

Синтез наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3 : Nd^{3+}$ полимерно-солевым методом и исследование их основных характеристик

© А.С. Матросова^{1,2,3}, Н.К. Кузьменко², С.К. Евстропьев^{1,2,3,4}, В.А. Асеев², Д.П. Данилович⁴, Н.В. Никоноров², А.И. Игнатьев², В.В. Демидов^{1,3}✉, К.В. Дукельский^{1,2,5}

¹НПО Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
192171 Санкт-Петербург, Россия

²Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³МГТУ имени Н.Э. Баумана,
105005 Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича,
193232 Санкт-Петербург, Россия

✉e-mail: demidov@goi.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

В окончательной редакции 01.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Рассмотрены вопросы получения наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с использованием жидкостно-го полимерно-солевого метода. В рамках указанного метода установлена двойная роль поливинилпирролидона (ПВП) как органического растворителя в процессе синтеза. С одной стороны, он стабилизирует процесс образования кристаллов Gd_2O_3 , препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации, а с другой, выполняет функцию топлива при разложении (горении), способствуя повышению температуры реакции и оказывая тем самым влияние на структурные и эмиссионные свойства люминофоров. Показано, что последовательное высушивание исходного однородного раствора, содержащего соли гадолиния и неодима, а также ПВП, при комнатной температуре в течение 24 h и термическая обработка при температуре 1000°C в течение 2 h делают возможным получение высоколюминесцентных в ближней инфракрасной области спектра люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, кристаллы которых характеризуются преимущественно кубической структурой и средним размером около 40 nm. Экспериментально подтверждено, что разработанный метод подходит для модификации полых антирезонансных световодов из кварцевого стекла тонкопленочными покрытиями на основе синтезированного материала и не приводит к структурной и фазовой трансформации сформированных кристаллов Gd_2O_3 . Обнаружено, что эмиссионные спектры наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, полученных полимерно-солевым методом при температурах 550 и 1000°C, идентичны, а именно: 1) форма пиков люминесценции одинакова для двух указанных режимов термической обработки независимо от интенсивности, 2) основной пик люминесценции располагается вблизи длины волны 1064 nm и соответствует электронному переходу ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$, 3) дополнительные пики люминесценции располагаются вблизи длин волн 900 и 1340 nm и отвечают электронным переходам ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ соответственно.

Ключевые слова: люминофор, наночастицы, нанопорошок, полимерно-солевой метод, поливинилпирролидон, сесквиоксид гадолиния, неодим, люминесценция, полый световод, сенсор.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50893.1853-21

Введение

Наноразмерные оксидные люминофоры с содержанием ионов редкоземельных металлов обладают привлекательными люминесцентными свойствами в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра для применения их в качестве флуоресцентных меток-репортеров [1], контрастных веществ [2], ап-конверсионных сред [3,4], элементов осветительных устройств и дисплеев [5,6]. Возможность использования сесквиоксидов металлов позволяет в значительной степени упростить процесс синтеза таких материалов,

обеспечивая последним узкий эмиссионный спектр, длительное время жизни возбужденного состояния, большой Stokes сдвиг, пониженное фотообесцвечивание и малую токсичность [5].

Сесквиоксид гадолиния (Gd_2O_3) является одним из наиболее распространенных неорганических соединений для получения наноразмерных кристаллических люминофоров благодаря высокой химической устойчивости, термической стабильности и низкой энергии фононов [3,7–9]. Традиционным активатором для синтеза подобных люминофоров считаются ионы европия (Eu^{3+}),

что объясняется их ярко выраженной эмиссией в видимой области спектра под действием ультрафиолетового излучения [5,6,10–20]. Вместе с тем легирование ионами неодима (Nd^{3+}) может быть настолько же эффективным или представлять даже больший интерес, особенно для сенсорных применений, таких как оптическая термометрия [21,22]. В частности, экспериментально продемонстрирована возможность применения оксидных наночастиц с содержанием ионов Nd^{3+} (например, Y_2O_3 [23], YVO_4 [24]) для создания прототипов фотолюминесцентных нанотермометров [23–25]. Упомянутые наночастицы характеризуются эмиссией в ближней ИК области спектра и функционируют в окнах оптической прозрачности биологических тканей. Дополнительным аргументом в пользу выбора ионов Nd^{3+} в качестве активатора является сочетание магнитных свойств кристаллов Gd_2O_3 и эмиссионных свойств ионов Nd^{3+} , что может быть заложено в основу высокочувствительного фотолюминесцентного нанотермометра, управляемого внешним магнитным полем [26].

Для синтеза наноразмерных люминофоров на основе Gd_2O_3 с содержанием ионов редкоземельных металлов используется многообразие подходов, включая гидротермальный метод [18–25,27], золь-гель-метод [3,10,11,13,20,28], полиольный метод [29], метод соосаждения [12,30], метод спрей-пиролиза [5,6,17], метод горения растворов [4,14,17,20,31,32].

