

02

Люминесцентная термометрия и ап-конверсия в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}$

© А.П. Скворцов¹, М.М. Воронов¹, А.Б. Певцов¹, А.Н. Старухин¹, А.Н. Резницкий¹, К. Polgar²¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Wigner Research Centre for Physics of HAS,
1525 Budapest, Hungary

e-mail: a.skvortsov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

В окончательной редакции 18.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Представлены результаты исследования температурной зависимости „зеленой“ ап-конверсионной фотолюминесценции (ФЛ) в конгруэнтном кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ в диапазоне от 77 до 413 К. Возбуждение ФЛ осуществлялось лазерным диодом, работающим на длине волны 808 nm. Показано, что температурно-зависимое отношение интенсивности зеленой ФЛ термически связанных излучающих состояний иона эрбия ($^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$) можно использовать в качестве термометрического датчика. При этом $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ демонстрирует (среди всех известных материалов, активированных редкоземельными ионами) близкую к рекордной абсолютную чувствительность к температуре ($0.0044\text{--}0.0055 \text{ K}^{-1}$) в актуальном для физиологических измерений диапазоне $20\text{--}50^\circ\text{C}$, что свидетельствует о перспективности применения материалов на основе $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ для оптических (бесконтактных) измерений температуры в биологических объектах.

Ключевые слова: фотолюминесценция, эрбий, ап-конверсия, термометрия.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57003.5190-23

Люминофоры, активированные редкоземельными ионами (РЗИ), рассматриваются как перспективные материалы для создания наноразмерных высокочувствительных люминесцентных термометров, действие которых основано на ап-конверсионном преобразовании возбуждающего излучения [1–3]. Важным достоинством подобных датчиков является возможность их использования для неинвазивных измерений биологических объектов. В качестве многообещающих кандидатов для реализации ап-конверсионной термометрии предлагается использовать легированные эрбием оксиды металлов, в которых интенсивная ап-конверсионная фотолюминесценция (ФЛ) в зеленой области спектра сочетается с высокой термочувствительностью и повышенной стабильностью свойств [4].

В настоящей работе исследовано влияние температуры на интенсивность ап-конверсионной ФЛ в конгруэнтных кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$ (отношение $\text{Li}/\text{Nb} = 0.94$), которые были выращены из расплава методом Чохральского [5]. РЗИ добавлялись в расплав в виде оксидов. Концентрация ионов Er^{3+} составляла 0.25% по массе. Из объемных кристаллов вырезались ориентированные ($1 \times 5 \times 10$) mm³ образцы. Следует отметить, что, хотя конгруэнтные кристаллы обладают более разупорядоченной структурой по сравнению со стехиометрическими, беспорядок не приводит к исчезновению тонкой структуры эрбиевых линий. В тоже время конгруэнтные кристаллы ниобата лития наиболее технологичны для выращивания [6].

Лазерное излучение на длине волны 980 nm является наиболее популярным выбором накачки в экспериментах по ап-конверсии на ионах эрбия (см., например, [7,8]). Использование других длин волн для накачки встречается реже (см. обзор [3] и ссылки там), но может дать новое представление о спектроскопии этих материалов. В настоящем исследовании мы используем полупроводниковый лазерный диод, работающий на длине волны 808 nm с полушириной спектра 3 nm, плотность мощности накачки не превышала 10 W/cm^2 . Такой выбор возбуждения позволяет одновременно резонансно возбудить при умеренной накачке ($< 10 \text{ W/cm}^2$) не только основной переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, но еще несколько переходов в возбужденные состояния (ESA, excited state absorption), которые схематично показаны штриховыми стрелками на рис. 1, а. В результате становится возможным получение высокоинтенсивного излучения в узком спектральном диапазоне, соответствующем определенным оптическим переходам [9]. Следует отметить, что мы не включаем в наше рассмотрение переходы на более высокие состояния (лежащие выше уровня $^2\text{H}_{9/2}$), поскольку, как показано в нашей предыдущей работе [10], вклад этих переходов в интенсивность „зеленой“ ап-конверсионной ФЛ при умеренных уровнях накачки пренебрежимо мал. Регистрация спектров проводилась в режиме счета фотонов с помощью автоматизированного комплекса, собранного на базе дифракционного спектрометра ДФС-12.

