

УДК 535.34

## ЭФФЕКТИВНАЯ АПКОНВЕРСИЯ В ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Ho}^{3+}$

© 2019 г. Е. А. Раджабов<sup>1</sup>, \*, Р. Ю. Шендрик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

\*E-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 03.09.2018 г.

После доработки 10.09.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Исследованы оптические спектры (поглощения, возбуждения, свечения, энергетического выхода), связанные с апконверсией инфракрасного возбуждения 980 нм в видимое излучение в кристаллах щелочноземельных фторидов  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  с двойной активацией  $\text{YbF}_3$  (0.01–10 мол. %) и  $\text{HoF}_3$  (0.01–0.3 мол. %). В интервале плотностей мощности возбуждения 0.1–10 Вт · см<sup>-2</sup> интенсивность апконверсионных полос 542, 650, 752 нм увеличивается как квадрат мощности. Обнаружена квадратичная зависимость интенсивности апконверсии от концентрации сенсibilизатора  $\text{Yb}^{3+}$  (0.03–3 мол. %) и слабая зависимость от концентрации  $\text{Ho}^{3+}$  (0.01–0.3 мол. %) с максимумом при 0.1–0.15 мол. %. Предполагается, что апконверсия обусловлена последовательным переносом энергии от двух близкорасположенных возбужденных ионов иттербия на ион гольмия.

DOI: 10.1134/S0367676519030190

### ВВЕДЕНИЕ

Поиск эффективных люминофоров, преобразующих ближнее инфракрасное излучение в видимый свет, остается актуальной задачей [1]. Расширение областей использования апконверсионных люминофоров для применения в качестве защитных меток на ценных бумагах и купюрах, биологических меток [2], оптической термометрии [3], солнечной энергетики [4] и новых лазерных сред [5] требует поиска более эффективных материалов. Среди известных механизмов апконверсии наиболее эффективным является механизм сенсibilизированной апконверсии с переносом энергии (sensitized energy transfer upconversion) [1, 6].

Так, внутренний энергетический выход полного спектра апконверсии  $\text{NaYF}_4$ –25%  $\text{Er}$  при возбуждении 1500 нм достигает 12% при небольших плотностях освещения 0.4 Вт · см<sup>-2</sup> [4]. При этом основная интенсивность апконверсии находится в полосе около 1000 нм, что подходит для повышения эффективности кремниевых солнечных батарей [4]. В кристаллах  $\text{CaF}_2$ –1%  $\text{Ho}$  при высокой мощности накачки  $2.2 \cdot 10^3$  Вт · см<sup>-2</sup> получена высокая эффективность 8.1% апконверсии 750 нм в свечение 550 нм, что может использоваться для разработки апконверсионного лазера [5].

Ион  $\text{Yb}^{3+}$  является эффективным сенсibilизатором для ионов  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  из-за его

большого сечения поглощения около 980 нм и эффективного переноса энергии возбуждения на активаторы [1, 7]. Апконверсия пары примесей–лантаноидов: сенсibilизатора  $\text{Yb}^{3+}$  и активатора  $\text{Ho}^{3+}$  – исследовалась в различных фторидах и оксидах [7–10]. Эта пара, по-видимому, является наиболее перспективной для преобразования излучения 900–1000 нм в видимое. В работе [11] изучался обратный перенос возбуждения от ионов  $\text{Ho}^{3+}$  (сенсibilизаторы) к ионам  $\text{Yb}^{3+}$  (активаторы) для повышения эффективности солнечных ячеек.

Хотя основные механизмы апконверсии известны [1, 13], детальные механизмы переноса энергии и структура дефектов требуют дополнительных исследований. Нами исследована эффективная апконверсия в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , активированных  $\text{YbF}_3$ – $\text{HoF}_3$  с концентрациями в интервале 0.01 до 10 мол. %.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы  $\text{MeF}_2$  ( $\text{Me}$ : Ca, Sr, Ba) выращивали методом Стокбаргера в трехствольном графитовом тигле в вакууме [12]. Несколько процентов  $\text{CdF}_2$  добавляли в сырье для очистки от примеси кислорода. Были выращены кристаллы щелочноземельных фторидов, в которых помимо примеси  $\text{YbF}_3$  (концентрация 0.01–10%) добавляли второй

лантаноид. В ряде кристаллов незначительная доля ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (около 10%) при выращивании преобразовывалась в двухвалентную форму.

