

ОПТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДАУН- КОНВЕРСИОННЫХ МИКРОЧАСТИЦ Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$

А.К. Докудовская^{1,*}, М.С. Пудовкин¹, Е.И. Олейникова¹, С.Л. Кораблева¹,
О.А. Морозов¹, М.Р. Гафуров¹

¹ Казанский федеральный университет, Институт физики
420008, г. Казань, ул. Кремлевская д.16а
* e-mail: fyz0561999@gmail.com

Люминофоры Nd^{3+} (0,5 мол.%), Yb^{3+} (0, 1, 2, 3 и 5 мол.%): LiYF_4 выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера. В качестве температурно-зависимого параметра выбрано отношение интенсивностей люминесценции (LIR) Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, ~866 нм) и Yb^{3+} (${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$, ~980 нм). Обмен энергией между ${}^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) и ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) происходит с помощью фононов, что объясняет температурную зависимость LIR. Исследовано также влияние процесса кросс-релаксации на температурную чувствительность. Функция LIR зависит от концентрации Yb^{3+} при фиксированном значении 0,3 мол. % Nd^{3+} . Максимальное значение S_a достигается для Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (1,0%): LiYF_4 ($S_a = 0,007 \text{ K}^{-1}$ при 320 К) и S_r Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (5,0%): LiYF_4 ($S_r = 1, 03\% \cdot \text{K}^{-1}$ при 260 К).

Ключевые слова: люминесцентная термометрия, даун-конверсия, LIR; оптические температурные сенсоры.

1. Введение

В настоящее время наблюдается бурное развитие таких отраслей науки и производства, как схемотехника, космическая и авиационная промышленность, клеточная биология и тераностика. Для этих отраслей существует острая потребность в измерении температурных полей объекта с субмикронным разрешением и высоким (микросекундным) временным разрешением. Альтернативным методом измерения температуры является люминесцентная термометрия с использованием люминофоров, параметры люминесценции которых зависят от температуры.

Целью данной работы было исследование влияния условий возбуждения на температурную чувствительность люминофоров Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$.

2. Материалы и методы

Образцы $\text{Nd}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в резистивной печи. Образцы измельчали в агатовой ступке. Измерения люминесценции проводились на лазерной установке JV LOTIS ТП (рабочий диапазон 420–1200 нм) на длине волны 520 нм в диапазоне температур 80–320 К. Ширина импульса и частота следования импульсов составляли 10 нс и 10 Гц соответственно. Графики времени жизни люминесценции записаны с помощью цифрового осциллографа BORDO 211А, монохроматора MDR-3 и фотоумножителя FEU-100. $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм (полоса поглощения ${}^2\text{K}_{13/2} - {}^2\text{G}_{9/2}$ для Nd^{3+}).

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлена упрощенная диаграмма уровней энергии, а также основные процессы передачи энергии. В этих процессах переноса энергии участвуют уровни ${}^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) и/или ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}). В частности, при возбуждении 355 нм (полоса

поглощения ($^4I_{9/2} - ^4D_{5/2}$ Nd^{3+}) уровень $^4F_{3/2}$ Nd^{3+} заселяется как за счет кросс-релаксации ($^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}), так и $^2K_{15/2} - ^4F_{3/2}$ (Nd^{3+})) и излучательные переходы с более высоких энергетических уровней. В свою очередь возбуждение при 520 нм (полоса поглощения $^4I_{9/2} - ^4G_{7/2}$ Nd^{3+}) исключает процесс кросс-релаксации.

Нормированные спектры люминесценции при комнатной температуре люминофоров Nd^{3+} (0,3 %), Yb^{3+} (1,0 – 5,0 мол. %): $LiYF_4$ представлены на рис. 2. Возбуждение системы осуществляется при $\lambda_{ex} = 520$ нм, ($^2K_{13/2} - ^2G_{9/2}$, полоса поглощения ионов Nd^{3+}). Наблюдаемая люминесценция Yb^{3+} указывает на передачу энергии от Nd^{3+} к Yb^{3+} . Все пики интерпретированы как результат перехода с $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) и $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) на нижние энергетические уровни. Интенсивность излучения Yb^{3+} увеличивается с увеличением концентрации Yb^{3+} по сравнению с излучением Nd^{3+} . На рис. 1 представлена упрощенная схема уровней энергии, а также основные процессы передачи энергии. В этих процессах переноса энергии участвуют уровни $^4F_{3/2}$ (Nd^{3+}) и/или $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}).