Кристаллическая структура и эмиссионные свойства люминофоров обычно напрямую связаны с методом их синтеза. Так, люминофоры на основе Gd_2O_3 , полученные низкотемпературными методами (золь-гель, полиольный), обладают кубической структурой с пространственной группой $C2h3$, которая остается стабильной вплоть до температуры $1200^\circ C$ [33]. В то же время люминофоры, синтезированные при высоких температурах (спрей-пиролиз, горение растворов), являются моноклинными с пространственной группой $Th7$ [33]. Жидкостные методы (золь-гель, полиольный, соосаждение) считаются наиболее предпочтительными по причине применения прекурсоров высокой степени чистоты и относительно недорогого технологического оборудования, при этом получение высокооднородных исходных растворов возможно даже при сравнительно невысоких температурах процесса [34].

В настоящей статье обсуждаются особенности синтеза наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ полимерно-солевым методом с использованием поливинилпирролидона (ПВП) как органического растворителя и стабилизирующего агента [35,36]. Охарактеризованы морфология, структурные и эмиссионные свойства люминофоров, полученных в различных температурных условиях. Рассмотрена возможность модификации структуры плого антирезонансного световода из кварцевого стекла тонкопленочными покрытиями на основе синтезированных материалов.

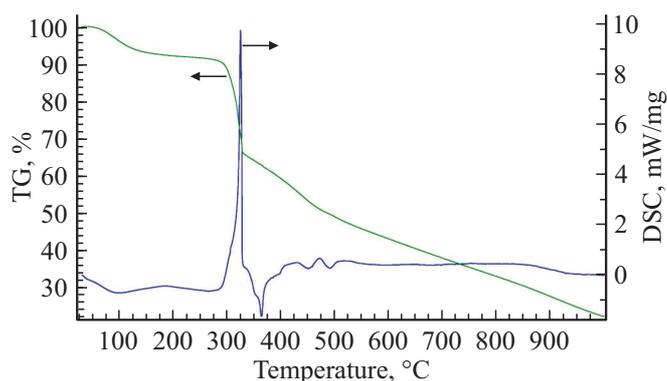


Рис. 1. Данные термогравиметрии (TG, кривая зеленого цвета) и дифференциального термического анализа (DSC, кривая синего цвета) композита на основе раствора солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и ПВП.

Материалы и методы

В качестве прекурсоров для синтеза наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ были выбраны высокочистые (99.99%) водные растворы нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3$ и хлорида неодима $NdCl_3$. Заданные количества упомянутых растворов тщательным образом перемешивались совместно с раствором высокомолекулярного ПВП (ПВП 10, средний молекулярный вес 10000, Sigma Aldrich) в течение 30 min при комнатной температуре. После высушивания в нормальных условиях в течение 24 h полученный высокооднородный исходный раствор подвергался термической обработке в муфельной печи при различных температурах, а именно 550 , 900 и $1000^\circ C$, в течение 2 h. Содержание ионов Nd^{3+} в полученных материалах варьировалось в диапазоне от 0.4 до 1.2 at. %.

Морфология люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, представленных в виде нанопорошков, изучалась с применением сканирующего электронного микроскопа VEGA3 (TESCAN ANALYTICS).

Идентификация кристаллической фазы люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ осуществлялась путем рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Ultima IV (Rigaku). Средний размер кристаллов оценивался исходя из уравнения Шеррера [37]: $d = k\lambda / (\beta \cos \theta)$, где d — искомый размер кристаллов, k — безразмерный коэффициент формы частиц ($k = 0.92$ для кристаллов с кубической структурой); λ — длина волны рентгеновского излучения для линии $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm), β — ширина дифракционного пика на полувысоте; θ — угол дифракции (брэгговский угол).

Исследование эмиссионных свойств материалов осуществлялось на экспериментальной установке, включающей в себя лазерный источник на кристалле $YAG:Nd$ (длина волны $\lambda = 532$ nm), генерирующий импульсы с длительностью $\tau = 10$ ns и энергией $E = 30$ mJ. Для

регистрации эмиссионных спектров использовались монохроматор Acton-300 (Acton Research) и InGaAs-фотоприемник ID-44 (Acton Research). Импульсное лазерное излучение с длиной волны 532 nm также применялось для анализа кинетики люминесценции в аналогичных экспериментальных условиях. В частности, для измерения времени затухания люминесценции фотоприемник подключался к осциллографу Infinium HP54830 (Agilent Technologies). В процессе проведения исследований экспериментальные образцы люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ (нанопорошки) плотно фиксировались в пространстве между двумя плоскопараллельными полированными пластинами из кварцевого стекла, при этом толщина слоя нанопорошка между пластинами составляла $150 \mu m$. Лазерное излучение фокусировалось в пятно диаметром около $130 \mu m$ на поверхности пластин. В случае полого антирезонансного световода из кварцевого стекла лазерное излучение с помощью микрометрических подвижек фокусировалось в пятно диаметром около $30 \mu m$, размер которого приблизительно соответствовал диаметру сердцевины световода.

Дополнительно для проведения термического анализа композиционного материала на основе растворов солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и ПВП использовался прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH).

