

УДК 535.337

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
АПКОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАТРИЕВО-ГЕРМАНАТНЫХ
СТЕКЛОКЕРАМИК, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Er^{3+}**

Кузьменко Н.К. (Университет ИТМО), **Орешкина К.В.** (Университет ИТМО)

Научный руководитель – к. ф.-м. н. Асеев В.А.
(Университет ИТМО)

В данной работе представлены результаты исследования влияния состава стеклокерамики, легированной эрбием на её спектрально-люминесцентные свойства. Рассчитаны значения параметров температурной чувствительности, проведено сравнение для разных составов матрицы.

Введение.

Существуют две большие группы оптических бесконтактных датчиков – волоконно-оптические на основе Брэгговских решеток и люминесцентные. В основе работы последних может лежать один из трех эффектов: сдвиг максимума люминесценции, изменение времени жизни, перераспределение энергии между термосвязанными уровнями. Наиболее точный метод измерения опирается на эффект перераспределения энергии, такой метод детектирования температуры можно реализовать на материалах, содержащих редкоземельные ионы. Однако у таких датчиков существуют две основных проблемы – низкая чувствительность и узкий температурный диапазон измерения.

На сегодняшний день наиболее изученными и перспективными для оптической термометрии РЗИ является пара Yb^{3+}/Er^{3+} . Эрбий имеет два термозависимых уровня ${}^2H_{11/2}$ и ${}^4S_{3/2}$ в видимой области спектра. Возбуждение люминесценции ИК лазером приводит к эффекту апконверсии, а совместное легирование с Yb^{3+} усиливает преобразование излучения.

Эффективность апконверсии, а следовательно, и чувствительность люминесценции могут быть повышены при правильном подборе матрицы стекла. Переход эрбия является гиперчувствительным к изменению локального окружения иона активатора, а значит, изменение состава матрицы будет сильно влиять на взаимную интенсивность переходов и на энергетический зазор между ними, а значит и на чувствительность. Важнейшим требованием к матрице является низкая величина энергии фононов. Высокие значения энергии приводят к повышению вероятности безызлучательных переходов, а следовательно, к ухудшению апконверсионного преобразования. Наименьшие значения энергии фононов имеют теллуридные и фторидные матрицы, но датчики на их основе ограничены по температурному диапазону из-за слишком низких температур плавления и кристаллизации активного элемента. Германатные стекла мало изучены для применения в качестве матрицы активного тела температурного датчика. Они также как и фторидные и теллуридные стекла являются низкофононными, но при этом имеют высокие температуры плавления и кристаллизации. Кроме того германатная матрица обладает высокой чувствительностью, а значит варьирование её состава приводит к заметному изменению спектрально-люминесцентных свойств иона-активатора. Стеклокерамики способны сочетать в себе свойства как кристаллов, так и стекол, а вхождение иона редкой земли в кристаллическую фазу способно сильно изменять спектрально-люминесцентные свойства материала.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния состава матрицы на апконверсионную люминесценцию иона Er^{3+} в щелочногерманатных стеклокерамиках. В работе были исследованы керамики, полученные путем термообработки стекол общего состава $48,48GeO_2 - 13,52Na_2O - 26,8Yb_2O_3 - 11,2LaO_3$, с добавлением различных соединений, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , PbO , BaO , TiO_2 , MgO , P_2O_5 .

Основная часть.

Оксиды бария, магния, титана и свинца представляют собой модификаторы для германатной сетки, оксид фосфора и кремния это дополнительные стеклообразователи, а оксид алюминия и ниобия это псевдостеклообразователи. Внесение данных добавок будет по-разному модифицировать германатную сетку что позволит исследовать влияние состава стекла на спектрально-люминесцентные свойства эрбия.

В ходе исследования из синтезированных стекол путем термообработки были получены исследуемые керамики, данные для параметров ТО были получены из ДСК анализа. Рентгенофазный анализ показал, что в качестве основной фазы выделяются кристаллы германата натрия.

Измерения спектров люминесценции были проведены при температурах от 793 до 93 К с шагом в 50К для измерений при низких температурах и с шагом 10К при высоких. При понижении температуры образец был помещен в криостат с жидким азотом, при повышении температуры – в печь. В процессе обработки все полученные спектры были нормированы на красный пик, соответствующий длине волны ≈ 670 нм.

По полученным спектрам люминесценции термозависимых пиков (первый – максимум около 520 нм, второй – около 550 нм) были рассчитаны температурные характеристики – коэффициент люминесценции - величина, зависимость которой от температуры лежит в основе определения температуры датчиком и чувствительность люминесценции – величина, представляющая собой скорость изменения коэффициента люминесценции от температуры. Максимальные значения чувствительности наблюдались для образца с добавлением оксида кремния, величина чувствительности лежит в диапазоне $65-75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Выводы.

В ходе работы были синтезированы десять стекол различного состава, из которых путем термообработки были получены стеклокерамики. Исследования керамик показали:

1. После термообработки исходных образцов в качестве кристаллической фазы выделяется германат натрия;
2. Изучение спектров люминесценции в ближней ИК области спектра подтверждает вхождение иона эрбия в кристаллическую фазу;
3. При повышении температуры до 793 К материал продолжает люминесцировать, верхний предел работы датчика не достигнут;
4. Из всех изученных образцов наилучшие значения температурной чувствительности получены для керамики с добавлением оксида кремния;
5. Значение температурной чувствительности для образца с SiO_2 на всём температурном диапазоне лежит в пределах $65-75 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
6. Изученные образцы показывают высокие значения температурной чувствительности, что делает эти керамики перспективными материалами для создания на их основе люминесцентных датчиков температуры.

Кузьменко Н.К. (автор)

Подпись

Асеев В.А. (научный руководитель)

Подпись