Для возбуждения антистоксовой люминесценции использовали полупроводниковый лазерный модуль 980 нм с измеренной мощностью 69 мВт. В ряду изученных нами пар лантаноидов  $\text{Yb}-\text{RE}$  ( $\text{RE}$ : Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm) только кристаллы, активированные  $\text{Yb}-\text{Ho}$ ,  $\text{Yb}-\text{Er}$  и  $\text{Er}$ , обладали эффективной видимой апконверсионной люминесценцией.

Спектры поглощения в области 190–3000 нм измеряли на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950. Спектры свечения в области 200–850 нм измерены с использованием фотомодуля Hamamatsu H6780-04. Спектры свечения в длинноволновой области измеряли фотоумножителем ФЭУ83 (до 1200 нм), фотоприемным устройством с охлаждаемым Ge-фотодиодом ФПУ-ФДГ ЛОМО-ФОТОНИКА (до 1600 нм) и охлаждаемым фотосопротивлением PbS-ФСВ19АА (до 2500 нм).

Энергетический выход апконверсии щелочноземельных фторидов  $\text{MeF}_2-3\% \text{YbF}_3-0.1\% \text{HoF}_3$  измерен с помощью интегрирующей сферы. Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237. Интенсивность возбуждающего пучка измеряли как с помощью сферы, так и с помощью термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность апконверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 980 нм. Преобразование показаний TSL247 в мощность излучения (ватты) осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр HC13 с измеренной мощностью.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Спектры свечения

При возбуждении кристаллов  $\text{MeF}_2-\text{Yb}-\text{Ho}$  светом лазера 980 нм, попадающего в полосу  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2\text{F}_{7/2}-{}^2\text{F}_{5/2}$ ), нами наблюдались антистоксовы полосы люминесценции  $\text{Ho}^{3+}$  при 542 нм ( ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4-{}^5\text{I}_8$ ), 650 нм ( ${}^5\text{F}_5-{}^5\text{I}_8$ ), 752 нм ( ${}^5\text{S}_2, {}^5\text{F}_4-{}^5\text{I}_7$ ) и стоксовы полосы при 1150–1180 нм ( ${}^5\text{I}_6-{}^5\text{I}_8$ ), при 1950–2050 нм ( ${}^5\text{I}_6-{}^5\text{I}_8$ ) (рис. 1). Полосы свечения обладали развитой структурой вследствие расщепления уровней  $\text{Ho}^{3+}$  кристаллическим полем.

Поскольку вероятность резонансного переноса энергии от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Ho}^{3+}$  зависит от расстояния между ними как  $R^{-6}$ , следует ожидать возмущения ионов  $\text{Ho}^{3+}$  близкорасположенными ионами  $\text{Yb}^{3+}$ . В связи с этим, мы сравнили спектры  $\text{Ho}^{3+}$  кристаллов  $\text{MeF}_2-\text{Yb}-\text{Ho}$  при возбуждении  $\text{Yb}^{3+}$  светом лазера 980 нм, и при возбуждении  $\text{Ho}^{3+}$  светом лазера 532 нм (рис. 2). Структуры полос