Результаты исследования люминофоров

На рис. 1 представлены данные термогравиметрии (TG, кривая зеленого цвета) и дифференциального термического анализа (DSC, кривая синего цвета) композиционного материала на основе растворов солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и ПВП. Обращают на себя внимание два экзотермических пика (DSC), которые соответствуют разложению растворов солей и ПВП — с максимальным тепловым потоком при температуре $300\text{--}350^\circ C$ и с минимальным тепловым потоком при температуре $400\text{--}500^\circ C$. При этом наиболее существенное изменение массы композита (TG, снижение от 90 до 65%) происходит при достижении температуры первого из указанных экзотермических пиков.

Таким образом, смесь растворов солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и ПВП интенсивно разлагается при нагревании до температуры приблизительно $500^\circ C$, а наночастицы и газы являются продуктами процесса термического разложения (горения).

Сам нанопорошок представляет собой рыхлое вещество с пустотами и порами, образованными выходящими газами. Отметим, что на примере люминофора $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ было обнаружено экспоненциальное уменьшение среднего размера кристаллов нанопорошка по мере увеличения количества газов, выделяющихся в процессе разложения [20].

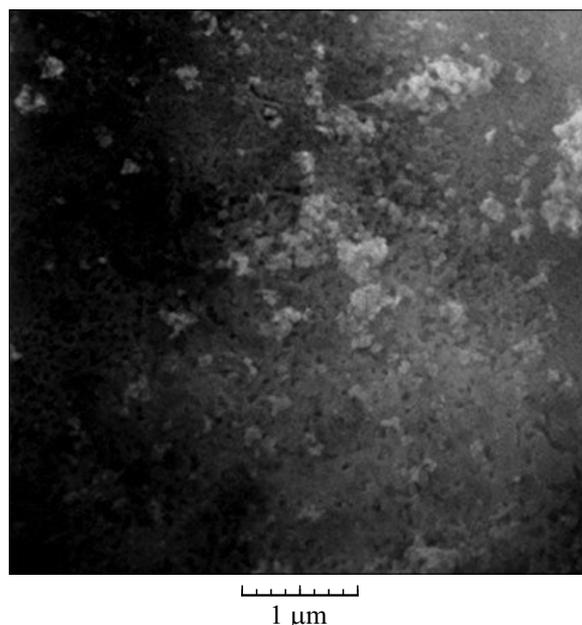


Рис. 2. Полученное с использованием сканирующего электронного микроскопа изображение морфологии нанопорошка люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ (содержание ионов Nd^{3+} 0.4 at.%), синтезированного в результате термической обработки при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h.

На рис. 2 приведено изображение морфологии нанопорошка $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, полученного в результате термической обработки при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h. Из рисунка видно, что синтезированный материал состоит из небольших частиц, размер которых не превышает 100 nm , и не содержит крупных частиц или их агрегаций. Это обстоятельство может быть объяснено влиянием добавок ПВП и, как следствие, температуры реакции. В частности, образование большого количества газообразных продуктов в процессе разложения растворов солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и горения ПВП приводит к пространственному разделению сформированных наночастиц, что, в свою очередь, способствует получению практически неагломерированных нанопорошков.

Суммируя данные термического анализа и результаты исследования морфологии нанопорошков $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, можно сделать вывод о двойной роли ПВП при синтезе рассматриваемых в статье люминофоров. С одной стороны, он стабилизирует процесс образования кристаллов Gd_2O_3 , препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации, а с другой, выполняет функцию топлива при разложении (горении), способствуя повышению температуры реакции и оказывая тем самым влияние на структурные и эмиссионные свойства люминофоров.

На рис. 3 представлены дифрактограммы нанопорошков $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, полученных в различных температурных условиях (время выдержки во всех случаях составляло 2 h). Как видно из рис. 3, а, при минимальной температуре $550^\circ C$ исходный раствор полностью разло-

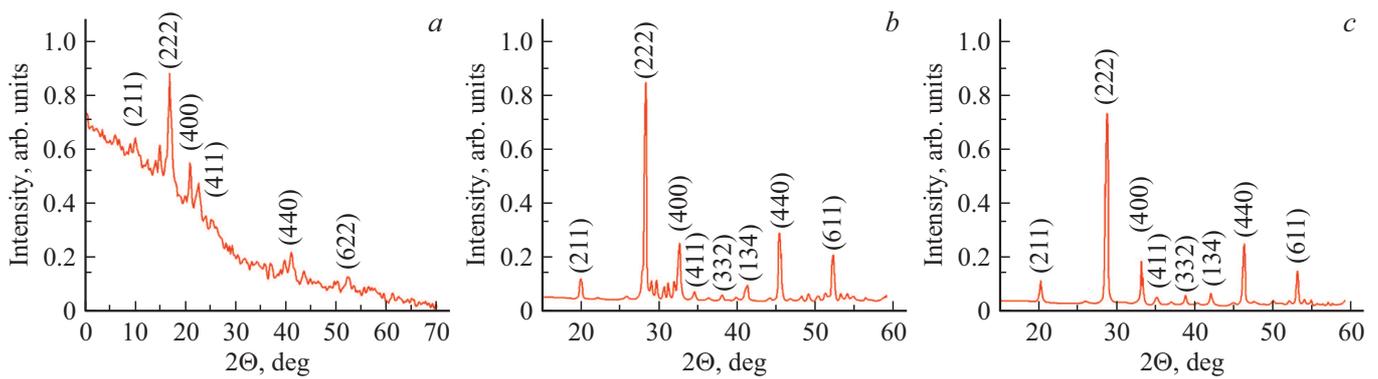


Рис. 3. Дифрактограммы нанопорошков люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ (содержание ионов Nd^{3+} 0.4 at.%), полученных в результате термической обработки при температуре 550 (a), 900 (b) и 1000°C (c).