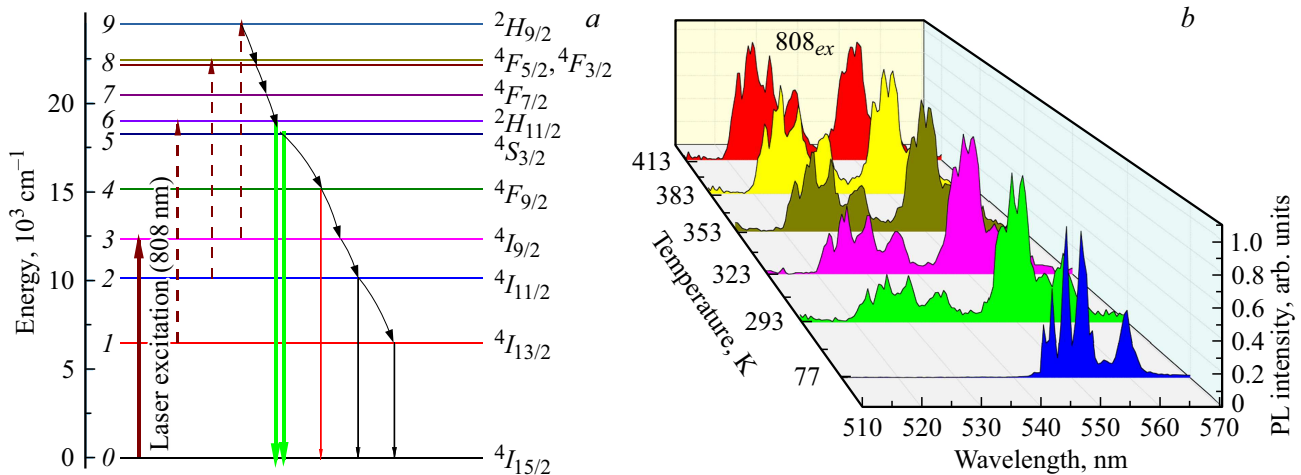


Рис. 1. (a) Схема энергетических уровней иона Er^{3+} и возможные переходы между уровнями в конгруэнтном кристалле LiNbO_3 . Штриховыми линиями отмечены переходы в возбужденные состояния (ESA-переходы), дающие вклад в ап-конверсионную ФЛ. (b) Спектры „зеленой“ ФЛ конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Er}^{3+}$, измеренные при разных температурах. Возбуждение 808 nm.

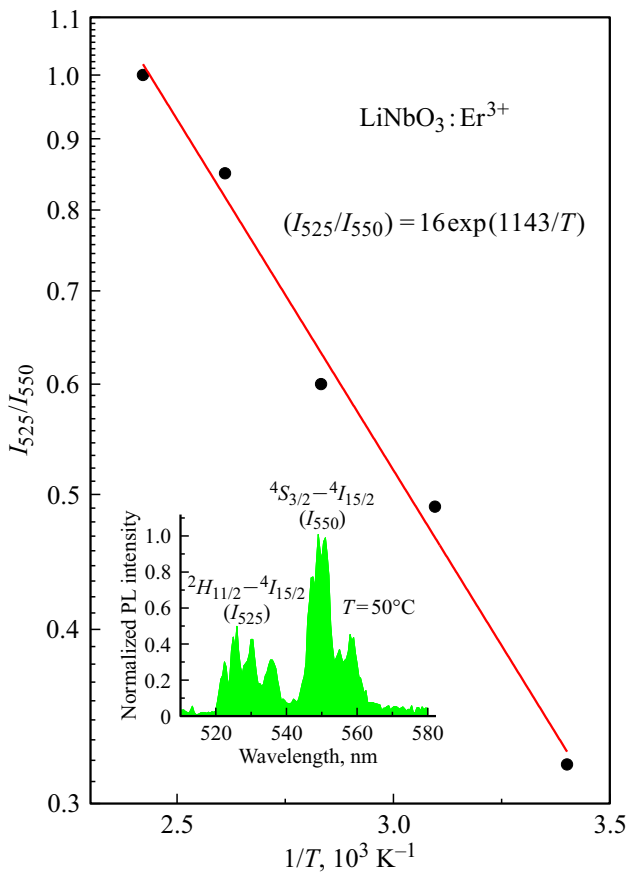


Рис. 2. Логарифмическая зависимость от обратной температуры отношения интенсивности полос „зеленой“ ФЛ I_{525}/I_{550} , соответствующих переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Вставка: пример спектра ап-конверсионной ФЛ ($T = 50^\circ\text{C}$).

