

УДК 541.49:544.032.65

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ДАТЧИКА ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВЕ ЗАСТЕКЛОВАННОЙ ПЛЕНКИ β -ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) ОТ ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ЗАКРЕПЛЕНИЯ

© 2020 г. Д. В. Лапаев¹, *, В. Г. Никифоров¹, В. С. Лобков¹,
Р. М. Зиятдинова², А. А. Князев², Ю. Г. Галяметдинов^{1, 2}

¹Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федеральный исследовательский центр
“Казанский научный центр Российской академии наук”, Казань, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский национальный исследовательский технологический университет”, Казань, Россия

*E-mail: d_lapaev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Данные люминесцентной спектроскопии показали, что способ закрепления (между двумя пластинами из кварца, кварца и латуни, кварца и кремния) застеклованной пленки, приготовленной из порошка анизометричного β -дикетонатного комплекса европия(III), не оказывает влияния на эксплуатационные характеристики многоцветного и высокочувствительного люминесцентного датчика температуры на ее основе в диапазоне 270–370 К.

DOI: 10.31857/S0367676520120236

ВВЕДЕНИЕ

Бурное развитие микроэлектроники, нанотехнологий, молекулярной фотоники, биомедицины способствует росту спроса на люминесцентные термометры [1–5], работающие на зависимости люминесцентных свойств (например, интенсивности или времени затухания) сенсорного элемента (СЭ) от температуры. Температурные зависимости спектров поглощения и флуоресценции СЭ различной природы (включая, одиночные молекулы, нанокристаллы и квантовые точки), помещенных в твердые растворы, исследовались экспериментально в целом ряде работ [6–12]. Использование таких наноразмерных СЭ дает возможность проводить мониторинг распределения температуры объекта с нанометровым пространственным разрешением. Неоспоримые преимущества люминесцентных СЭ – высокая чувствительность, скорость отклика и устойчивая работа в присутствии сильных электромагнитных помех [1–3]. СЭ также должен обладать интенсивной люминесценцией с высокой температурной чувствительностью, временем затухания более 1 мкс и нечувствительностью к кислороду. Наряду с этим, желательными качествами являются высокая фотостабильность и способность

ярко люминесцировать при возбуждении видимым светом [1, 2].

Среди множества различных температурно-чувствительных люминесцентных материалов [1–5, 13], с точки зрения технологичности закрепления, интенсивности люминесценции и прозрачности в видимом диапазоне, следует выделить пленочные СЭ, актуальные для современной молекулярной фотоники. Особую привлекательность имеют пленочные СЭ на основе β -дикетонатных комплексов европия(III), отличающихся высокой температурной чувствительностью [1–3, 13–22]. Их узкополосная оранжево-красная люминесценция с большим Стоксовым сдвигом, высоким квантовым выходом и временем затухания от десятков до сотен микросекунд [14–16] позволяет регистрировать температурные изменения с высокой точностью.

Основные проблемы широкого использования пленочных СЭ на основе β -дикетонатных комплексов европия(III) в люминесцентных термометрах заключаются в поглощении в УФ диапазоне [1, 15, 17–19, 22–25] и низкой устойчивости к УФ излучению, особенно в присутствии кислорода [15, 18, 20, 22, 24–26]. Известные подходы для преодоления данных проблем основаны

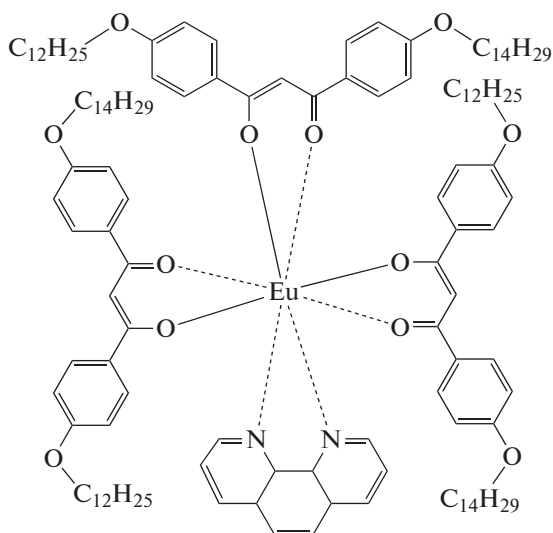


Рис. 1. Структурная формула анизометричного β -дикетонатного комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$.