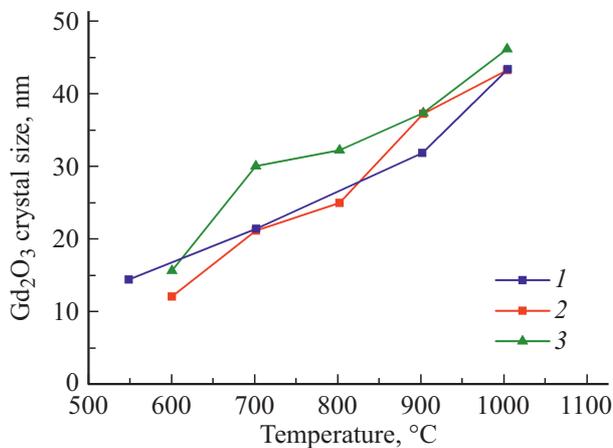


Рис. 4. Температурная зависимость среднего размера кристаллов люминофоров $Gd_2O_3:R^{3+}$, полученных в настоящей работе ($R=Nd$ 0.4 at.%, кривая 1) и в работе [18]: $R=Eu$ 2.5 at.%+Tb 0.01 at.% (кривая 2); $R=Eu$ 2.5 at.%+Tb 0.03 at.% (кривая 3).

жился, что является особенностью метода, который применялся нами для синтеза люминофоров [38]. При этом дифракционные пики характерны для кристаллов Gd_2O_3 исключительно с кубической структурой. С другой стороны, амплитуда этих пиков мала из-за сравнительно небольшого количества кристаллов, сформировавшихся при температуре 550°C. Дифрактограммы нанопорошков $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, полученных в результате термической обработки при температурах 900°C (рис. 3, b) и 1000°C (рис. 3, c), также содержат дифракционные пики, свойственные кристаллам Gd_2O_3 только с кубической структурой. Однако в данном случае по мере повышения температуры интенсивность пиков увеличивается, а интегральная ширина уменьшается, что является следствием более активной кристаллизации и большего размера наночастиц.

Результаты вычислений среднего размера кристаллов люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с содержанием ионов Nd^{3+} 0.4 at.% показали, что в порошках, термическая обработка которых осуществлялась при температуре

550°C, размер кристаллов составляет 12–14 nm, а в порошках, термическая обработка которых производилась при температуре 900–1000°C, этот параметр варьируется в пределах 30–42 nm. Дополнительные расчеты, учитывающие положение дифракционных пиков в полученных дифрактограммах, позволили установить отсутствие напряжений в кристаллической структуре исследуемых люминофоров, обусловленных замещением ионов Gd^{3+} ионами Nd^{3+} . Ионные радиусы Gd^{3+} (1.4 Å) и Nd^{3+} (1.44 Å) почти равны, потому замещение ионов Gd^{3+} ионами Nd^{3+} в оксидной матрице происходит без существенной деформации кристаллической структуры.

Зависимости среднего размера кристаллов Gd_2O_3 в настоящей работе и аналогичных кристаллов, полученных золь-гель методом другими авторами [15], от температуры приведены на рис. 4. Представленные кривые показывают, что кристаллы Gd_2O_3 , синтезированные разными способами, имеют почти идентичные размеры при одной и той же температуре, а также характеризуют

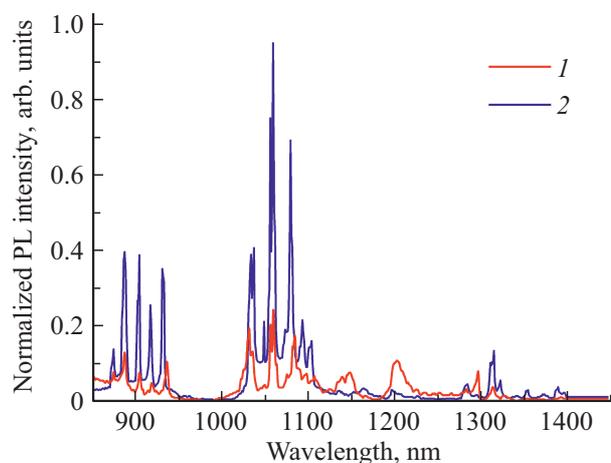


Рис. 5. Эмиссионные спектры (фотолюминесценции) люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ (содержание ионов Nd^{3+} 0.4 at.%), полученных в результате термической обработки при температуре 550 (кривая 1) и 1000°C (кривая 2) в течение 2 h.

