УВЕЛИЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СУСПЕНЗИИ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ

М.А. Шевченко, С.Ф. Уманская, А.Д. Кудрявцева, К.И. Земсков, Н.В. Чернега
*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский пр. 53, Москва 119991, Россия, mishev87@mail.ru, umanskaya@lebedev.ru,
akudr@sci.lebedev.ru, zemskovki@lebedev.ru, tchera@lebedev.ru*

В данной работе продемонстрирован способ увеличения интенсивности люминесценции микрокристаллов рубина и титан-сапфира при замораживании водной суспензии этих частиц вследствие увеличения их концентрации вблизи границы замерзания. Если охлаждается только дно кюветы с суспензией, частицы концентрируются в приповерхностном слое. При охлаждении кюветы одновременно со всех сторон происходит концентрация частиц в центре приповерхностного слоя. Упаковка люминесцентных частиц методом замораживания может быть использована для перестраиваемой случайной лазерной генерации или повышения эффективности различных нелинейно-оптических эффектов во взвешных частиц. Увеличение концентрации частиц на фронте замерзания и, как следствие, повышение эффективности люминесценции позволяет использовать этот эффект для дистанционного управления процессом фазового перехода.

Ключевые слова: микрокристалл; суспензия; люминесценция; лазерное возбуждение; замораживание.

INCREASING LUMINESCENCE EFFICIENCY OF MICROCRYSTALS SUSPENSIONS WITH FREEZING

M.A. Shevchenko, S.F. Umanskaya, A.D. Kudryavtseva, K.I. Zemskov, N.V. Tcherniega
*P.N. Lebedev Physical Institute of the RAS,
53 Leninskii Ave., 119991 Moscow, Russia, mishev87@mail.ru, umanskaya@lebedev.ru,
akudr@sci.lebedev.ru, zemskovki@lebedev.ru, tchera@lebedev.ru*

In this work, we demonstrate a method for increasing the luminescence intensity of microcrystals during freezing of an aqueous suspension of particles due to an increase in their concentration near the freezing front. Microparticles of ruby and titanium-sapphire laser crystals obtained by mechanical crushing were used as samples. The particle size ranged from hundreds of nanometers to several microns. Luminescence was excited by the second harmonic of a picosecond Nd:YAG laser operating in the mode-locked mode (wavelength 532 nm, pulse duration 30 ps, maximum energy 8.5 mJ, frequency 10 Hz). A Peltier element was used to cool the samples. If only the bottom of the cell with the suspension is cooled, the particles are concentrated in the near-surface layer. When the cell is cooled simultaneously from all sides, particles are concentrated in the center of the near-surface layer in a volume with a radius of 0.5 to 1 mm, depending on the concentration of particles in the suspension. Under our experimental conditions, no luminescence was observed in a liquid suspension of microparticles. Luminescence was observed in microcrystals of both ruby and titanium-sapphire when the samples were cooled below 0°C. It was shown that the dependence of the luminescence intensity on the pump energy is linear, while the concentration dependence is nonlinear. The luminescence duration was 3.0 ms in ruby microcrystals and 3.5 ms in titanium-sapphire microcrystals, which is in good agreement with theoretical estimates. An increase in the concentration of particles at the freezing front and, as a consequence, an increase in the luminescence efficiency makes it possible to use this effect for remote control of the phase transition process. Freeze packing of luminescent particles can be used for tunable random laser generation or for increasing the efficiency of various nonlinear optical effects in particle suspensions.

Keywords: microcrystal; suspension; luminescence; laser excitation; freezing.

Введение

Взаимодействие твердых частиц, взвешенных в жидкости, с движущимся фронтом затвердевания при замерзании представляет большой интерес как для понимания поведения частиц в процессе их

упаковки, так и для целого ряда практических приложений, в частности, в таких областях, как криобиология, аккумулярование тепловой энергии, линзообразование льда, пищевая инженерия, геофизика и др. Классическим проявлением взаимо-

действия с фронтом кристаллизации является процесс образования плотноупакованного слоя перед границей затвердевания при замерзании суспензии [1, 2]. Процесс формирования плотноупакованной структуры с люминесцентными свойствами позволяет управлять параметрами люминесценции за счет изменения фазового состояния системы, а именно, замораживания. В последние годы люминесцентные наночастицы, в частности, нано- и субмикронные кристаллиты из материалов, широко используемых в виде кристаллов в твердотельных лазерных системах, нашли множество применений в различных областях, особенно в биомедицине и флуоресцентной микроскопии. Эффективность взаимодействия электромагнитных волн с системами наноразмерных и субмикронных частиц зависит от концентрации частиц, которая, в свою очередь, определяет длину свободного пробега фотона в среде. В нашей работе мы исследовали влияние процесса изменения концентрации частиц двух лазерных кристаллов на границе раздела фаз при замораживании суспензии на характеристики их люминесценции. Поскольку фронт затвердевания перемещает частицы, изменяя конфигурацию этого фронта, можно управлять геометрией плотноупакованных структур. В данной работе впервые используется конфигурация фронта замораживания, обеспечивающая увеличение концентрации частиц лазерного кристалла в малом объеме, что позволяет эффективно исследовать спектрально-временные характеристики их люминесценции.

