

АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ЭРБИЯ СВИНЦОВО-ФТОРИДНАЯ НАНОСТЕКЛОКЕРАМИКА: ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО СПЕКТРАМ АПКОНВЕРСИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

М.А. Ходасевич^{1,2*}, В.А. Асеев², Ю.А. Варакса¹, Е.В. Колобкова², Г.В. Синицын¹

¹Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларусь, пр. Независимости 68, Минск, 220072, Республика Беларусь

²Университет ИТМО, Кронверкский пр. 49, Санкт-Петербург, 197101, Россия

*e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Аннотация. На примере свинцово-фторидной наностеклокерамики, активированной ионами эрбия, в диапазоне температур от 44 до 150 °C с помощью метода главных компонент проведен анализ спектров апконверсионной флуоресценции в фиолетовой, зеленой и красной полосах. Выявлены физические явления, дающие основной вклад в первые три главные компоненты. Показана возможность разрешения штарковской структуры длинноволновой зеленой полосы флуоресценции при измерении спектра при комнатной температуре и выше.

1. Введение

Наностеклокерамика, которую обычно получают из исходного стекла при помощи вторичной термообработки, позволяющей варьировать размер кристаллов (типичные величины ~ 50 – 200 нм) в диапазоне ее оптической прозрачности, является одним из перспективных лазерно-активных материалов. Такие наностеклокерамики имеют лучшие механические и термические характеристики по сравнению со стеклами, а также спектрально-люминесцентные свойства, близкие к свойствам монокристаллов-аналогов. Кроме того, стеклокерамические материалы позволяют использовать технологию вытяжки оптического волокна, неприменимую для кристаллов. Таким образом, прозрачную наностеклокерамику, состоящую из стеклянной матрицы и включенных в нее наноразмерных кристаллических частиц, можно рассматривать как материал, который объединяет в себе положительные свойства двух сред. Большой интерес вызывают наностеклокерамики, в которых в качестве кристаллической фазы выступают фторидные кристаллы PbF_2 [1], CaF_2 [2], $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ [3]. Это связано с тем, что они характеризуются узким фононным спектром, высоким квантовым выходом люминесценции и большим временем жизни метастабильного состояния.

Актуальным является исследование апконверсионной флуоресценции фторидных наностеклокерамик, активированных редкоземельными элементами, и оценка возможности их применения в качестве активной среды датчиков температуры.

2. Экспериментальные результаты и применение метода главных компонент

Предметом настоящей работы является применение метода главных компонент (МГК) к анализу широкополосных спектров флуоресценции активированной эрбием

прозрачной свинцово-фторидной наностеклокерамики следующего состава: 30 SiO₂, 18 PbF₂, 15 Al₂O₃, 29 CdF₂, 5 ZnF₂, 2,5 YbF₃, 0,5 ErF₃ мол% [4]. Стеклокерамика была подвергнута вторичной термообработке в течение 10 часов при температуре 520 °C.

Для оптической накачки применялся лазерный диод ML-151 («Милон», Россия) с волоконным выводом, генерирующий при токе 1,5 А неполяризованное излучение мощностью 1 Вт, спектр которого имеет сложную структуру с максимумом около 967 нм. Температура образца изменялась и контролировалась с точностью 0,1 °C с помощью печи PV10 («Coversion Ltd», Англия) и температурного контроллера TS-200 («Thorlabs», США). Спектры флуоресценции ионов эрбия регистрировались спектрометром S-100 («Солар ЛС», Беларусь) с усреднением по 100 отсчетам длительностью 7 мс в режиме вычитания темнового шума. Флуоресценция была зарегистрирована в трех полосах: фиолетовая в спектральном диапазоне 403,8–414,3 нм с уровня энергии ²H_{9/2} иона эрбия, зеленая в диапазоне 517,1–555,2 нм с двух (²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}) уровней и красная в полосе 645,0–670,7 нм с уровня ⁴F_{9/2}. Температура стеклокерамики задавалась контроллером в диапазоне от 44 до 150 °C с шагом 2 °C.