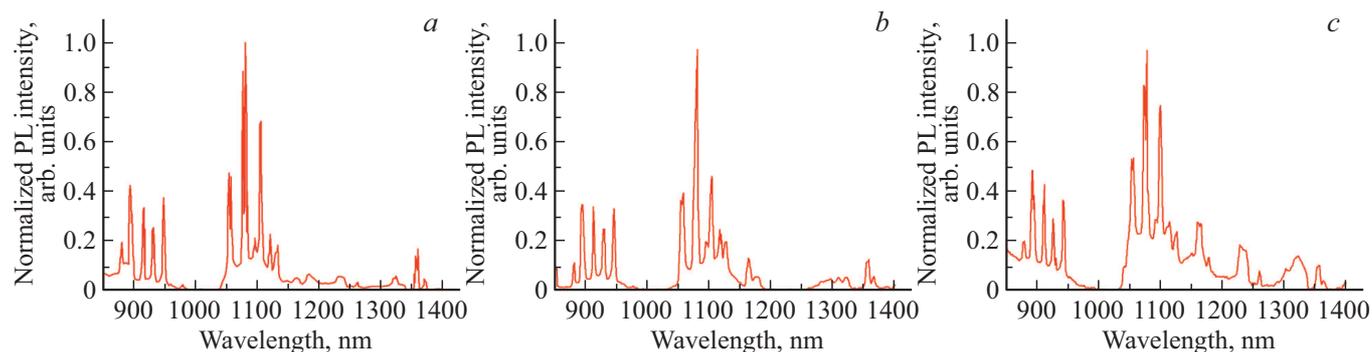


Рис. 6. Эмиссионные спектры (фотолюминесценции) люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с содержанием ионов Nd^{3+} 0.4 at.% (a), 0.8 at.% (b) и 1.2 at.% (c), полученных в результате термической обработки при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h.

ся одинаковым изменением размеров при варьировании условий термической обработки.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ свидетельствуют о том, что основная часть сформированных кристаллов Gd_2O_3 обладает кубической структурой. С другой стороны, при более детальном изучении дифрактограмм, представленных на рис. 3, a и 3, b, обращает на себя внимание наличие нескольких пиков в диапазоне значений угла дифракции $\theta = 27^\circ - 33^\circ$, которые не могут быть однозначно отнесены к кристаллам Gd_2O_3 с кубической структурой. Более того, положение упомянутых пиков и их интенсивность относительно друг друга позволяют сделать предположение о формировании в процессе термической обработки кристаллов Gd_2O_3 с моноклинной структурой. Получение рассматриваемых кристаллов одновременно с кубической и моноклинной структурами ранее было описано для температурных диапазонов $500 - 1000^\circ C$ [39] и $800 - 900^\circ C$ [40]. В нашем случае это явление обусловлено, по-видимому, выделением избыточного количества теплоты в процессе разложения исходного раствора и сильным локальным нагревом на начальном этапе формирования кристаллов Gd_2O_3 .

На рис. 5 приведены эмиссионные спектры люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с содержанием ионов Nd^{3+} 0.4 at.%, синтезированных полимерно-солевым методом при температурах 550 и $1000^\circ C$. Как видно из сравнения кривых на рисунке, форма пиков люминесценции идентична для двух рассматриваемых режимов термической обработки независимо от интенсивности. Основной эмиссионный пик ожидаемо располагается вблизи длины волны 1064 nm, который соответствует электронному переходу ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$. Спектры также содержат дополнительные пики с максимумами на длинах волн около 900 и 1340 nm, которые отвечают электронным переходам ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ соответственно. Заметим, что повышение температуры способствует ускорению процесса кристаллизации и приводит к значительному приросту интенсивности люминесценции. Увеличение же концентрации ионов Nd^{3+} в составе люминофоров

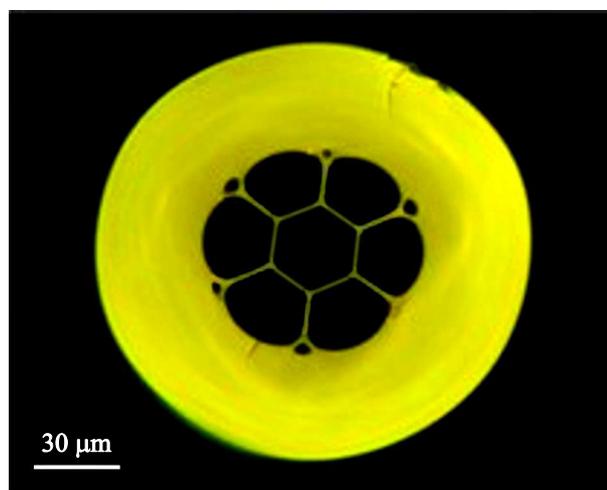


Рис. 7. Полученное под микроскопом изображение поперечного сечения полого антирезонансного световода из кварцевого стекла, модифицированного тонкопленочными покрытиями на основе люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с содержанием ионов Nd^{3+} 0.4 at.%.

сказывается на некотором увеличении интенсивности упомянутых выше основного и дополнительных пиков, а также появлению в спектре люминесценции новых пиков (рис. 6).

Экспериментально измеренные значения времени затухания люминесценции в исследуемых люминофорах $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ достигают $190 \mu s$, что сравнимо со значением этого параметра для прозрачной керамики $Y_2O_3:Nd^{3+}$ [41] и несколько меньше значения для керамики $YAG:Nd^{3+}$ [42].

