

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КОНКУРС
НА ЛУЧШУЮ НАУЧНУЮ РАБОТУ
СТУДЕНТОВ КАЗАНСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
2023 ГОДА

Сборник статей



Издательский дом Маковского
Казань, 2023

УДК 001.1(082)
ББК 72я43
К64

К64 Конкурс на лучшую научную работу студентов Казанского федерального университета 2023 года. Сборник статей [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 34,3 Мб). – Казань: Издательский дом Маковского, 2023. – 295 с. – Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. – Режим доступа: https://kpfu.ru/portal/docs/F98904631/KFU_Stati.KLNR_2023.pdf. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-904613-29-7

УДК 001.1(082)
ББК 72я43

ISBN 978-5-904613-29-7

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И СЕНСОРИКИ

Олейникова Е.И.

*Научный руководитель – канд. физ.-мат. наук, доцент Низамутдинов А.С.,
научный консультант – канд. физ.-мат. наук Пудовкин М.С.*

В современном мире существует потребность в бесконтактных способах измерения температуры с высоким пространственным разрешением для целей клеточной биологии, гипертермии [1] и сенсорики мироустройств [2]. Одним из таких способов является люминесцентная термометрия, где в качестве температурного зонда служит нано– или микро-люминофор, параметры сигнала люминесценции которого зависят от температуры. Дизайн таких люминофоров является очень актуальной задачей.

К задачам и цели данной работы можно отнести расчет коэффициента распределения ионов Gd^{3+} в матрице LiYF_4 и характеристика частиц $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ и $\text{Eu}^{3+}:\text{LiGdF}_4$, а также исследование таких параметров их люминесценции, как форма спектра люминесценции и кинетики затухания люминесценции в зависимости от температуры.

Частицы были получены путем перемалывания соответствующих кристаллов. Фазовый состав был определен методом порошкового рентгенофазового анализа на дифрактометре «Shimadzu XRD-7000S, $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ нм), люминесцентные характеристики были исследованы методом лазерной абсорбционной спектроскопии. Оптическое возбуждение производилось лазером $\lambda = 274$ нм ($T=10$ нс, $\nu=10$ Гц), переход ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_j$ (Gd^{3+}). Регистрация спектров и кинетик люминесценции осуществлялась с использованием оборудования Stellarnet (разрешение 0,5 нм), криостат CRYO industries, МДР-23, ФЭУ-62, ФЭУ-100 и Tektronix DPO 7354.

Поскольку в объемных кристаллах ионы матрицы стараются вытеснить примесь, следовательно, в нашем случае существует коэффициент распределения ионов Gd^{3+} в матрице LiYF_4 . Поэтому перед тем как изучать концентрационные серии, нам нужно узнать коэффициент распределения в кристалле. Поэтому были записаны спектры поглощения образца $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0.05$), в зависимости от расстояния от шапки к носику кристалла. Для данной концентрации не происходит полного поглощения излучения образцом, но в тоже время интенсивности полос поглощения хватит для регистрации за-

висимости поглощения. Далее был посчитан коэффициент распределения примеси, который равняется $k=0,84$. Для дальнейших экспериментов мы всегда берем одинаковую часть всех кристаллов, а далее перемалываем ее в микрочастицы.

Важной характеристикой люминофоров является время затухания люминесценции (t_{decay}), для образцов $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0.05; 0.3; 0.7$ и 1.0) представлено на рисунке 1. Видим, что 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 из-за процессов многофононной релаксации на дефектах, особенно явно это становится заметно с 200-220 К. Однако для образца LiGdF_4 наблюдается увеличение времени затухания люминесценции с ростом температуры, начиная с 200 К из-за такого явления, как пленение излучения. Пленение излучения – задержка выхода фотонов из образца, обусловленная многократностью актов их поглощения и последующего переизлучения соседними ионами. Для данного образца конкурируют как минимум два процесса: многофононная релаксация на дефектах и пленение излучения, поэтому он был выбран и легирован ионами Eu^{3+} для дальнейшего исследования. Известно, что для получения более высокой температурной чувствительности люминофоров нужно как можно больше температурно-зависимых процессов, которые в итоге могут друг на друга усилить. Также мы замечаем, что время затухания люминесценции t_{decay} для образца LiGdF_4 значительно ниже остальных, это связано с концентрационным тушением в образце.

