. – Т. 2. – №. 1. – С. 33-53.
3. Ginkel A. et al. Optical Temperature Sensors Based on Down-Conversion Nd^{3+} , Yb^{3+} : LiYF_4 Microparticles //Photonics. – MDPI, 2023. – Т. 10. – №. 4. – С. 375.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ СЕНСОРИКА НА ОСНОВЕ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФТОРИДОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Eu^{3+} : ПРОЦЕССЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ, РОЛЬ ДЕФЕКТОВ

Е. И. Олейникова^{1*}, М. С. Пудовкин¹, О. А. Морозов¹, С. Л. Кораблева¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, Российская Федерация, Казань, ул. Кремлёвская, д. 18

*E-mail: Kate15-05@mail.ru

В данной работе впервые определен коэффициент распределения ионов Gd^{3+} в матрице LiYF_4 ($k=0,84$), проведена спектрально-кинетическая характеристика образцов $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0,05$; $0,3$ и $0,7$) и LiGdF_4 : Eu^{3+} . Было обнаружено интенсивное свечение центров окраски при низких температурах, на зависимости интенсивностей свечения центров окраски и ионов Eu^{3+} получены высокие значения температурной чувствительности ($S_a=0,36\text{K}^{-1}$ (100 K) и $S_a=0,035\text{K}^{-1}$ (310 K)).

Кристалл LiGdF_4 является новым сложносинтезируемым соединением, который представляет собой актуальный материал в квантовой электронике [1], сенсорике [2] и фотовольтаике [3].

К задачам и цели данной работы можно отнести характеризацию микрочастиц LiYF_4 : Gd^{3+} и LiGdF_4 допированного ионами Eu^{3+} , а также исследование таких параметров их люминесценции, как форма спектра люминесценции и кинетики затухания люминесценции в зависимости от температуры. Также в данной работе определен коэффициент распределения ионов Gd^{3+} в матрице LiYF_4 , который равняется $k=0,84$.

Микрочастицы LiYF_4 : Gd^{3+} были получены путем перемалывания кристаллов, синтезированных методом Бриджмана-Стокбаргера. Фазовый состав был подтвержден методом порошкового рентгенофазового анализа, люминесцентные характеристики были исследованы методом лазерной абсорбционной спектроскопии.

Времена затухания люминесценции в диапазоне $100 - 300\text{ K}$ ведут себя сложным образом (Рис. 1), что, по-видимому, является следствием наложения процессов многофоновой безызлучательной релаксации и пленения излучения. Для образцов $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0,05$; $0,3$ и $0,7$) время затухания люминесценции укорачивается с увеличением температуры, особенно явно это становится заметно с $200-220\text{ K}$ и происходит из-за доминирующего процесса многофоновой релаксации на дефектах. Однако для образца LiGdF_4 наблюдается обратная тенденция увеличение времени затухания люминесценции с ростом температуры из-за возрастания вклада процесса пленения излучения, начиная с 200 K . Также мы замечаем, что время затухания люминесценции t_{decay} для образца LiGdF_4 значительно ниже остальных, это связано с концентрационным тушением в образце. После проведенных экспериментов для дальнейшего исследования был выбран образец LiGdF_4 , так как в нем происходит два температурно-зависимых процесса: многофоновая релаксация на дефектах и пленение возбуждения, вследствие чего, мы можем получить более высокую температурную чувствительность.

На рисунке 2 видим большое количество интенсивных узких полос люминесценции Eu^{3+} и практически не видим полосы люминесценции Gd^{3+} . Данное явление мы объясняем эффективной передачей энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+} . Данное наблюдение было проверено с помощью образца LiYF_4 : Eu^{3+} (3 ат.%), который при таком же возбуждении 274nm не демонстрировал люминесценцию Eu^{3+} . Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности исследуемых материалов в качестве покрытий для кремниевых солнечных батарей.