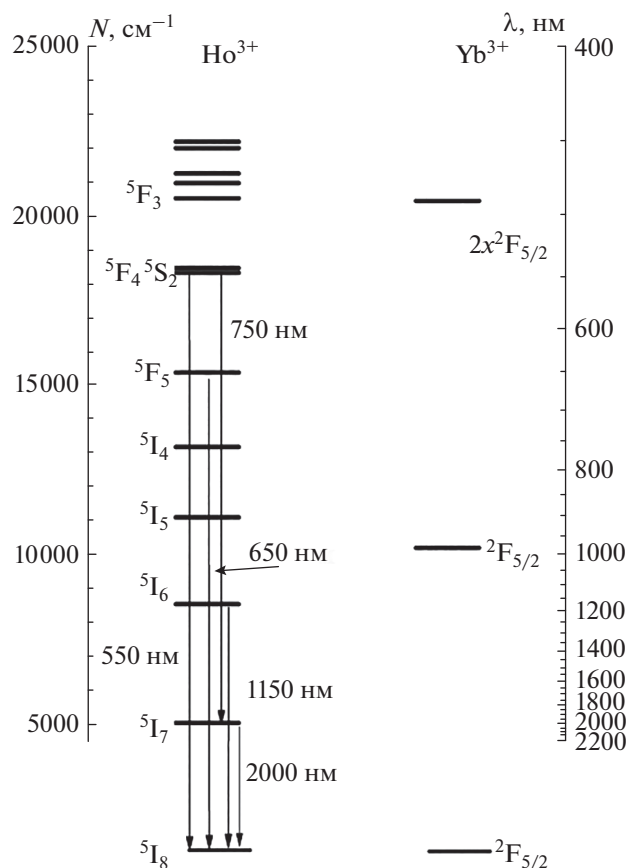


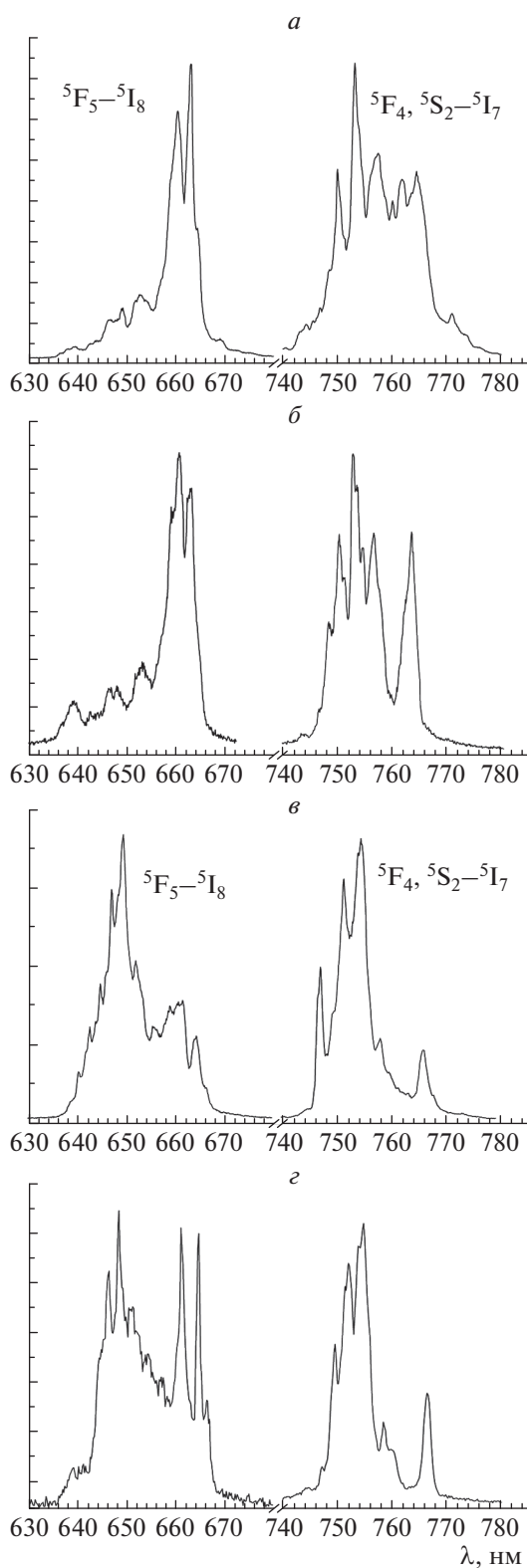
Рис. 1. Схема уровней ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  и наблюдаемых переходов в кристаллах  $\text{MeF}_2-\text{Yb}-\text{Ho}$ . Показано также положение удвоенного по энергии уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$   $\text{Yb}^{3+}$ .

$\text{Ho}^{3+}$  при возбуждении лазером 980 нм (апконверсия) и при возбуждении 532 нм, попадающем в край полосы  $\text{Ho}^{3+}$ , значительно отличаются.