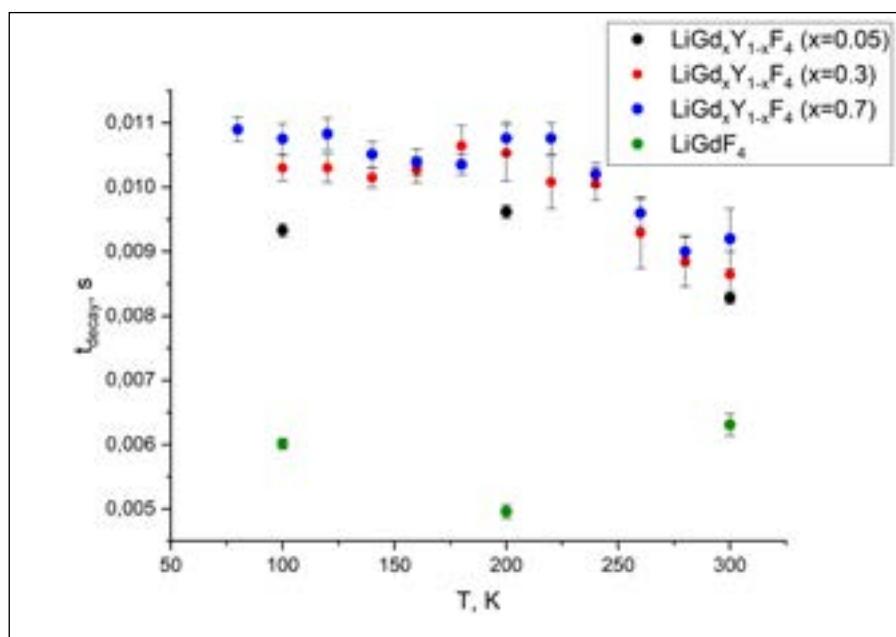


Рис. 1. Время затухания люминесценции (t_{decay}) образцов $\text{LiGd}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$ ($x=0,05; 0,3; 0,7$ и $1,0$) на длине волны 312 нм (${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$) в диапазоне температур 100– 300 К

Следует отметить, что LiGdF_4 имеет низкую температуропроводность, что делает его актуальным материалом для температурных датчиков, так как минимизируется воздействие на исследуемый объект [3]. Более того LiGdF_4 может быть использован в качестве активной среды твердотельных лазеров, так как его преимуществом является возможность получения относительно более высоких концентраций легированных ионов (например, Nd^{3+} для неодимовых лазеров) [4].

Далее были получены микрочастицы Eu^{3+} (1 ат.%) : LiGdF_4 , спектр люминесценции данного образца представлен на рисунке 2.