Одним из традиционно применяемых методов измерения температуры с помощью флуоресценции материалов, допированных эрбием, является использование зависимости от температуры величины отношения интенсивностей полос апконверсионной флуоресценции (fluorescence intensity ratio – FIR) с двух (²H_{11/2} и ⁴S_{3/2}) близко расположенных уровней энергии эрбия [5]. Несмотря на независимость этого отношения от флюктуаций уровня накачки и высокую чувствительность метода, при его применении используется только часть информации о широкополосных спектрах флуоресценции – только полосы зеленой флуоресценции.

В этой работе мы будем использовать всю доступную спектральную информацию об апконверсионной флуоресценции исследуемой наностеклокерамики. При таком подходе сразу проявляется проблема переоценки модели и мультиколлинеарности данных, неизбежная при большом количестве спектральных отсчетов (измерений на определенной длине волны). Решение этой проблемы возможно с помощью МГК [6], осуществляющего формальную декомпозицию многомерного пространства исходных переменных (спектральных отсчетов) в маломерное пространство главных компонент (ГК). Это проекционный метод, осуществляющий поиск новых латентных переменных t_a (главных компонент), являющихся линейной комбинацией исходных переменных x_j :

$$t_a = \sum_{j=1}^J p_{aj} x_j.$$

Направление первой ГК характеризуется максимальной дисперсией проекций спектральных данных на эту прямую, второй — максимальной дисперсией проекций остатков на прямую, перпендикулярную первой, и т.д. в порядке убывания дисперсии. Задача нахождения направлений ГК сводится к решению задачи на собственные вектора и собственные значения матрицы ковариации исходных данных либо через сингулярное разложение матрицы данных. В нашем случае матрица спектральных данных X имеет размеры 54x284, где 54 – количество зарегистрированных спектров при разных температурах, 284 – число отсчетов в каждом спектре. В матричном виде МГК может быть представлен в следующем виде:

$$X = TP^t + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E.$$

Здесь T – матрица счетов, P – матрица нагрузок, E – матрица остатков с элементами e_{ij} . Число столбцов t_a в матрице T и p_a в матрице P равно эффективному

рангу матрицы X и называется числом ГК A . Оно заведомо много меньше числа спектральных отсчетов J и числа спектров I , зарегистрированных при различной температуре. Выбор числа ГК производится обычно путем анализа общей описанной дисперсии данных:

$$E_a = \frac{1 - \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J e_{ij}^2}{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J x_{ij}^2}, \quad a = 1, \dots, A.$$

Оказалось, что в анализируемых спектральных данных первая ГК описывает 99,5 % общей дисперсии, первые две – 99,8 %, первые три – более 99,9 %. На все остальные компоненты приходится менее 0,1 % дисперсии. Следовательно, вести анализ спектральных данных в пространстве ГК размерностью более трех не имеет смысла.

3. Интерпретация результатов

МГК является формальным методом, т.е. в общем случае ГК лишены физического смысла и должны интерпретироваться математическими методами. Однако в рассматриваемом случае это общее правило нарушается. Так как каждый спектр флуоресценции характеризуется температурой, при которой он был зарегистрирован, естественно предположить, что первая ГК связана с температурой. На рисунке 1 представлена зависимость первой ГК от температуры. Видно, что они линейно зависимы. Для анализа, какие физические процессы могут описываться следующими ГК, следует обратиться к графикам нагрузок.

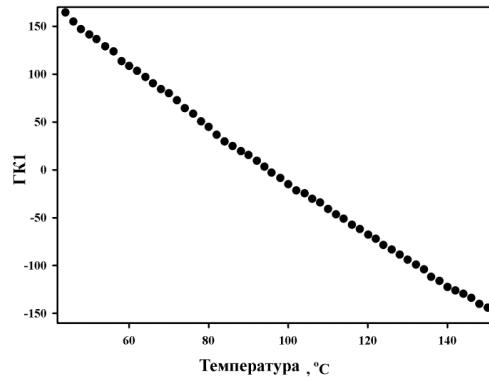


Рис. 1. Зависимость первой главной компоненты от температуры.