Модификация полого антирезонансного световода

Описываемый в статье метод формирования наноразмерных люминофоров был адаптирован нами для модификации структуры полого антирезонансного световода

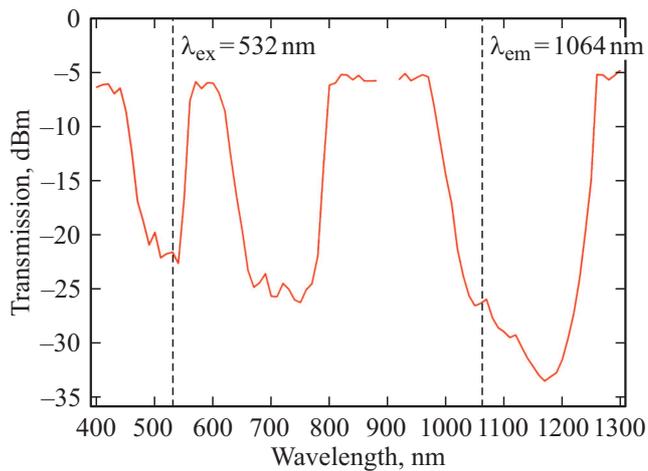


Рис. 8. Спектр пропускания полого антирезонансного световода из кварцевого стекла, модифицированного тонкопленочными покрытиями на основе люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ с содержанием ионов Nd^{3+} 0.4 at. %.

из кварцевого стекла тонкопленочными покрытиями. Указанный тип световода был выбран преимущественно из-за его архитектуры, обеспечивающей относительную простоту заполнения смесью композиционных материалов и последующей обработки при высоких температурах. Сущность используемого для модификации подхода заключалась в последовательном заполнении преформы, образованной шестью капиллярами оболочки и одним центральным капилляром сердцевины, раствором солей $Gd(NO_3)_3$ и $NdCl_3$ и ПВП, высушивании заполненной преформы в нормальных условиях в течение 24 h и термической обработке в муфельной печи при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h. В процессе выполнения этих операций было установлено, что добавление ПВП способствует не только получению однородного исходного раствора, но также обеспечивает высокую адгезию полученных на основе синтезированного люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ тонкопленочных покрытий к поверхности кварцевого стекла. На рис. 7 представлено изображение поперечного сечения вытянутого световода, полученное с помощью оптического микроскопа высокого разрешения Nikon Eclipse Ni-U (Nikon Instruments).

Основным требованием к выбранному полую антирезонансному световоду было условие функционирования одновременно в двух спектральных диапазонах („окна прозрачности“). При этом длина волны возбуждения люминесценции люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ (λ_{ex}) должна была располагаться в пределах коротковолнового „окна прозрачности“, а длина волны эмиссии люминесценции (λ_{em}) — в пределах длинноволнового „окна“. Для определения спектрального положения упомянутых „окон“ использовалась экспериментальная установка, включающая галогенную лампу 64642 HLX (OSRAM), программируемый монохроматор ANDO, кремниевый фотодиод ($\lambda = 400-900$ nm),

германиевый фотодиод ($\lambda = 900-1300$ nm), оптический усилитель eLockIn (Anfatec Instruments) и измеритель оптической мощности ANDO AQ-1135E. В процессе проведения измерений образец световода длиной около 40 см был практически распрямлен с целью исключения влияния изгиба на величину оптического сигнала.

На рис. 8 приведен измеренный спектр пропускания вытянутого световода. Как видно из рисунка, оптический элемент удовлетворяет условию наличия нескольких „окон прозрачности“, а именно в видимой области спектра с длиной волны возбуждения люминесценции ($\lambda_{ex} = 532$ nm) в пределах коротковолнового „окна“ и в ближней ИК области спектра с длиной волны эмиссии люминесценции ($\lambda_{em} = 1064$ nm) в пределах длинноволнового „окна“. Такое спектральное положение „окон прозрачности“ было достигнуто путем направленного выбора толщины стенок капилляров на границе раздела „сердцевина–оболочка“ при вытягивании световода, которая составила $0.8 \mu m$. Для предотвращения неконтролируемого изменения геометрической формы капилляров и размеров стенок во внутреннее пространство шести капилляров оболочки подавалось избыточное давление газа в процессе перетягивания преформы в световод. Основываясь на результатах измерения спектрального пропускания, уровень затухания оптического излучения в световоде был оценен нами величиной более 10 dB/m на длине волны $\lambda_{ex} = 532$ nm и величиной не более 5 dB/m на длине волны $\lambda_{ex} = 1064$ nm.