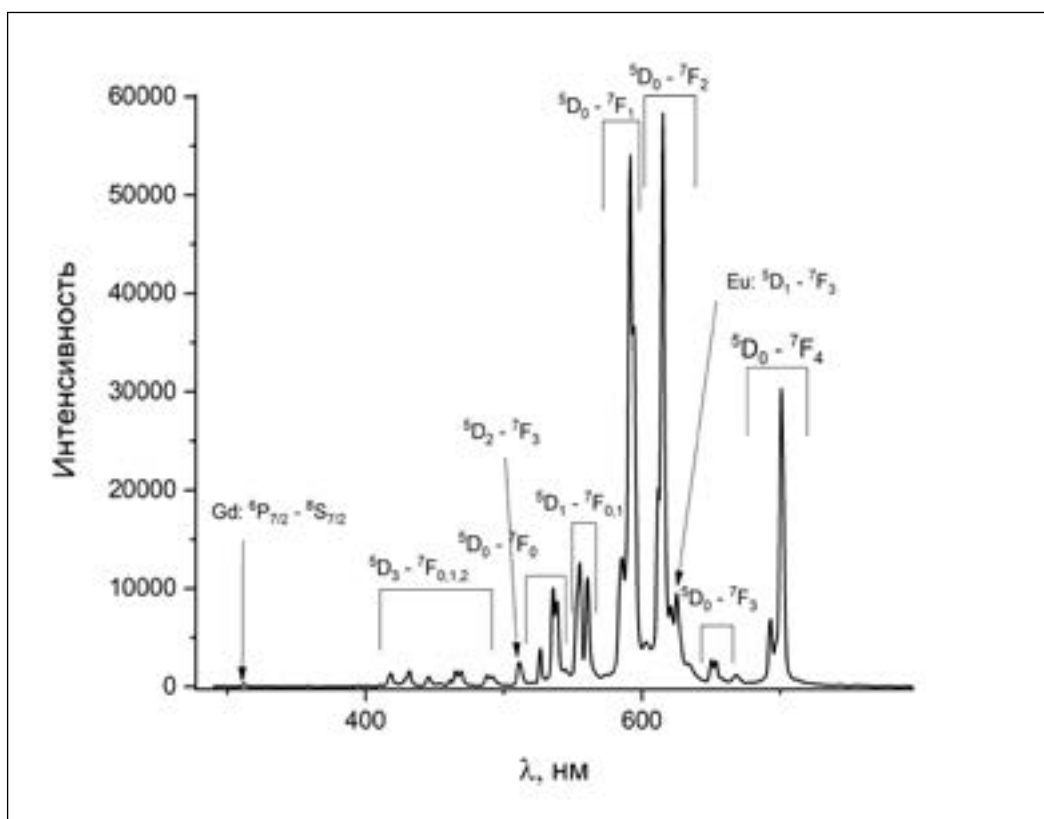


Рис. 2. Спектр люминесценции образца LiGdF_4 : Eu^{3+} (1 ат.%) при комнатной температуре

На рисунке 2 видим большое количество интенсивных узких полос люминесценции Eu^{3+} и практически не видим полосы люминесценции Gd^{3+} из-за эффективной передачи энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+} . Для проверки были получены микрочастицы Eu^{3+} : LiYF_4 , которые затем оптически возбуждались на длине волны 274 нм. Никаких полос люминесценции ионов Eu^{3+} обнаружено не было, следовательно, данной длиной волны мы не попадаем ни в один из уровней Eu^{3+} . Получается, что для образца Eu^{3+} (1 ат.%) : LiGdF_4 имеет место именно передача энергии от Gd^{3+} к Eu^{3+} . Благодаря этому свойству, данный материал может быть использован для покрытий солнечных батарей на основе кремния [5].

Также для образца Eu^{3+} (1 ат.%): LiGdF_4 были записаны спектры люминесценции при различных температурах (рис. 3). Сразу замечаем широкополосное излучение в видимой области и одновременное уменьшение интенсивности свечения ионов-активаторов при низких температурах. Данное явление мы связываем с излучением дефектов, которое часто встречается во фторидах и связано с образованием комплексов из кислорода и фтора [6].