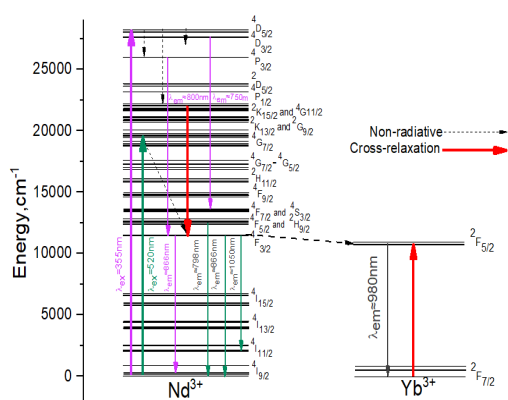


Рис. 1. Схематическая диаграмма уровней энергии в люминофорах Nd^{3+} , $Yb^{3+}:LiYF_4$.

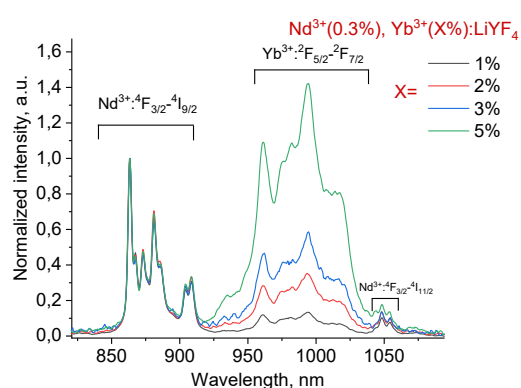


Рис. 2. Спектр люминесценции Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (X%): $LiYF_4$ как функция от концентрации Yb^{3+} . Длина волны возбуждения $\lambda_{ex} = 520$ нм соответствует полосе поглощения $^2K_{13/2} - ^2G_{9/2}$ Nd^{3+} . Спектры нормированы по пику Nd^{3+} 881 нм.

Согласно [1] передача энергии между ионами примеси может быть описана процессом, характеризуемым его вероятностями. Возможен также обмен энергией между ионами Nd^{3+} ; однако концентрация Nd^{3+} (0,3 мол. %) для исследованных образцов не меняется, его влияние на исследуемые температурно-зависимые люминесцентные свойства считается постоянным. Также в работе [2] предложен процесс кросс-релаксации для пары Nd^{3+}/Yb^{3+} . В этом процессе участвуют переходы Nd^{3+} ($^4G_{9/2} - ^4F_{3/2}$) и Yb^{3+} ($^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$).

Температурная эволюция нормированных спектров люминесценции Nd^{3+} (0,5%), Yb^{3+} (1,0%): $LiYF_4$ в интервале температур 80–320 К представлена на рис. 3. При 80 К пики излучения как Nd^{3+} , так и Yb^{3+} относительно узки по сравнению со спектрами при комнатной температуре. Видно, что относительные интенсивности эмиссионных пиков Nd^{3+} и Yb^{3+} зависят от температуры для всех образцов. Для анализа этой спектральной температурной зависимости LIR как функцию температуры рассчитывали для всех образцов в соответствии с определением:

$$LIR(Y) = \frac{\int I_{Nd}(\lambda, T) d\lambda}{\int I_{Yb}(\lambda, T) d\lambda}$$

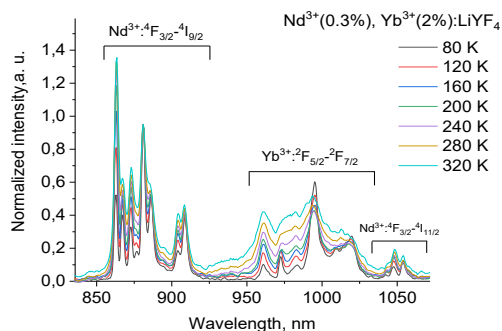


Рис. 3. Температурная эволюция спектров люминесценции Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (2,0%): LiYF_4 в интервале температур 80–320 К. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм соответствует полосе поглощения ${}^2\text{K}_{13/2} - {}^2\text{G}_{9/2}$ Nd^{3+} . Спектры нормированы по пику Nd^{3+} 881 нм.