на допировании комплексов в полимерные матрицы для повышения фотостабильности и защиты от кислорода [1, 2, 15, 18, 19, 22] и расширения полосы поглощения в видимую область [1, 2, 15, 18, 20–22, 25]. Однако они сопряжены с рядом технологических трудностей [1, 15, 18, 20, 25] и полностью не решают проблему низкой фотостабильности [20, 25, 26].

Нами предложен альтернативный и простой в реализации подход, позволяющий создавать из порошков β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III) с анизометричной геометрией [27–31] новый тип фотостабильных СЭ. Они представляют собой закрепленные между кварцевыми пластинами застеклованные пленки (ЗП) с высоким оптическим качеством, варьруемой (в процессе приготовления) шириной полосы поглощения/возбуждения, высокой интенсивностью люминесценции и полной защитой от взаимодействия с атмосферным кислородом [32–37]. Однако с точки зрения прикладного использования недостатком закрепления ЗП1 между кварцевыми пластинами является их плохая теплопроводность ($1.36 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$). Поэтому вопрос о возможности замены одной из кварцевых пластин материалами с большой теплопроводностью является актуальным для их дальнейшего применения в качестве СЭ. С этой целью мы исследовали изменения в люминесцентных свойствах ЗП при замене одной из кварцевых пластин латунной или кремневой пластиной, коэффициенты теплопроводности которых намного превышают коэффициент теплопроводности кварцевого стекла: 111 и $150 \text{ Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$, соответственно.

Ранее нами была сделана ЗП1 из порошка анизометричного β -дикетонатного комплекса

$\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ [DK_{12-14} – 1-(4-(додецилокси)фенил)-3-(4-(тетрадецилокси)фенил)пропан-1,3-дион, а phen – 1,10-фенантролин], структурная формула которого приведена на рис. 1 [37]. Детальное исследование ее люминесцентных свойств и перспективы применения как СЭ для люминесцентного измерения температуры показало полную устойчивость к УФ излучению, нечувствительность к кислороду, высокую эффективность поглощения света в области 280–425 нм, обратимое изменение времени затухания люминесценции на длине волны 611 нм в широком диапазоне 270–370 К с высоким средним значением абсолютной чувствительности $-5.4 \text{ мкс} \cdot \text{К}^{-1}$ [37]. В данной работе мы приготовили из порошка комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ два образца с новым типом закрепления: ЗП2 – между латунной и кварцевой пластинами и ЗП3 – между кремневой и кварцевой пластинами. Влияние технологии закрепления ЗП проводилось на основе сравнительного анализа данных люминесцентной спектроскопии в диапазоне температур 254–370 К. В этом анализе ЗП1 $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ выполняла роль эталона, который обладает яркой люминесценцией при возбуждении УФ и фиолетовым светом [37].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок комплекса $\text{Eu}(\text{DK}_{12-14})_3\text{phen}$ синтезирован согласно процедуре, описанной в работе [28]. Раствор $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 экв.) в этаноле добавляли при перемешивании к горячему этанольному раствору β -дикетона (3 экв.), 1,10-фенантролина (1 экв.) и КОН (3 экв.). Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали в горячем виде, промывали этанолом и высушивали в вакууме. Выход, данные ЯМР-, масс-, ИК-спектров, элементного анализа, а также температуры фазовых переходов приведены в работе [37].

Застеклованная пленка, закрепленная между кварцевыми пластинами (ЗП1), получена путем нагревания порошка комплекса между кварцевыми пластинами ($7 \times 15 \times 0.5 \text{ мм}$) на нагревательном столике поляризационного микроскопа Olympus VX51 до температуры перехода в состояние изотропного расплава ($\sim 426 \text{ К}$) и последующего охлаждения до комнатной температуры. Застеклованные пленки, закрепленные между латунной и кварцевой пластинами (ЗП2), и между кремневой и кварцевой пластинами (ЗП3) получены аналогично. Толщина пленок составила около 20 мкм.

Спектр возбуждения люминесценции зарегистрирован при комнатной температуре на спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse. Спектр люминесценции при комнатной температуре, а также кинетические кривые люминесценции в диапазоне температур 254–370 К получены на оптическом

спектрометре [38]. Источником возбуждения люминесценции служил импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 100 Гц, средняя мощность 2.1 мВт). Лазерный пучок со средней мощностью 0.05 мВт не привел к изменению люминесцентных свойств облучаемой поверхности пленок площадью 7 мм². Кинетические кривые люминесценции получены при фиксированной геометрии образцов.