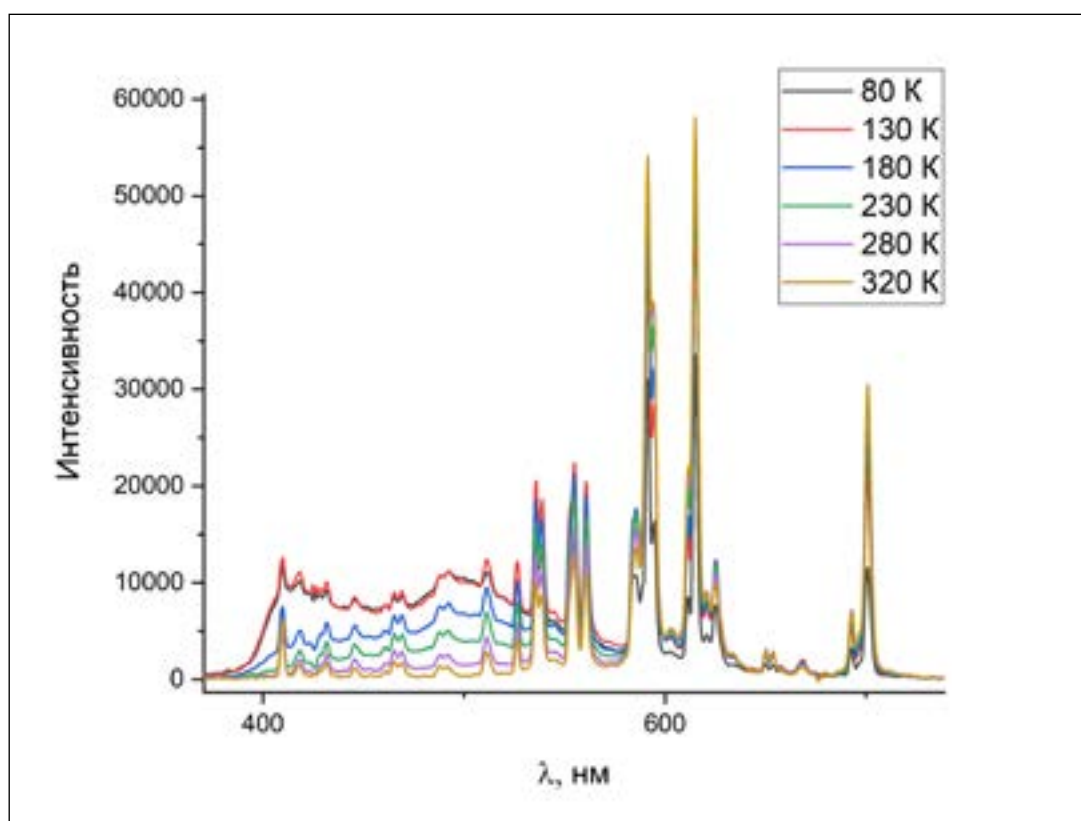


Рис. 3. Спектр люминесценции образца Eu^{3+} (1 ат.%): LiGdF_4 в диапазоне температур 80-320 К

Как уже известно, важной характеристикой люминофоров является время затухания люминесценции. Кинетики затухания люминесценции Eu^{3+} для образца Eu^{3+} (1 ат.%): LiGdF_4 представлены на рисунке 4. Видим, что для данных образцов существуют два типа кинетик затухания люминесценции, соответствующие переходам с двух уровней Eu^{3+} ($^5\text{D}_1$ и $^5\text{D}_0$). Такая значительная разница в кинетиках нарастания и затухания люминесценции происходит из-за процессов кросс-релаксации между ионами Eu^{3+} . Таким образом, кросс-релаксация способствует более быстрому опустошению уровня $^5\text{D}_1$ и дополнительному населению уровня $^5\text{D}_0$, чем и объясняется заметная разница в кинетиках затухания и нарастания.