Ключевой технологической задачей в процессе дополнительной термической обработки, обусловленной перетягиванием преформы в световод при температуре $1850^\circ C$, было предотвращение структурной и фазовой трансформации кристаллов Gd_2O_3 , которая приводит к снижению интенсивности люминесценции. Для оценки степени трансформации короткий отрезок световода последовательно освобождался от защитного полимерного покрытия, измельчался в порошок и подвергался рентгенофазовому анализу. Результаты этого анализа показали наличие в порошке кристаллов Gd_2O_3 исключительно с кубической структурой, средний размер которых не превышал 50 nm. Это свидетельствует об отсутствии каких-либо изменений кристаллов в составе тонкопленочных покрытий на основе синтезированного люминофора $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ в структуре полого антирезонансного световода, несмотря на близость значений температур вытягивания световода и плавления кристаллов [43]. Эмиссионный спектр модифицированного тонкопленочными покрытиями световода с высокой степенью точности воспроизвел спектр, измеренный для полученного ранее при температуре $1000^\circ C$ нанопорошка $Gd_2O_3:Nd^{3+}$. С другой стороны, кинетика люминесценции световода описывалась двумя экспоненциальными зависимостями с временами затухания $\tau_1 = 12 \mu s$ и $\tau_2 = 233 \mu s$. По мнению авторов, это обстоятельство связано с кубической структурой кристаллов Gd_2O_3 , при этом значение τ_2 почти идентично таковому для прозрачной керамики $Y_2O_3:Nd^{3+}$ [41].

Заключение

В настоящей работе изучены аспекты получения наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ жидкостным полимерно-солевым методом. В рамках этого метода установлена двойная роль ПВП как органического растворителя в процессе синтеза. С одной стороны, он стабилизирует процесс образования кристаллов Gd_2O_3 , препятствуя их неконтролируемому росту и агломерации, а с другой, выполняет функцию топлива при разложении (горении), способствуя повышению температуры реакции и оказывая тем самым влияние на структурные и эмиссионные свойства люминофоров. Показано, что последовательное высушивание исходного однородного раствора, содержащего соли гадолиния и неодима, а также ПВП, при комнатной температуре в течение 24 h и термическая обработка при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h делают возможным получение высоколюминесцентных в ближней ИК области спектра люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, кристаллы которых характеризуются преимущественно кубической структурой и средним размером около 40 nm.

Экспериментально подтверждено, что разработанный метод подходит для модификации полых антирезонансных световодов из кварцевого стекла тонкопленочными покрытиями на основе синтезированного материала и не приводит к структурной и фазовой трансформации кристаллов Gd_2O_3 . Обнаружено, что эмиссионные спектры наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$, полученных полимерно-солевым методом при температурах 550 и $1000^\circ C$, идентичны, а именно: 1) форма пиков люминесценции одинакова для двух указанных режимов термической обработки независимо от интенсивности, 2) основной пик люминесценции располагается вблизи длины волны 1064 nm и соответствует электронному переходу ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{11/2}$, 3) дополнительные пики люминесценции располагаются вблизи длин волн 900 и 1340 nm и отвечают электронным переходам ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{13/2}$ соответственно. Полученные люминофоры и световоды перспективны для применения в сенсорных приложениях, в частности в качестве элементов высокочувствительных фотолюминесцентных нанотермометров, функционирующих в ближней ИК области спектра.

Финансирование работы

Получение полых антирезонансных световодов из кварцевого стекла, модифицированных тонкопленочными покрытиями, и исследование их спектральных свойств выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00596). Получение наноразмерных люминофоров $Gd_2O_3:Nd^{3+}$ полимерно-солевым методом выполнено при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-32-90199 Аспиранты).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Gordon W.O., Carter J.A., Tissue B.M. // J. Lumin. 2004. V. 108. N 1–4. P. 339–342.
- [2] Das G.K., Heng B.C., Ng S.-C., White T., Loo J.S.C., D'Silva L., Padmanabhan P., Bhakoo K.K., Selvan S.T., Tan T.T.Y. // Langmuir. 2010. V. 26. N 11. P. 8959–8965.
- [3] Guo H., Dong N., Yin M., Zhang W., Lou L., Xia S. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. N 50. P. 19205–19209.
- [4] Xu L., Yu Y., Li X., Somesfalean G., Zhang Y., Gao H., Zhang Z. // Opt. Mater. 2008. V. 30. N 8. P. 1284–1288.
- [5] Goldys E.M., Drozdowicz-Tomsia K., Jinjun S., Dosev D., Kennedy I.M., Yatsunenko S., Godlewski M. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. N 45. P. 14498–14505.
- [6] Iwako Y., Akimoto Y., Omiya M., Ueda T., Yokomori T. // J. Lumin. 2010. V. 130. N 8. P. 1470–1474.
- [7] Haghi A.K., Oluwafemi O.S., Jose J.P., Maria H.J. Advances in Materials Science. V. 4. Composites and Nanocomposites. Apple Academic Press, 2013. 230 p.
- [8] Banik B.K., Bandyopadhyay D. Advances in Microwave Chemistry. CRC Press, 2018. 534 p.
- [9] Xiao H., Li P., Jia F., Zhang L. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. N 50. P. 21034–21041.
- [10] Garcia-Murillo A., Le Luyer C., Garapon C., Dujardin C., Bernstein E., Pedrini C., Mugnier J. // Opt. Mater. 2002. V. 19. N 1. P. 161–168.
- [11] Pang M.L., Lin J., Fu J., Xing B., Luo C.X., Han Y.C. // Opt. Mater. 2003. V. 23. N 3–4. P. 547–558.
- [12] Liu G., Hong G., Sun D. // Powder Technol. 2004. V. 145. P. 149–153.
- [13] Liu X., Zhou F., Gu M., Huang S., Liu B., Ni C. // Opt. Mater. 2008. V. 31. N 2. P. 126–130.
- [14] Ye X., Gao W., Xia L., Nie H., Zhuang W. // J. Rare Earths. 2010. V. 28. N 3. P. 345–350.
- [15] Morales Ramirez A. de J., Garcia Murillo A., Carrillo Romo F. de J., Garcia Hernandez M., Jaramillo Viguera D., Chaderyon G., Boyer D. // Mater. Res. Bulletin. 2010. V. 45. N 1. P. 40–45.
- [16] Dhananjaya N., Nagabhushana H., Nagabhushana B.M., Rudraswamy B., Shivakumara C., Chakradhar R.P.S. // Bull. Mater. Sci. 2012. V. 35. N 4. P. 519–527.
- [17] Abhilash Kumar R.G., Hata S., Gopchandran K.G. // Ceram. Int. 2013. V. 39. N 8. P. 9125–9136.
- [18] Wang Z., Wang P., Zhong J., Liang H., Wang J. // J. Lumin. 2014. V. 52. P. 172–175.
- [19] Dhananjaya N., Nagabhushana H., Sharma S.C., Rudraswamy B., Shivakumara C., Nagabhushana B.M. // J. Alloys and Comp. 2014. V. 587. P. 755–762.
- [20] Jain A., Hirata G.A. // Ceram. Int. 2016. V. 42. N 5. P. 6428–6435.
- [21] Singh S.K., Kumar K., Rai S.B. // Sens. Act. A. 2009. V. 149. N 1. P. 16–20.
- [22] Kumar A., Esteves da Silva J.C.G., Kumar K., Swart H.C., Maurya S.K., Kumar P., Tiwari S.P. // Mat. Res. Bull. 2019. V. 112. P. 28–37.