Графики нагрузок применяются для исследования роли исходных переменных. На классическом графике нагрузок каждая переменная x_j отображается точкой в координатах (p_{j1}, p_{j2}) . Анализируя его, можно понять связь между исходными переменными. Нас больше интересует анализ вкладов различных спектральных областей в главные компоненты. Поэтому будут рассматриваться спектры нагрузок. На рисунке 2 они показаны вместе с интенсивностью флуоресценции. Графики ограничены наиболее информативными спектральными областями. На первом рисунке представлена область зеленой флуоресценции, нагрузки в которой дают основной вклад в первую главную компоненту. Примечательно то, что знаки нагрузок в коротковолновой и длинноволновой полосах зеленой флуоресценции противоположные. Это показывает, что первая главная компонента описывает процесс, при котором интенсивности этих полос изменяются противоположным образом при изменении температуры. А это и есть явление, на котором базируется упомянутый нами ранее FIR метод измерения температуры, демонстрирующий почти линейную зависимость отношения интенсивностей в рассмотренном диапазоне температур [7].

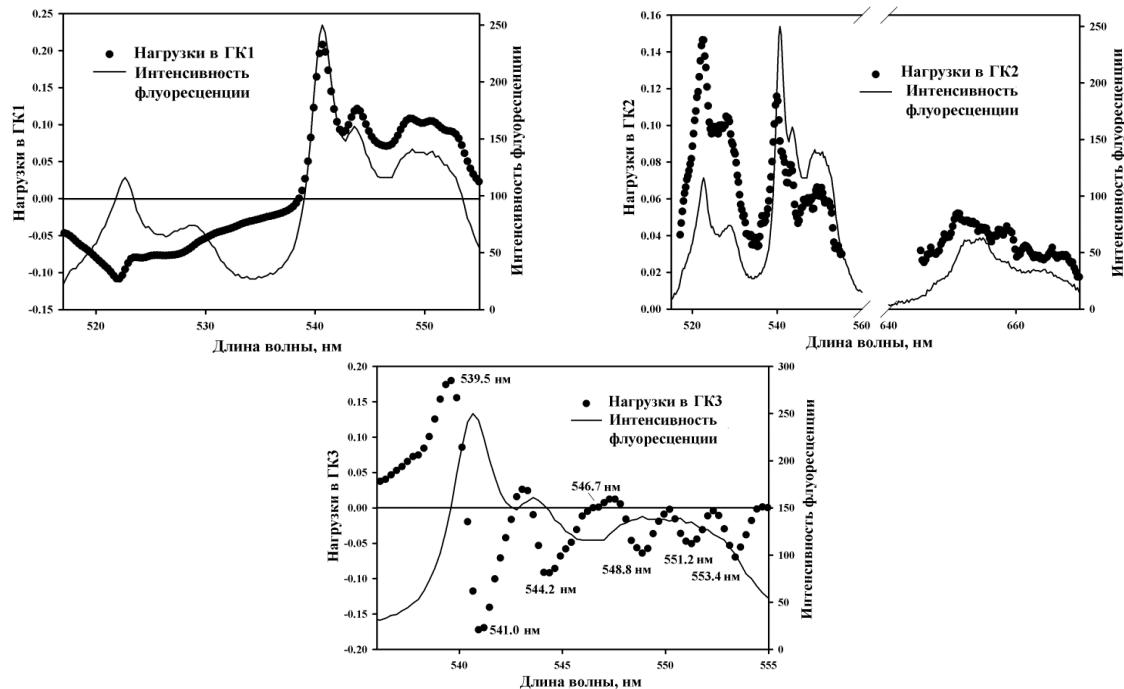


Рис. 2. Спектры флуоресценции и нагрузок в первые три главные компоненты.

Нагрузки во вторую ГК имеют одинаковый знак во всех рассматриваемых полосах спектра (фиолетовая полоса не показана ввиду малости величин нагрузок). Резонно предположить, что вторая ГК описывает температурное тушение флуоресценции.