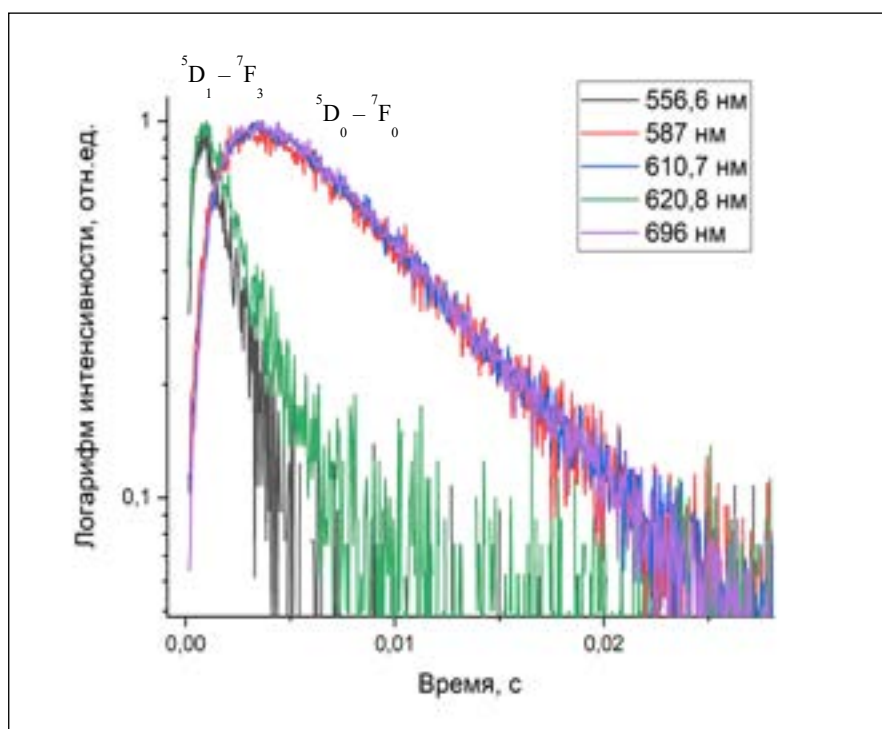


Рис. 4. Кинетики затухания люминесценции Eu^{3+} в образце Eu^{3+} (1 ат.%): LiGdF_4 на разных длинах волн при комнатной температуре

В образце $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ (1 ат.%) выявлено два процесса интересных с точки зрения температурной сенсорики: широкополосное излучение и одновременно уменьшение интенсивности свечения ионов активаторов при низких температурах (для создания температурных сенсоров на основе анализа интенсивности полос люминесценции) и кинетики нарастания и затухания люминесценции ионов Eu^{3+} (процесс кросс-релаксации может происходить при участии фононов).

Благодарности

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров (ПРИОРИТЕТ 2030). Авторы выражают благодарность Кораблевой С.Л., Морозову О.А., Семашко В.В. и Киямову А.Г. за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Ximendes E.C. Unveiling in vivo subcutaneous thermal dynamics by infrared luminescent nanothermometers / E.C. Ximendes, W.Q. Santos, U. Roch et al. // Nano letters. – 2016. – 16(3). – PP. 1695–1703.

2. Aigouy L. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe / L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier et al. // *Applied Physics Letters*. – 2005. – 87(18). – PP. 184105.

3. Morozov O.A. Growth and characterization of optical and thermal properties of LiGdF₄ single crystal / O.A. Morozov, S.L. Korableva, L.A. Nurtdinova et al. // *Optical Materials*. – 2023. – 137. – PP. 113490.

4. Fornoni M. Neodymium concentration measurements in Nd: YLF laser rods: a nondestructive method // *Applied optics*. – 1990. – V. 29. – №12. – PP. 1758–1764.

5. Sheoran S. Down-conversion characteristics of Eu³⁺ doped M₂Y₂Si₂O₉ (M= Ba, Ca, Mg and Sr) nanomaterials for innovative solar panels // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2019. – V. 29. – №4. – P. 457–465.

6. Santos H.D.A. Optimizing the Nd: YF₃ phosphor by impurities control in the synthesis procedure / H.D.A. Santos, S.M.V. Novais, C. Jacinto // *Journal of Luminescence*. – 2018. – V. 201. – P. 156–162.