

УДК 541.13

СИНТЕЗ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА БАРИЯ ДЛЯ ДВУХДИАПАЗОННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ТЕРМОМЕТРОВ

А.А. Александров^{1,2,*}, Л.А. Петрова^{1,3}, Д.В. Поминова¹, И.Д. Романишкин¹,
С.В. Кузнецов¹, М.В. Цыганкова³, В.К. Иванов², П.П. Фёдоров¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

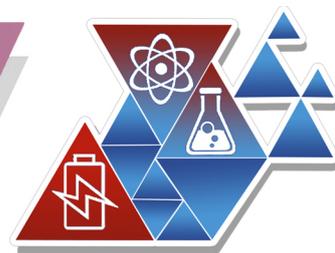
²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических техно-
логий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

*e-mail: alexandrov1996@yandex.ru

Фторидные матрицы, такие как NaYF_4 [1], NaGdF_4 [2], MF_2 , где $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ [3], зарекомендовали себя в качестве эффективных материалов фотоники [4]. Известно, что утяжеление матрицы ведёт к уменьшению многофононной релаксации и увеличению энергетического выхода люминесценции. В связи с чем целью работы был поиск новых «тяжелых» матриц на основе фторидов и изучение их спектрально-люминесцентных характеристик. В рамках исследования была разработана методика синтеза новой «тяжелой» матрицы $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$ ($x = 0,05$) и люминофоров на её основе для апробации в качестве двухдиапазонного люминесцентного термометра.

На основе явления термически связанных люминесцентных уровней возможно определение различных параметров, в том числе температуры. Наиболее экспрессным является подход, заключающийся в определении соотношения интенсивностей двух полос люминесценции, одна из которых является термически связанной, а вторая термонеинdependent. Такие полосы люминесценции известны для Ho^{3+} и Er^{3+} , которые реализуются при солегировании матрицы ионами Yb^{3+} , за счёт резонансной и фонон-ассистированной передачи энергии. При измерении термоотклика в ближнем ИК-диапазоне (БИК) накачка осуществляется в полосу поглощения Yb^{3+} (${}^7\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^5\text{F}_{5/2}$) с последующим перераспределением энергии между ионами Ho^{3+} и Er^{3+} в результате безызлучательной передачи энергии. При этом передача энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ является нерезонансной, в результате чего интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} при переходе ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ будет зависеть от температуры, а передача энергии $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ является резонансной, в результате чего люминесценция ионов Er^{3+} при переходе ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ от температуры зависит слабо [5]. Это позволяет измерять относительный коэффициент температурной чувствительности по соотношению интегральных интенсивностей полос



люминесценции. Для видимого диапазона измерения проводят по соотношению красной и зелёной полос люминесценции.

Образцы были синтезированы методом из раствора в расплаве нитрата натрия [6] при использовании в качестве фторирующего агента фторида натрия и нитрата натрия как растворитель. Навески нитратов бария и редкоземельных элементов гомогенизировали с фторидом и нитратом натрия и отжигали в фарфоровом глазурированном тигле при температуре 500 °С в течение 1 часа. После естественного остывания спёк извлекали из тигля и промывали бидистиллированной водой до отрицательной реакции раствора дифениламина в серной кислоте на нитрат-анионы. Образцы сушили под ИК-лампой при температуре 40-60 °С в течение 6 часов.

Характеризацию образцов проводили методами рентгенофазового анализа (Bruker, D8 Advance), растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss, NVision 40), рентгеноспектрального микроанализа (Oxford Instruments, X-Max 80 mm²), дифференциальной сканирующей калориметрией (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter), люминесцентной спектроскопией на установке, состоящей из лазера с длиной волны 974 нм, спектрометра (StellarNet, DWARF-Star) в БИК диапазоне 1000–1700 нм, спектрометра (BIOSPEC, LESA-01-BIOSPEC) в видимом диапазоне 300–900 нм и тепловизионной инфракрасной камеры (CEDIP, JADE MWIR SC7300M) для измерения температуры в диапазоне от 24 до 44 °С.

В результате был синтезирован однофазный образец $Ba_{0.51}Gd_{0.44}Na_{0.05}F_{2.39}$ тетрагональной сингонии (пр.гр. *I4*) с параметрами решётки $a = 4,165(1) \text{ \AA}$, $c = 5,950(2) \text{ \AA}$. При легировании ионами Yb, Ho, Er в соотношении 20, 2 и 2 мол. %, соответственно, был получен однофазный образец с параметрами решётки $a = 4,123(1) \text{ \AA}$, $c = 17,683(1) \text{ \AA}$. По данным ДСК образец устойчив до 960 °С в атмосфере аргона. Типичные спектры люминесценции эрбия в видимой области приведены на рисунке 1.