Нагрузки в третью ГК представлены только для длинноволновой полосы зеленой флуоресценции. Здесь обращают на себя внимание две особенности. Первая – вероятно, МГК может разрешить штарковскую структуру полосы флуоресценции при измерении спектра при комнатной температуре и выше. Об этом говорит наличие пиков спектра нагрузок в третью ГК, длины волн которых близки к литературным данным для матриц похожего состава. Подтвердить или опровергнуть это предположение можно с помощью измерений спектров флуоресценции именно этого образца стеклокерамики при низких температурах. Вторая особенность – знаки нагрузок в первом коротковолновом пике и остальных противоположны. Т.е. ситуация аналогична первой ГК по отношению к двум полосам зеленой флуоресценции. Можно сделать вывод, что зависимости интенсивности флуоресценции вблизи 539,6 нм и 540,9 нм от температуры противоположны, и эти пики можно использовать как две полосы зеленой флуоресценции в методе FIR.

Ранее в литературе [8] была показана возможность измерения температуры с помощью отношения интенсивности флуоресценции двух штарковских компонент перехода $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Проверим эту возможность на примере рассматриваемой наностеклокерамики. На рисунке 3 представлена зависимость отношения интенсивностей флуоресценции на длинах волн 540,9 нм и 539,6 нм от температуры.

Видна общая тенденция уменьшения отношения интенсивностей флуоресценции, но полученная зависимость сильно зашумлена. По-видимому, для более корректных результатов не хватает точности использованной аппаратуры. Поэтому мы применили МГК отдельно только для длинноволновой полосы зеленой флуоресценции (535–558 нм). На рисунке 4 представлена зависимость первой ГК от температуры. Видно, что применение этого метода позволяет существенно повысить точность измерения температуры по одной полосе зеленой флуоресценции по сравнению с определением по двум штарковским компонентам.

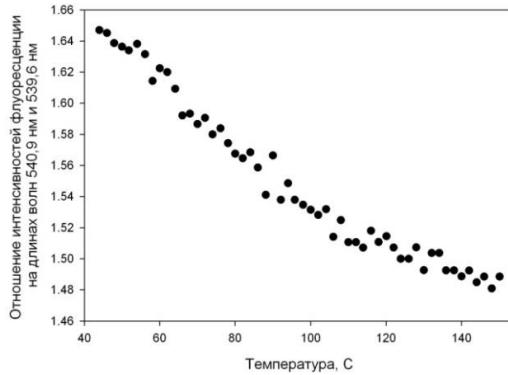


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции на длинах волн 540,9 нм и 539,6 нм от температуры.

4. Выводы

Итак, анализ спектров апконверсионной флуоресценции свинцово-фторидной наностеклокерамики, активированной ионами эрбия, в диапазоне от 44 до 150 °С с помощью формального МГК позволил установить физические явления, дающие основной вклад в три главные компоненты: перераспределение населенностей на двух ($^2\text{H}_{11/2}$ и $^4\text{S}_{3/2}$) температурно связанных уровнях энергии иона эрбия, температурное тушение люминесценции и перераспределение населенностей на штарковских подуровнях уровня $^4\text{S}_{3/2}$. Показана возможность разрешения штарковской структуры длинноволновой зеленой полосы флуоресценции при измерении спектра при комнатной температуре и выше. Продемонстрировано существенное повышение точности определения температуры по этой полосе флуоресценции с помощью МГК по сравнению с методом FIR.

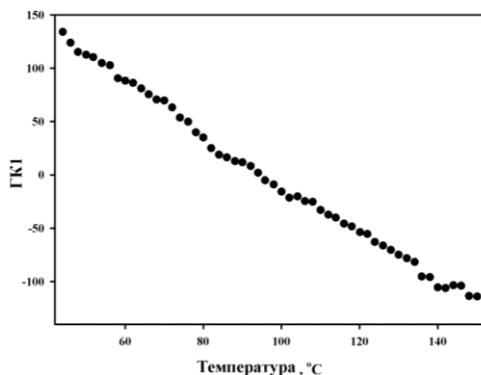


Рис. 4. Зависимость первой главной компоненты от температуры при анализе методом главных компонент температурной зависимости зеленой апконверсионной флуоресценции в длинноволновой полосе 535-558 нм.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