Эксперименты в диапазоне температур 254–293 К проводились в криостате, содержащем увиолетовые окна. Для варьирования температуры применялась система продувки парами азота. Температура контролировалась с помощью цифрового термометра Testo 735-2 (точность ± 0.3 К). Измерения в диапазоне температур 299–370 К проводились с использованием системы температурной стабилизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нормированные спектры возбуждения (при регистрации на длине волны 611 нм) и люминесценции (при возбуждении азотным лазером на длине волны 337 нм) ЗП1, ЗП2 и ЗП3 практически идентичны и представлены на рис. 2 единичными пунктирной и сплошной линиями, соответственно. Данный факт косвенно свидетельствует об отсутствии различий в структурах ЗП, которые в противном случае привели бы к существенным различиям в наблюдаемых спектрах. В частности, спектр возбуждения указывает на эквивалентность процессов поглощения и переноса энергии от β -дикетонатных лигандов к ионам Eu^{3+} . Также естественно предположить, что одинаковые для всех образцов соотношения интенсивностей линий в спектре люминесценции ионов Eu^{3+} , чувствительных к локальным полям комплексов, возникают благодаря сходной геометрии координационной сферы комплексов в ЗП1, ЗП2 и ЗП3.

Спектр возбуждения на рис. 2 состоит из широкой лигандной полосы с максимумами на длинах волн 335 и 402 нм. Отсутствие в спектре узких пиков, соответствующих $4f-4f$ переходам в ионе Eu^{3+} , является следствием координации иона к лигандам. Возбуждение иона Eu^{3+} происходит через внутримолекулярный перенос энергии. Важно отметить, что интенсивная полоса возбуждения в области 390–425 нм позволяет использовать в практических приложениях дешевые источники синего-фиолетового света для возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} .

Полосы в спектре люминесценции, показанные на рис. 2 сплошной линией, соответствуют переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (579.5 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (588 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (651.5 нм) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

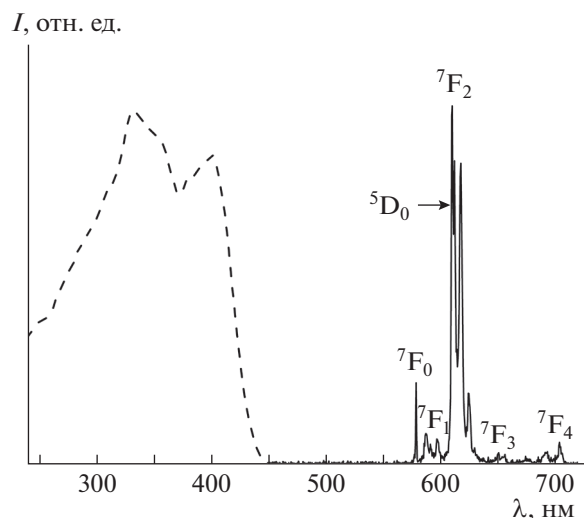


Рис. 2. Спектр люминесценции (сплошная линия), полученный через 10 мкс после возбуждающего импульса на длине волны 337 нм и спектр возбуждения люминесценции (пунктирная линия) при регистрации на длине волны 611 нм.

(704.5 нм) иона Eu^{3+} [39]. Отсутствие в спектре люминесценции лигандной полосы свидетельствует об эффективности процесса переноса энергии от лигандов к ионам Eu^{3+} . Отметим, что, согласно [37], при комнатной температуре ЗП1 демонстрирует довольно высокий внутренний квантовый выход люминесценции 0.42 и обладает полной устойчивостью к УФ излучению.

Для сравнительного анализа зависимости люминесцентных свойств приготовленных нами пленок от температуры была зарегистрирована кинетика люминесценции на длине волны 611 нм в диапазоне 254–370 К. Все полученные кинетические кривые $I(t)$ имеют вид моно-экспоненциально спадающей функции $I(t) \propto \exp(-t/\tau)$, где τ – время затухания люминесценции. На рис. 3 показаны температурные зависимости времени затухания люминесценции τ для ЗП1, ЗП2 и ЗП3. Различия в полученных данных для разных образцов находятся в пределах экспериментальной ошибки. Усредненные данные для всех образцов показаны одной сплошной линией. Данное наблюдение убедительно показывает, что примененные нами технологии закрепления ЗП не оказывают влияния на зависимость времени затухания люминесценции от температуры. Это является еще одним весомым аргументом в пользу идентичности структур ЗП1, ЗП2 и ЗП3.