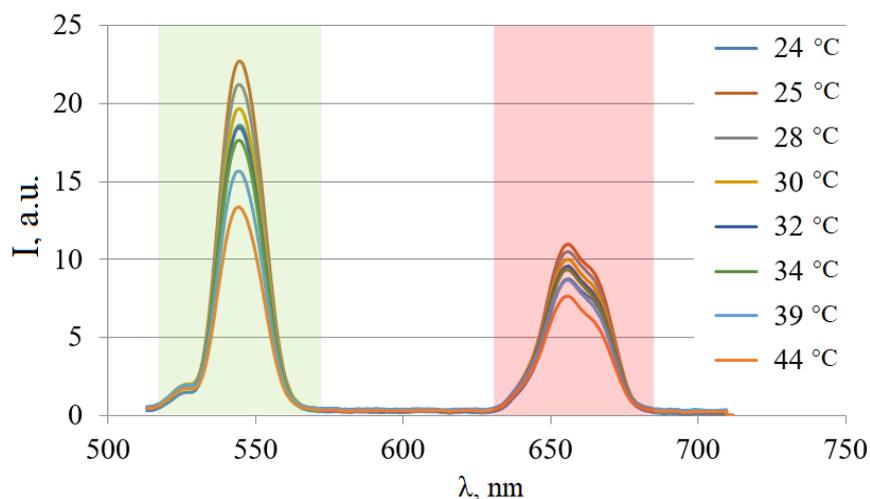


Рисунок 1. Спектры люминесценции в видимой области при температурах от 24 до 44 °С.



В результате были определены температурные зависимости отношения полос люминесценции в видимой (рисунок 2, а) и БИК (рисунок 2, б) области спектра.

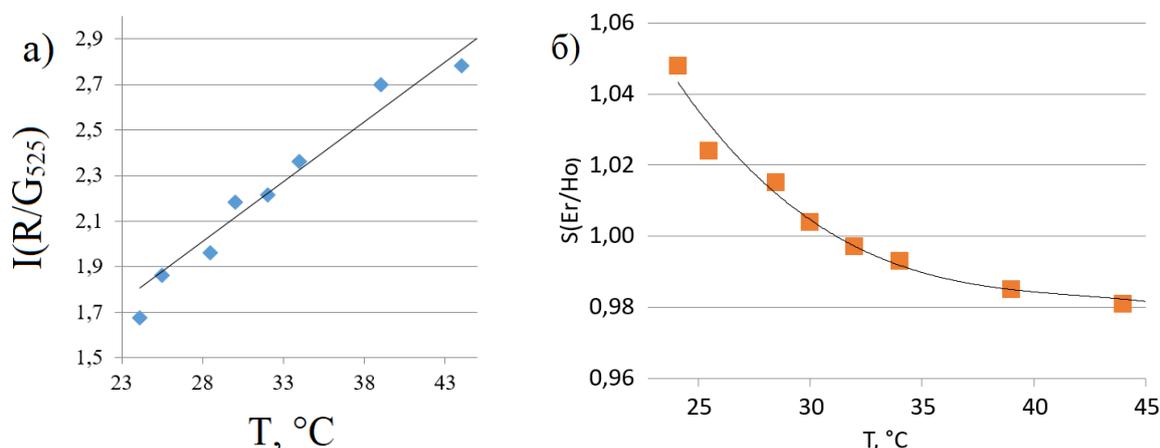


Рисунок 2. а) Зависимость соотношения интегральных интенсивностей полос люминесценции на длинах волн 660 нм и 525 нм от температуры. б) зависимость отношения интегральных интенсивностей полосы люминесценции Er^{3+} к полосе Ho^{3+} от температуры в БИК области спектра.

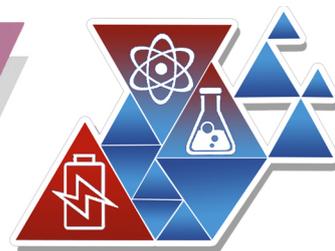
Определены относительные коэффициенты температурной чувствительности (S_T) в диапазоне температур от 24 до 44 °С в видимом диапазоне ($5,55 \% \cdot \text{K}^{-1}$) и БИК диапазоне ($0,34 \% \cdot \text{K}^{-1}$). В результате был разработан двухдиапазонный люминесцентный термометр на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Gd}_{0.45}\text{Na}_{0.05}\text{F}_{2.45} : \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Er}$.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

Список литературы

1. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Pominova D.V., Chernova E.V., Ivanov V.K. // *Nanosystems: Phys., Chem., Math.* 2020. V. 11. N. 4. P. 417–423.
2. Maurya S.K., Kushawaha R., Tiwari S.P., Kumar A., Kumar K., Esteves da Silva J.C.G. // *Mater. Res. Exp.* 2019. V. 6. P. 086211.
3. Александров А.А., Маякова М.Н., Воронов В.В., Поминова Д.В., Кузнецов С.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Лысакова Е.И., Фёдоров П.П. / Конденс. среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 3–10.



4. Кузнецов С.В., Александров А.А., Фёдоров П.П. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583–607.

5. Pominova D., Proyadakova V., Romanishkin I., Ryabova A., Kuznetsov S., Uvarov O., Fedorov P., Loschenov V. // Nanomaterials. 2020. V. 10. N. 10. 1992.

6. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. // Inorganics. 2018. V. 6. P. 38.