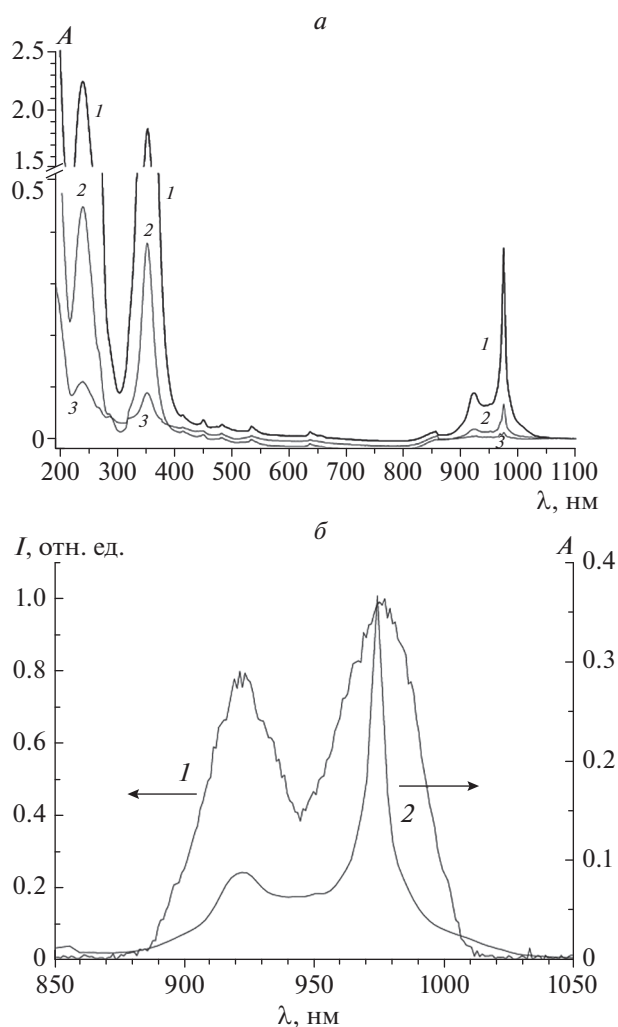
### Спектры поглощения и возбуждения

В спектрах поглощения кристаллов щелочноземельных фторидов с двойной активацией наблюдаются полосы около 1000 нм  ${}^2\text{F}_{7/2}-{}^2\text{F}_{5/2}$   $\text{Yb}^{3+}$  и полосы  $\text{Ho}^{3+}$  в интервале 400–800 нм (рис. 3а). Интенсивные широкие полосы 360 и 220 нм принадлежат ионам  $\text{Yb}^{2+}$ , частично восстановившимся из  $\text{Yb}^{3+}$  при выращивании кристаллов (см. рис. 3а).

Спектры возбуждения измерены излучением лампы ДКСШ-200 прошедшим через монохроматор МДР-2. Спектр ксеноновой лампы измеряли германиевым фотодиодом и фотосопротивлением PbS и корректировали на спектральную чувствительность фотоприемников. Спектр возбуждения зеленого свечения  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$  коррелирует со спек-



**Рис. 2.** Спектры свечения кристаллов  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  с примесью 0.1 мол. %  $\text{YbF}_3$  и 0.1 мол. %  $\text{HoF}_3$  при возбуждении светом 532 нм (*a* –  $\text{BaF}_2$ , *б* –  $\text{SrF}_2$ ) и 980 нм (*в* –  $\text{BaF}_2$ , *г* –  $\text{SrF}_2$ ) при 80 К.



**Рис. 3.** *a* – Спектры поглощения кристаллов  $\text{BaF}_2$  с примесью  $\text{YbF}_3$  (1 – 3%  $\text{Yb}$ ,  $d = 2.21$  мм; 2 – 1%  $\text{Yb}$ ,  $d = 2.37$  мм; 3 – 0.1%  $\text{Yb}$ ,  $d = 2.49$  мм;) и 0.1 мол. %  $\text{HoF}_3$ ; *б* – спектр возбуждения зеленого свечения  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{BaF}_2$  с примесью 3 мол. %  $\text{YbF}_3$  и 0.1 мол. %  $\text{HoF}_3$  (1, 80 К). Для сравнения показан спектр поглощения этого кристалла (1, 295 К).

тром поглощения (рис. 3б). Большая ширина полос возбуждения относительно полос поглощения обусловлена большей спектральной шириной щели монохроматора (см. рис. 3б).

#### Эффективность апконверсии

Интенсивности антистоксовых полос свечения  $\text{Ho}^{3+}$  пропорциональны квадрату мощности излучения лазера 980 нм (рис. 4а), что указывает на двухфотонный механизм возбуждения. Стоксовы инфракрасные полосы свечения при 1180 и 2000 нм линейно растут с увеличением мощности возбуждения.

Интенсивность апконверсии кристаллов имеет слабо выраженный максимум при концентрации  $\text{HoF}_3$  в интервале 0.1–0.15 мол. % при постоянной концентрации  $\text{YbF}_3$ . Интенсивность апконверсии квадратично растет с увеличением концентрации  $\text{YbF}_3$  до 3 мол. % (рис. 4б). Это указывает на то, что в составе центра апконверсии находятся два иона  $\text{Yb}^{3+}$ .