В настоящей работе мы ограничились исследованием ап-конверсионного излучения в зеленой области

спектра, наиболее часто используемой в термометрических измерениях. В диапазоне (510–580 nm) наблюдалась интенсивная структурированная ФЛ (рис. 1, b), обусловленная излучательными переходами из двух близко расположенных (термически связанных) уровней энергии иона Er^{3+} [${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (520–540 nm) и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (545–560 nm)]. Температурные измерения проводились в диапазоне 77–413 К (рис. 1, b). Точность измерения температуры составляла 0.5 К. Из рисунка ясно видно, что с понижением температуры интенсивность коротковолновой полосы ФЛ (переход ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) постепенно уменьшается. При азотной температуре эта полоса практически исчезает, что свидетельствует о невозможности термических забросов с нижележащего уровня ${}^4S_{3/2}$ на уровень ${}^2H_{11/2}$ ($\Delta E(0.09 \text{ eV}) \gg kT(0.00663 \text{ eV})$). В актуальном для биологических исследований температурном интервале (20–100°C) энергетическая близость ($\Delta E < kT$) состояний ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ при $T > 290 \text{ K}$ приводит к установлению квазиравновесия между этими уровнями, определяемому фактором Больцмана [$I_{525}({}^2H_{11/2})/I_{550}({}^4S_{3/2}) = C \exp(-\Delta E/kT)$], что подтверждается линейным характером экспериментальной зависимости I_{525}/I_{550} от обратной температуры, построенной в полулогарифмическом масштабе (рис. 2). Здесь I_{525}/I_{550} — отношение пиковых интенсивностей полос „зеленой“ ФЛ, центрированных в спектральной области 525 и 550 nm и соответствующих переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Правомерность использования пиковых (а не интегральных) значений следует из факта подобия форм полос ФЛ при разных температурах (рис. 1, b). Отметим, что определенное таким образом значение $\Delta E = 0.098 \text{ eV}$, находится в хорошем согласии с данными по разнице энергий между возбужденными уровнями иона эрбия, ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$, [11].

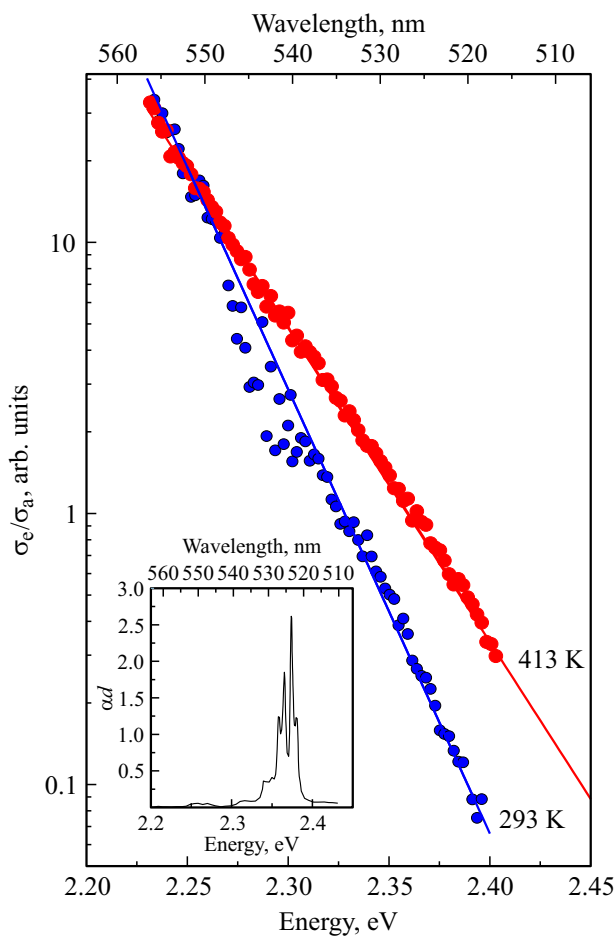


Рис. 3. Проверка выполнения критерия Мак-Камбера. Кружки — экспериментальные значения отношения $\sigma_e(\nu)$ и $\sigma_a(\nu)$ для двух температур (293 и 413 K). Прямые — подгонка методом наименьших квадратов согласно соотношению: $\sigma_e(\nu)/\sigma_a(\nu) = \exp[(\epsilon - h\nu)/kT]$. При $T = 293$ K, $\sigma_e(\nu)/\sigma_a(\nu) = 5437 \exp((2.1 - h\nu)/0.0265)$; при $T = 413$ K, $\sigma_e(\nu)/\sigma_a(\nu) = 1000 \exp((2.1 - h\nu)/0.0375)$. Вставка — спектр оптической плотности конгруэнтного кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ в зеленой области спектра.