С точки зрения люминесцентного измерения температуры, рис. 3 однозначно показывает, что реализованные нами технологии закрепления не оказывают влияния на рабочие характеристики люминесцентного датчика температуры. Для их оценки традиционно используются абсолютная

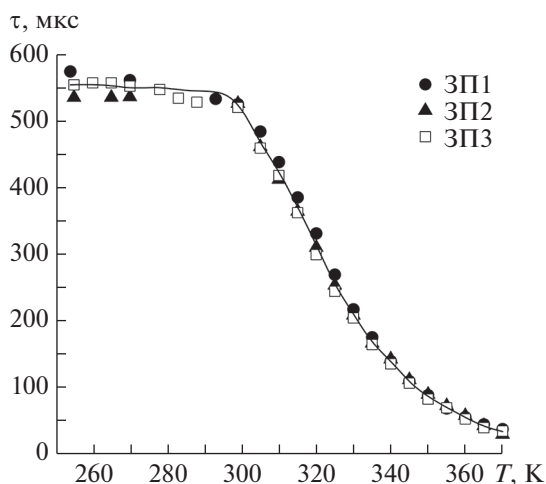


Рис. 3. Температурная зависимость времени затухания люминесценции на длине волны 611 нм для ЗП1, ЗП2 и ЗП3. Пунктирная линия – симуляция экспериментальных данных на основе сплайна.

$S_{\tau}^{(a)}$ и относительная $S_{\tau}^{(r)}$ температурные чувствительности времени затухания люминесценции, определенные как: $S_{\tau}^{(a)} = \partial\tau/\partial T$ и $S_{\tau}^{(r)} = (\partial\tau/\partial T)/\tau_{ref}$, где $\partial\tau$ – изменение времени затухания люминесценции $\partial\tau$ с изменением температуры ∂T ; τ_{ref} – время затухания люминесценции при температуре 270 К.

Следует отметить, что данные на рис. 3 полностью совпадают с полученными нами ранее результатами для ЗП1 [37]. На основании чего мы приходим к заключению, что время затухания τ люминесценции на длине волны 611 нм для ЗП1, ЗП2 и ЗП3 обратимо варьируется от 574 мкс при температуре 254 К до 37 мкс при температуре 370 К с относительно высокими средними значениями абсолютной и относительной чувствительности -5.4 мкс \cdot K^{-1} и -1.0% \cdot K^{-1} [37]. При этом рабочий диапазон люминесцентных датчиков температуры на основе ЗП1, ЗП2 и ЗП3 составляет 270–370 К. Поскольку различий в структурных особенностях этих пленок не обнаружено, по аналогии с ЗП1 естественно ожидать, что ЗП2 и ЗП3 сохраняют люминесцентные свойства на протяжении месяцев, устойчивы к облучению УФ светом и имеют квантовый выход ~ 0.4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами выполнены три разных варианта закрепления ЗП между двумя пластинами из кварца, кварца и латуни, кварца и кремния с целью оценки перспективы их использования в качестве СЭ в люминесцентных датчиках температуры. Проведенный сравнительный анализ зависимости их люминесцентных свойств от температуры пока-