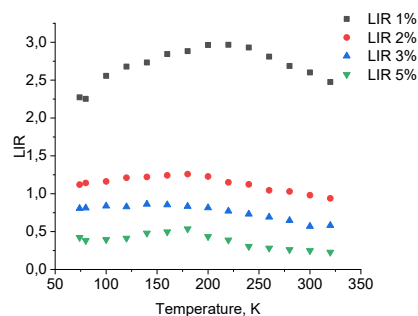


Рис.4. Отношение интегральных интенсивности полос (LIR) для пиков I (Nd^{3+} , ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, ~866 нм) и I (Yb^{3+} , ${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$, ~980 нм).

Кривые LIR представлены на рис. 4. Хорошо видно, что форма функции LIR слабо зависят от концентрации Yb^{3+} при фиксированном 0.3 мол. % Nd^{3+} . Функция LIR имеет сложную температурную зависимость с участками роста в диапазоне 77–220 К и спада LIR в диапазоне 230–320 К. Наиболее ярко эта зависимость выражена для 1 моль. % Yb^{3+} .

Исходя из того, что характер изменения функции LIR также зависит от процессов передачи энергии между двумя ионами-активаторами, можно предположить влияние кросс-релаксации на характер изменения кривых LIR. На рис. 5 представлены кривые LIR при различных длинах волн возбуждения 355 и 520 нм для образца Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (2%): LiYF_4 . Как видно на рис. 5, форма кривых LIR в зависимости от температуры одинакова для разных длин волн возбуждения 355 и 520 нм. Это может свидетельствовать о том, что заселение уровня Yb^{3+} за счет процесса кросс-релаксации не влияет на температурную чувствительность.

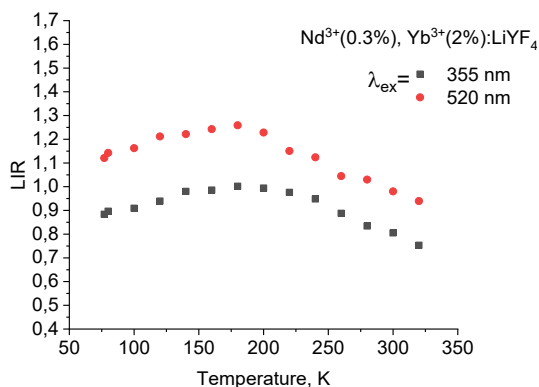


Рис. 5. Интегральные кривые отношения интенсивностей люминесценции (LIR) пиков I (Nd^{3+} , ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, ~866 нм) и I (Yb^{3+} , ${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$, ~980 нм) при различных длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 520$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 355$ нм.

Для приложений измерения температуры абсолютная температурная чувствительность S_a и относительная температурная чувствительность S_r являются очень важными характеристиками. S_a [K^{-1}] и S_r [$\% \cdot K^{-1}$] определяются как

$$S_a = \frac{d(LIR)}{dT}$$

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left| \frac{d(LIR)}{dT} \right| * 100\%.$$

Кривые S_a и S_r для всех образцов представлены на рис. 6а и 6б соответственно. Значения S_a и S_r сравниваются между собой по абсолютной величине. Максимальное значение S_a достигается для Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (1,0%):LiYF₄ ($S_a = 0,007 K^{-1}$ при 320 К). Абсолютное значение S_a для Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (1,0%):LiYF₄ также достигает своего максимума в широком интервале температур 200–280 К ($|S_a| = 0,007 K^{-1}$ при 320 К). Остальные образцы демонстрируют заметно более низкие значения S_a . Максимальное значение S_r достигается для Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (5,0%):LiYF₄ ($S_r = 1,03\% \cdot K^{-1}$ при 260 К). Относительное значение S_r для Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (5,0%):LiYF₄ также достигает своего максимума в широком интервале температур 200–280 К ($|S_r| = 1,03\% \cdot K^{-1}$ при 320 К).