Рассмотрим теперь вопрос об установлении термического равновесия в системе уровней ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ более детально. В случае квазиплоского равновесия в системе двух близлежащих уровней спектры ФЛ ${}^4S_{3/2}/{}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и спектры поглощения ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}/{}^2H_{11/2}$ должны подчиняться соотношению Мак-Камбера [12,13]: $\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp[(\epsilon - h\nu)/kT]$, где $\sigma_e(\nu)$ и $\sigma_a(\nu)$ — сечения излучения и поглощения соответственно, а энергия ϵ определяется количеством и расположением подуровней и зависит от температуры [13]. Для проверки эффективности тепловой связи уровней ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ мы построили отношение $\sigma_e(\nu)$ и $\sigma_a(\nu)$ для двух температур (293 и 413 K), которое должно спрямляться в полулогарифмическом масштабе (рис. 3). Как видно из рисунка, в данном случае имеется удовлетворительное соответствие соотношению Мак-

Камбера, что свидетельствует о термической связи в системе уровней ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ и, как следствие, о возможности их использования в люминесцентной термометрии в достаточно широком интервале температур.

В заключение отметим, что параметр абсолютной термометрической чувствительности исследованных конгруэнтных кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, определяемый как $S_a = [I_{525}({}^2H_{11/2})/I_{550}({}^4S_{3/2})]^* (\Delta E/kT^2)$ [3], варьировался в пределах (0.0044–0.0055) K^{-1} при измерениях в актуальной для физиологических исследований области температур (20–50)°C. Полученные значения S_a входят в первую пятерку среди активированных РЗИ материалов, используемых в люминесцентной термометрии [3]. Таким образом, изменение интенсивности апконверсионной ФЛ в $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ в зависимости от температуры можно использовать в качестве чувствительного термоматчика.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Jaque, F. Vetrone. *Nanoscale*, **4**, 4301 (2012). DOI: 10.1039/c2nr30764b
- [2] G. Xiang, Q. Xia, X. Liu., X. Wang. *Dalton Trans.*, **49**, 17115 (2020). DOI: 10.1039/D0DT03100C
- [3] C. Wang, Y. Jin, R. Zhang, Q. Yao, Y. Hu. *J. of Alloys and Compounds*, **894**, 162494 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162494
- [4] X. Liu, Y. Chen, F. Shang, G. Chen, J. Xu1. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 5718 (2019). DOI: 10.1007/s10854-019-00865-5
- [5] R. Voszka. *Acta Physica Hungarica*, **57**, 179 (1985). DOI: 10.1007/BF03158887
- [6] Н.А. Теплякова, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, А.В. Сюй, Д.С. Штарев. *Неорган. матер.*, **53**, 1211 (2017).
- [7] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li. *Chem. Rev.*, **115**, 395 (2015). DOI: 10.1021/cr400478f
- [8] Q.-C. Sun, Y.C. Ding, D.M. Sagar, P. Nagpal. *Prog. Surf. Sci.*, **92**, 281 (2017). DOI: 10.1016/j.progsurf.2017.09.003
- [9] M.M. Voronov, A.B. Pevtsov, A.P. Skvortsov, C. Koughia, C. Craig, D.W. Hewak, S. Kasap, V.G. Golubev. *Phys. Status Solidi A*, **217**, 2000448 (2020). DOI: 10.1002/pssa.202000448
- [10] M.M. Voronov, A.P. Skvortsov, A.B. Pevtsov, C. Craig, D.W. Hewak, C. Koughia, S. Kasap. *J. Luminescence*, **257**, 119642 (2023). DOI: 10.1016/j.jlum.2022.119642
- [11] J.B. Gruber, G.W. Burdick, S. Chandra, D.K. Sardar. *J. Appl. Phys.*, **108**, 023109 (2010). DOI: 10.1063/1.3465615
- [12] D.E. McCumber. *Phys. Rev.*, **136**, A954 (1964). DOI: 10.1103/physrev.136a954
- [13] R.S. Quimby. *J. Appl. Phys.*, **92**, 180 (2002). DOI: 10.1063/1.1485112