зал, что реализованные нами технологии закрепления не влияют на структурные особенности пленок. Таким образом, мы заключаем, что люминесцентные свойства образцов ЗП2 и ЗП3 аналогичны ЗП1 в диапазоне температур 254–370 К. Это значит, что все созданные нами ЗП могут применяться как СЭ с рабочим диапазоном 270–370 К и абсолютной чувствительностью -5.4 мкс \cdot K^{-1} . Мы также полагаем, что ЗП2 и ЗП3 обладают квантовым выходом в области 0.4, устойчивы к УФ облучению и сохраняют люминесцентные свойства на протяжении месяцев. Данная совокупность характеристик делает их одними из наиболее перспективных СЭ среди ближайших аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 19-03-00635 и 19-02-00569). Синтез комплексов лантаноидов и материалов на их основе выполнен при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-13-00112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Xu-dong, Wolbeis O.S., Meier R.J. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7834.
2. Brites C.D.S., Millán A., Carlos L.D. Handbook on the physics and chemistry of rare earth. V. 49. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 339.
3. Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D. // Adv. Optical Mater. 2018. Art. № 1801239.
4. Hemmer E., Acosta-Mora P., Méndez-Ramos J., Fischer S. // J. Mater. Chem. B. 2017. V. 5. P. 4365.
5. Qin T., Liu B., Zhu K. et al. // Trends Anal. Chem. 2018. V. 102. P. 259.
6. Magarian K.A., Fedyanin V.V., Karimullin K.R. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2013. V. 478. Art. № 012007.
7. Магарян К.А., Михайлов М.А., Каримуллин К.Р. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629; Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. № 12. P. 1336.
8. Magaryan K.A., Mikhailov M.A., Karimullin K.R. et al. // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 799.
9. Karimullin K.R., Mikhailov M.A., Georgieva M.G. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 951. Art. № 012011.
10. Магарян К.А., Каримуллин К.Р., Васильева И.А., Наумов А.В. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 1. С. 50; Magaryan K.A., Karimullin K.R., Vasil'eva I.A., Naumov A.V. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. № 1. P. 41.
11. Eremchev I.Yu., Gorshchev A.A., Karimullin K.R., Naumov A.V. // EPJ Web Conf. 2015. V. 103. Art. № 05002.
12. Magaryan K.A., Eremchev I.Y., Karimullin K.R. et al. // EPJ Web Conf. V. 103. Art. № 09003.
13. Hasegawa Y., Kitagawa Y. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 7494.
14. Binnemans K. Handbook on the physics and chemistry of rare earths. V. 35. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 107.
15. Binnemans K. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 4283.
16. Brito H.F., Malta O.L., Felinto M.C.F.C., Teotonio E.E.S. The chemistry of metal enolates. V. 1. Ch. 3. John Wiley & Sons Ltd., 2009. P. 131.

17. *Mitsuishi M., Kikuchi S., Miyashita T., Amao Y.* // *J. Mater. Chem.* 2003. V. 13. P. 2875.
18. *Khalil G.E., Lau K., Phelan G.D. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2004. V. 75. P. 192.
19. *Basu B.B.J., Vasantharajan N.* // *J. Lumin.* 2008. V. 128. P. 1701.
20. *Borisov S.M., Wolfbeis O.S.* // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 5094.
21. *Yu J., Sun L., Peng H., Stich M.I.J.* // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 6975.
22. *Borisov S.M., Klimant I.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 404. P. 2797.
23. *Kozak M., Kalota B., Tkaczyk S., Tsvirko M.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2014. V. 81. P. 678.
24. *Mironov L.Yu., Evstropiev S.K.* // *Opt. Engin.* 2019. V. 58. Art. № 027113.
25. *Borisov S.M., Klimant I.* // *J. Fluoresc.* 2008. V. 18. P. 581.
26. *Ondrus V., Meier R.J., Klein C. et al.* // *Sensor. Actuat. A.* 2015. V. 233. P. 434.
27. *Galyametdinov Yu.G., Knyazev A.A., Dzhabarov V.I. et al.* // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 252.
28. *Knyazev A.A., Galyametdinov Yu.G., Goderis B. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. P. 756.
29. *Knyazev A.A., Molostova E.Yu., Krupin A.S. et al.* // *Liq. Cryst.* 2013. V. 40. P. 857.
30. *Knyazev A.A., Krupin A.S., Molostova E.Yu. et al.* // *Inorg. Chem.* 2015. V. 54. P. 8987.
31. *Knyazev A.A., Karyakin M.E., Romanova K.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. P. 639.
32. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // *J. Lumin.* 2016. V. 175. P. 106.
33. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *Opt. Mater.* 2018. V. 75. P. 787.
34. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. V. 6. P. 9475.
35. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 12. С. 1635; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2019. V. 83. № 12. P. 1475.
36. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Лобков В.С. и др.* // *Опт. и спектроск.* 2019. Т. 126. № 1. С. 42; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. № 1. P. 34.
37. *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S. et al.* // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. P. 6273.
38. *Лапаев Д.В., Никуфоров В.Г., Сафиуллин Г.М. и др.* // *ЖСХ.* 2009. Т. 50. № 4. С. 809; *Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Safiullin G.M. et al.* // *J. Struct. Chem.* 2009. V. 50. № 4. P. 775.
39. *Binnemans K.* // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 295. P. 1.