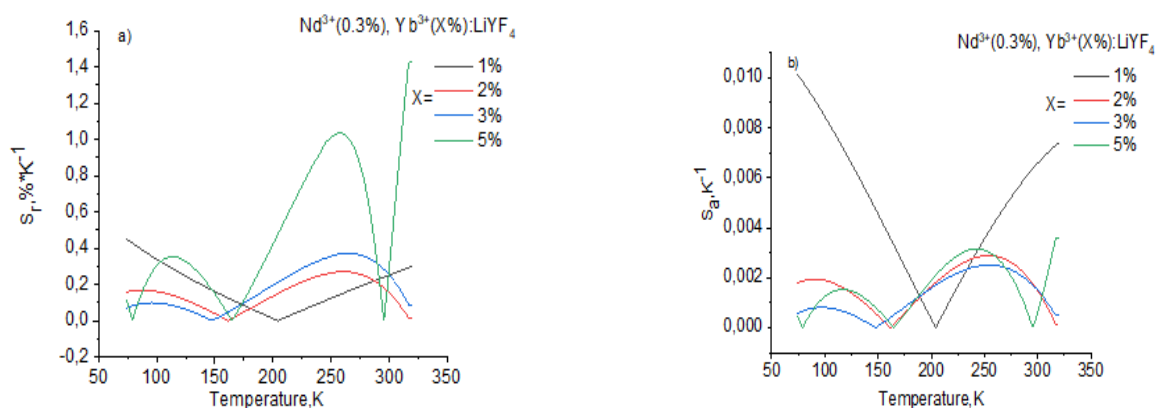


Рис. 6. Относительная температурная чувствительность (S_r) и б) абсолютная температурная чувствительность (S_a) в зависимости от температуры для образцов Nd^{3+} , Yb^{3+} :LiYF₄.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (Проект FZSM-2022-0021).

Литература

1. Sun, Jiayue, et al. Near-infrared luminescence and quantum cutting mechanism in CaWO₄: Nd³⁺, Yb³⁺ // Applied Physics B. 2013. V.111(3). P.367-371.
2. Pudovkin M. S., Ginkel A. K., Lukinova E. V. Temperature sensitivity of Nd³⁺, Yb³⁺: YF₃ ratiometric luminescent thermometers at different Yb³⁺ concentration // Optical Materials. 2021. V.119. 111328.

OPTICAL TEMPERATURE SENSORS BASED ON DOWN-CONVERSION MICROPARTICLES Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$

A.K. Dokudovskaya^{1,*}, M.S. Pudovkin¹, E.I. Oleinikova¹, S.L. Korableva¹,
O.A. Morozov¹, M.R. Gafurov¹

¹Kazan Federal University, Institute of Physics
420008, Kazan, Kremlevskaya st. 16a
*e-mail: fyz0561999@gmail.com

Nd^{3+} (0.5 mol%), Yb^{3+} (0, 1, 2, 3 and 5 mol%): LiYF_4 phosphors were grown by the Bridgman-Stockbarger method. The luminescence intensity ratio (LIR) of Nd^{3+} (${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$, ~866 nm) and Yb^{3+} emission (${}^2\text{F}_{5/2} - {}^2\text{F}_{7/2}$, ~980 nm) was chosen as a temperature-dependent parameter. The energy exchange between ${}^4\text{F}_{3/2}$ (Nd^{3+}) and ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) occurs with the help of phonons, which explains the temperature dependence of LIR. The influence of the cross-relaxation process on the temperature sensitivity was also studied. The LIR function depends on the Yb^{3+} concentration at a fixed 0.3 mol. % Nd^{3+} . The maximum S_a value is achieved for Nd^{3+} (0.3%), Yb^{3+} (1.0%): LiYF_4 ($S_a = 0.007 \text{ K}^{-1}$ at 320 K) and S_r Nd^{3+} (0.3%), Yb^{3+} (5.0%) : LiYF_4 ($S_r = 1, 03\% \cdot \text{K}^{-1}$ at 260 K).

Keywords: luminescent thermometry; down-conversion; LIR; optical temperature sensors