

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 Беларуси, 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 °С 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], BaF_2-LaF_3 [3]. Это связано с тем, что они характеризуются узким фоновым 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

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.

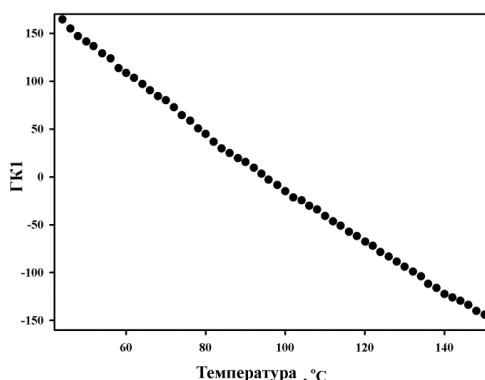


Рис. 1. Зависимость первой главной компоненты от температуры.

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].

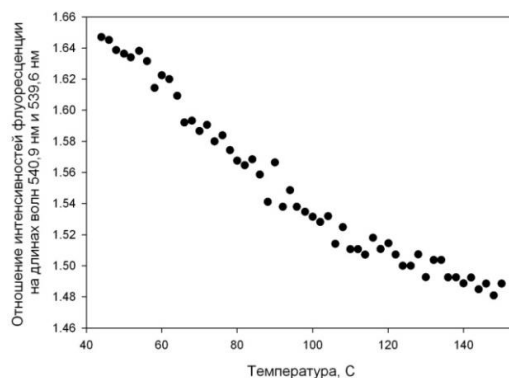


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей флуоресценции на длинах волн 540,9 нм и 539,6 нм от температуры.

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 ($^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$) температурно связанных уровнях энергии иона эрбия, температурное тушение люминесценции и перераспределение населенностей на штарковских подуровнях уровня $^4S_{3/2}$. 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.

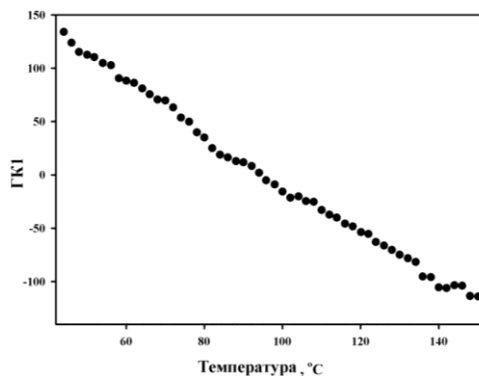


Рис. 4. Зависимость первой главной компоненты от температуры при анализе методом главных компонент температурной зависимости зеленой апконверсионной флуоресценции в длинноволновой полосе 535-558 нм.

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, Xiujian 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, Xiujian 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.