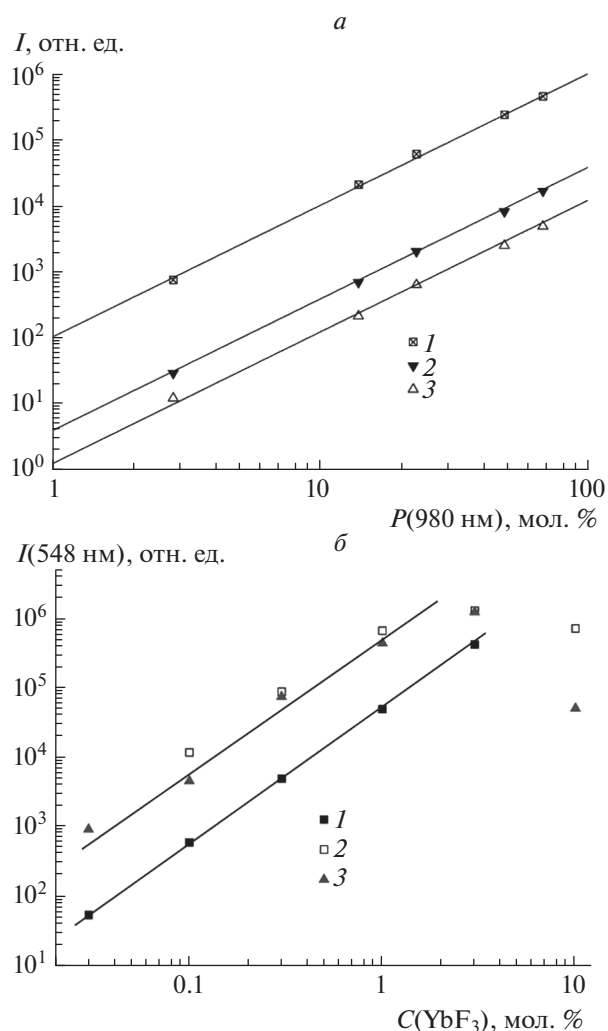
Энергетический выход люминофора определяется как отношение излученной и поглощенной мощности энергии. Для апконверсионных люминофоров энергетический выход растет с увеличением поглощенной мощности. Поэтому для характеристики  $n$ -фотонной апконверсии предложена нормированная эффективность, в которой энергетический выход делится на мощность излучения (или поглощенную мощность) в степени  $(n-1)$ , что приводит к единицам нормированной эффективности двухфотонного процесса  $\text{см}^2 \cdot \text{Вт}^{-1}$  [1]. В то же время отмечено, что в эффективных порошковых материалах  $\text{NaYF}_4\text{-Er}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Er}$  выход насыщается с ростом мощности излучения, что означает уменьшение нормированной эффективности с ростом мощности [4]. Отклонение от  $(n-1)$  степени зависимости выхода апконверсии от плотности мощности возбуждения наблюдалось также в других работах [14].

В нашем случае квадратичная зависимость роста интенсивности видимой апконверсии и, соответственно, линейный рост энергетического выхода наблюдали во всем диапазоне измерений 0.1–10  $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ . Данные по эффективности апконверсии монокристаллов  $\text{MeF}_2\text{-3\% YbF}_3\text{-0.1\% HoF}_3$  приведены в табл. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Можно полагать, что количество апконверсионных центров значительно меньше общего количества ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Вследствие этого структуры полос свечения  $\text{Ho}^{3+}$  в апконверсионном центре и всех имеющихся ионов гольмия существенно отличаются (см. рис. 2). Это вызвано близким расстоянием между ионами  $\text{Yb-Ho}$  в апконверсионном центре, что приводит к возмущению переходов в ионе гольмия.

В кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Ho}$  и  $\text{CaF}_2\text{-Ho, Er}$ , изучением спектров возбуждения и люминесценции с высоким разрешением, установлено существование двух типов центров с одиночными ионами  $\text{Ho}^{3+}$  и трех типов агрегатных центров с двумя и более ионами гольмия [15]. Апконверсия наблюдалась только для агрегатных центров в  $\text{CaF}_2\text{-Ho-Ho}$ ,  $\text{Ho-Er}$  [15],  $\text{Er-Er}$  [16] и являлась следствием переноса энергии между соседними ионами. Подобный вывод сделан в работе [17], в которой получена квадратичная зависимость интен-



**Рис. 4.** *a* – Зависимости интенсивности антистоксовых полос свечения (1 – 542, 2 – 650, 3 – 752 нм) от мощности возбуждающего излучения 980 нм в кристаллах  $\text{SrF}_2$  с примесью 0.3 мол. %  $\text{YbF}_3$  и 0.1 мол. %  $\text{HoF}_3$ . *б* – Зависимости интенсивности зеленого свечения  $\text{Ho}^{3+}$  от концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  в кристаллах  $\text{BaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (1 –  $\text{BaF}_2\text{-0.1\% HoF}_3\text{-YbF}_3$ , 2 –  $\text{SrF}_2\text{-0.1\% HoF}_3\text{-YbF}_3$ , 3 –  $\text{SrF}_2\text{-0.03\% HoF}_3\text{-YbF}_3$ ).