- [23] Kolesnikov I.E., Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Mamonova D.V., Kolesnikov E.Yu., Kurochkin A.V., Lahderanta E., Mikhailov M.D. // *J. Lumin.* 2018. V. 204. P. 506–512.
- [24] Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Kalinichev A.A., Kurochkin M.A., Lahderanta E., Mikhailov M.D. // *Sens. Act. B: Chemical.* 2016. V. 243. P. 338–345.
- [25] Skripka A., Benayas A., Marin R., Canton P., Hemmer E., Vetrone F. // *Nanoscale.* 2017. V. 9. N 9. P. 3079–3085.
- [26] Ray R., Biswas S., Das S., Patra M. // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1447. P. 319–320.
- [27] Zinkevich M. // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52. N 4. P. 597–647.
- [28] Guo H., Yang X., Xiao T., Zhang W., Lou L., Mugnier J. // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 230. № 14. P. 215–221.
- [29] Ou M., Qiao H., Fu R., Hu Y., Yang C., Yin H. // *Appl. Opt.* 2019. V. 58. N 18. P. 4858–4865.
- [30] Atabaev T.S., Vu H.H.T., Piao Z., Hwang Y.-H., Kim H.-K. // *J. Alloys and Comp.* 2012. V. 541. P. 263–268.
- [31] Tamrakar R.K., Bisen D.P., Brahme N. // *J. Radiation Research and Appl. Sci.* 2014. V. 7. N 4. P. 550–559.
- [32] Sun L., Yao J., Liu C., Liao C., Yan C. // *J. Lumin.* 2000. V. 87–89. P. 447–450.
- [33] Zatsepin D.A., Boukhvalov D.W., Zatsepin A.F., Kuznetsova Yu.A., Mashkovtsev M.A., Rychkov V.N., Shur V.Ya., Esin A.A., Kurmaev E.Z. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 436. P. 697–707.
- [34] Ferrara M.C., Altamura D., Schioppa M., Tapfer L., Nichelatti E., Piloni L., Montecchi M. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. V. 41. N 22. P. 225408.
- [35] Koczur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. N 41. P. 17883–17905.
- [36] Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V. 27. N 9. P. 314–317.
- [37] Rabiei M., Palevicius A., Monshi A., Nasiri S., Vilkauskas A., Janusas G. // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 9. P. 1627.
- [38] Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V. // *Opt. Mater.* 2018. V. 82. P. 81–87.
- [39] Jamnezhad H., Jafari M. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 408. P. 164–167.
- [40] Le Luyer C., Garcia-Murillo A., Bernstein E., Mugnier J. // *J. Raman Spectr.* 2003. V. 34. N 3. P. 234–239.
- [41] Kumar G.A., Lu J., Kaminskii A.A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Unnikrishnan N.V. // *IEEE J. Quantum Electron.* 2006. V. 42. N 7. P. 643–650.
- [42] Kumar G.A., Lu J., Kaminskii A.A., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Unnikrishnan N.V. // *IEEE J. Quantum Electron.* 2004. V. 40. N 6. P. 747–758.
- [43] <https://www.americanelements.com/gadolinium-oxide-nanoparticles-nanopowder-12064-62-9>