Литература

- [1] Zhiyong Zhao, Chao Liu, Yang Jiang, Jihong Zhang, Haizheng Tao, Jianjun Han, Xujian Zhao, Jong Heo // *Journal of Non-Crystalline Solids* **404** (2014) 37.
- [2] M.Sh. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, S.V. Kuznetsov, M.A. Krutov, I.A. Mironov, V.V. Osiko, P.A. Popov // *Optical Materials* **35** (2013) 444.
- [3] Chi Zhang, Shilong Zhao, Degang Deng, Lihui Huang, Ying Tian, Shiqing Xu, // *Ceramics International* **40** (2014) 2737.

- [4] В.А. Асеев, Ю.А. Варакса, А.В. Клементьева, Е.В. Колобкова, Н.В. Никоноров, Г.В. Синицын, М.А. Ходасевич // *Оптика и спектроскопия* **108** (2010) 763.
- [5] V.K. Rai // *Applied Physics B* **88** (2007) 297.
- [6] H. Abdi, L.J. Williams // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2** (2010) 433.
- [7] Ю.А. Варакса, Г.В. Синицын, М.А. Ходасевич, В.А. Асеев, Е.В. Колобкова, А.С. Ясюкевич // *Оптика и спектроскопия* **118** (2015) 125.
- [8] V.K. Rai, S.B. Rai // *Spectrochimica Acta Part A* **68** (2007) 1406.

ERBIUM-DOPED LEAD FLUORIDE NANO-GLASS-CERAMICS: APPLICATION OF PRINCIPAL COMPONENT ANALYSIS TO UPCONVERSION FLUORESCENCE SPECTRA FOR TEMPERATURE MEASUREMENT

M.A. Khodasevich^{1,2*}, V.A. Aseev², Yu.A. Varaksa¹, E.V. Kolobkova², G.V. Sinitsyn¹

¹B.I. Stepanov Institute of Physics, Minsk, Belarus

²ITMO University, Saint-Petersburg, Russia

*e-mail: m.khodasevich@ifanbel.bas-net.by

Abstract. Principal component analysis is applied to violet, green and red bands of upconversion fluorescence spectra of erbium-doped lead fluoride nano-glass-ceramics at temperatures 44–150 °C. Main physical phenomena are revealed that contribute to the three first principal components. Possibility of resolving the Stark structure of long-wavelength green fluorescence band is supposed on the base of the spectra recording at room and higher temperatures.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Russian Scientific Foundation (Agreement № 14-23-00136).

References

- [1] Zhiyong Zhao, Chao Liu, Yang Jiang, Jihong Zhang, Haizheng Tao, Jianjun Han, Xujian Zhao, Jong Heo // *Journal of Non-Crystalline Solids* **404** (2014) 37.
- [2] M.Sh. Akchurin, T.T. Basiev, A.A. Demidenko, M.E. Doroshenko, P.P. Fedorov, E.A. Garibin, P.E. Gusev, S.V. Kuznetsov, M.A. Krutov, I.A. Mironov, V.V. Osiko, P.A. Popov // *Optical Materials* **35** (2013) 444.
- [3] Chi Zhang, Shilong Zhao, Degang Deng, Lihui Huang, Ying Tian, Shiqing Xu, // *Ceramics International* **40** (2014) 2737.
- [4] V.A. Aseev, Yu.A. Varaksa, A.V. Klement'eva, E.V. Kolobkova, N.V. Nikonorov, G.V. Sinitsyn, M.A. Khodasevich // *Optics and Spectroscopy* **108** (2010) 720.
- [5] V.K. Rai // *Applied Physics B* **88** (2007) 297.
- [6] H. Abdi, L.J. Williams // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2** (2010) 433.
- [7] Yu.A. Varaksa, G.V. Sinitsyn, M.A. Khodasevich, V.A. Aseev, E.V. Kolobkova, A.S. Yasukevich // *Optics and Spectroscopy* **118** (2015) 142.
- [8] V.K. Rai, S.B. Rai // *Spectrochimica Acta Part A* **68** (2007) 1406.