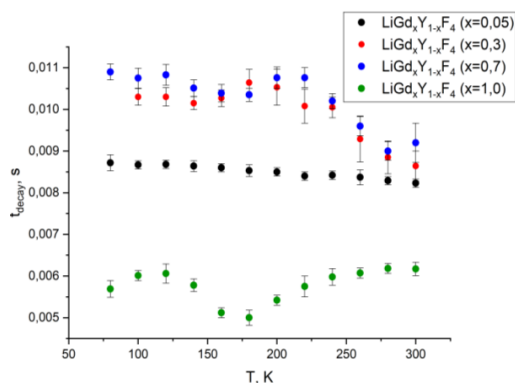


Рисунок 1. Время затухания люминесценции (t_{decay}) образцов $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0,05; 0,3; 0,7$ и $1,0$) на длине волны 312 нм (${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$) в диапазоне температур 100- 300K

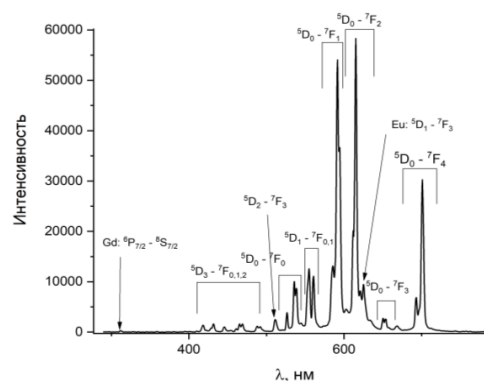


Рисунок 2. Спектр люминесценции образца $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}$ (1 ат.%) при комнатной температуре (возбуждение 274нм)

Также для данных образцов встречается еще один интересный с точки зрения температурной сенсорики процесс - широкополосное излучение при низких температурах (рис. 3, 4).

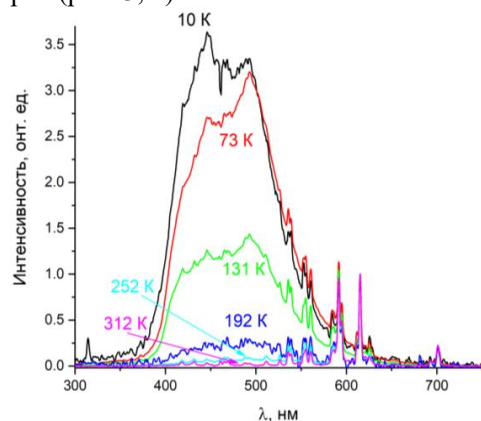
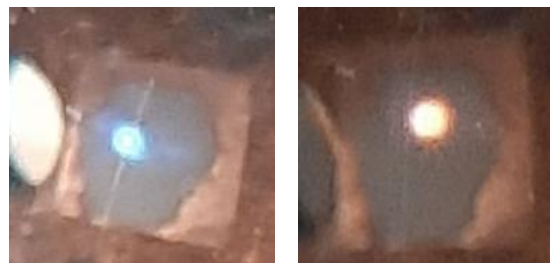


Рисунок 3. Спектр люминесценции образца $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 ат.%) в диапазоне температур 10-290K, при возбуждении 274нм (Gd^{3+}).



а) 100 K

б) 300 K

Рисунок 4. Иллюстрация цвета свечения образцов при температуре: а) 100 K, б) 300 K

Полученные температурные чувствительности, основанные на отношении интегральных интенсивностей люминесценции центров окраски и ионов Eu^{3+} . В образце $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 ат.%) была получена конкурентная температурная чувствительность $S_a=0.035\text{K}^{-1}$ в диапазоне 300-320 K, и рекордная температурная чувствительность $S_a=0.36\text{K}^{-1}$ в диапазоне 90-120 K.

Исследование выполнено за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности. Проект FZSM-2022-0021.

Список литературы

1. O. A. Morozov, S. L. Korableva, L.A. Nurtdinova et al. Growth and characterization of optical and thermal properties of LiGdF_4 single crystal // *Optical Materials*, vol. 137, p. 113490, 2023.
2. L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier et al. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe // *Applied Physics Letters*, vol. 87(18), p. 184105, 2005.
3. S. Sheoran et al. Down-conversion characteristics of Eu^{3+} doped $\text{M}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ and Sr) nanomaterials for innovative solar panels // *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 29(4), pp. 457-465, 2019.