сивности синих полос люминесценции  $\text{CaF}_2\text{-Ho}$  (при возбуждении зеленым светом 532 нм) от концентрации гольмия.

**Таблица 1.** Энергетический выход (в %) кристаллов  $\text{MeF}_2\text{-YbF}_3$  (3%)– $\text{HoF}_3$  (0.1%) при возбуждении светом лазера 980 нм

Кристалл	Выход видимой апконверсии при освещении 0.9 $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ , %
$\text{CaF}_2$	0.04
$\text{SrF}_2$	0.10
$\text{BaF}_2$	0.09

Обнаруженная нами квадратичная зависимость полос апконверсии от концентрации Yb и слабая зависимость от концентрации Ho со всей определенностью указывает на то, что апконверсионным центром в кристаллах щелочноземельных фторидов является комплекс из двух ионов иттербия и одного иона гольмия. Такие комплексы образуются уже при концентрации примеси  $\text{YbF}_3 + \text{HoF}_3$  около 0.03 мол. %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах люминесценции нами наблюдались полосы  $\text{Ho}^{3+}$  при 542 нм ( $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), 650 нм ( $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ), 752 нм ( $^5\text{S}_2, ^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ) с развитой структурой вследствие взаимодействия ионов с кристаллическим полем. Структуры полос  $\text{Ho}^{3+}$  при возбуждении лазером 980 нм (апконверсия) и при возбуждении 532 нм, попадающем в край полосы  $\text{Ho}^{3+}$ , значительно отличаются, что обусловлено возмущением ионов гольмия в апконверсионном центре.

Апконверсионным центром в кристаллах щелочноземельных фторидов  $\text{MeF}_2\text{-Yb-Ho}$  является комплекс из двух ионов иттербия и одного иона гольмия, что подтверждается квадратичной зависимостью полос апконверсии от концентрации Yb и слабой зависимостью от концентрации Ho.

Работа выполнена с использованием научно-оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН. Работа выполнена при частичной поддержке проекта 0350-2016-0024 СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Auzel F.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139.
2. *Huang P., Zheng W., Zhou S. et al.* // Angewandte Chem. Intern. Ed. 2014. V. 53. P. 1252.
3. *Zhou S., Jiang S., Wei Xi. et al.* // J. of Alloys and Compounds. 2014. V. 588. P. 654.
4. *Fischer S., Martín-Rodríguez R., Fröhlich B. et al.* // J. Lumin. 2014. V. 153. P. 281.
5. *Bullock S.R., Reddy B.R., Venkateswarlu P., Nash-Stevenson S.K.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. P. 553.
6. *Ronda C.* (Ed.) Luminescence. From theory to application. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008. 260 p.
7. *Esterowitz L., Schnitzler A., Noonan J., Bahler J.* // Appl. Opt. 1968. V. 7. P. 2053.
8. *Esterowitz L., Noonan J., Bahler J.* // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 10. P. 126.
9. *Zhang L.N.Y., Brundage R.T., Yen W.M.* // J. Lumines. 1984. V. 31–32. P. 257.
10. *Watts R. K.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 3552.
11. *Martin-Rodríguez R., Meijerink A.* // J. Lumin. 2014. V. 147. P. 147.
12. *Radzhabov E., Nagirnyi V., Kirm M., Prosekina E.* // Nucl. Sci. IEEE Trans. 2012. V. 59. P. 2074.
13. *Feofilov P.P., Ovsyankin V.V.* // Appl. Opt. 1967. V. 6. P. 1828.
14. *Page R.H., Schaffers K.I., Waide P.A. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1998. V. 15. P. 996.
15. *Seelbinder M.B., Wright J.C.* // Phys. Rev. B. 1979. V. 10. P. 4308.
16. *Tallant D.R., Wright J.C.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 2074.
17. *Tang S.H., Zhang H.Y., Kuok M.H., Kee S.C.* // Phys. Stat. Sol. B. 1991. V. 168. P. 351.