Материалы и методы исследования

В качестве образцов мы использовали водные суспензии микрокристаллов рубина и титан-сапфира. Титан-сапфир - это сапфир, легированный ионами титана ($Ti^{3+}:Al_2O_3$). Ионы Ti^{3+} имеют большую полосу усиления с максимумом при 780 нм. Рубин представляет собой кристалл оксида алюминия (Al_2O_3), в котором часть

(~ 0.05%) атомов Al замещена ионами хрома ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). Оба материала являются хорошо известными лазерными кристаллами и обладают рядом свойств, делающих их перспективными для применения в области нанофотоники. Микрокристаллы рубина и титан-сапфира были получены механическим измельчением объемных кристаллов. Размер микрокристаллов варьировался от сотен нанометров до десятков микрон. Для возбуждения люминесценции в образцах использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера с синхронизацией мод ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 30$ пс, частота 10 Гц). Длина волны накачки попадала в полосу поглощения обоих материалов. Спектры регистрировались портативным спектрометром (Ocean Optics) со спектральным разрешением 1 нм. Для подавления возбуждающего излучения использовался notch-фильтр. Фотодиод, подключенный к осциллографу, использовался для записи временной динамики люминесценции. Для замораживания суспензии использовали элемент Пельтье.

Результаты и их обсуждение

Понижение температуры ниже $0^\circ C$ приводит к началу процесса замерзания и движению фронта раздела жидкой и твердой фаз. Скорость движения ледяного фронта в процессе замерзания является важным параметром в процессе его взаимодействия с взвешенными частицами. При очень малых скоростях затвердевания ($v \ll v_{кр}$) частицы полностью захватываются фронтом [3]. По мере увеличения скорости частицы все меньше и меньше захватываются фронтом. Критическая скорость зависит от радиуса твердой частицы, от среднего расстояния между молекулами жидкости, от толщины слоя жидкости между границей раздела твердое тело – жидкость и частицей, от динамической вязкости жидкости, от поправочного коэффициента на силы отталкивания. Более мелкие частицы соответствуют большей критической скорости и, следовательно, значительно легче перено-

сятся на поверхность ледяным фронтом. Относительно низкая динамическая вязкость воды, а также высокая температура замерзания также соответствуют более высокому значению $\nu_{кр}$ и определили выбор этой жидкости для эксперимента. Скорость ледяного фронта определяется градиентом температуры, который можно варьировать, изменяя напряжение на элементе Пельтье. В эксперименте скорость фронта v , при которой частицы оптимально выходили на поверхность, составляла примерно 10 мкм/с. Мы использовали два способа охлаждения образцов. Если охлаждается только дно кюветы с суспензией, частицы концентрируются в приповерхностном слое. При охлаждении кюветы одновременно со стороны дна и с боковых сторон происходит концентрация частиц в центре приповерхностного слоя в объеме с радиусом от 0.5 до 1 мм в зависимости от концентрации частиц в суспензии.

В наших экспериментальных условиях в жидкой суспензии микрочастиц люминесценция не наблюдалась. При охлаждении образцов ниже 0°C в микрокристаллах как рубина, так и титан-сапфира возбуждалась люминесценция. Наиболее интенсивная люминесценция наблюдалась в случае, когда частицы были сконцентрированы в небольшом объеме. Экспериментально получена зависимость интенсивности люминесценции от энергии накачки и от концентрации частиц. Зависимость от энергии накачки линейна, в то

время как зависимость от концентрации носит нелинейный характер. Длительность люминесценции составляла в микрокристаллах рубина 3.0 мс, в микрокристаллах титан-сапфира 3.5 мкс, что хорошо согласуется с теоретическими оценками.

Заключение

Таким образом, свойство суспензии микрочастиц образовывать при замораживании компактные структуры может быть использовано для повышения эффективности взаимодействия таких систем с электромагнитным излучением. Показана возможность концентрации частиц в малом объеме при оптимальном выборе параметров, что позволило наиболее эффективно преобразовать возбуждающее излучение в люминесценцию исследуемых систем. Этот эффект может стать основой для создания дистанционных датчиков фазового перехода в суспензиях.

Библиографические ссылки

1. Rempel A, Worster M. The interaction between a particle and an advancing solidification front. *Journal of crystal growth* 1999; 205: 427-440.
2. Bouville F., Maire E., Deville S. Self-Assembly of Faceted Particles Triggered by a Moving Ice Front. *Langmuir* 2014; 30: 8656-8663.
3. Shao G., Hanaor D. A., Shen X., & Gurlo A. Freeze casting: from low-dimensional building blocks to aligned porous structures - a review of novel materials, methods, and applications. *Advanced Materials* 2020; 32(17): 1907176.