

УДК 546.161+546.05+535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{F}_{2+x+y}$ ДЛЯ ФОТОНИКИ

© 2019 г. С. В. Кузнецов^{1, *}, А. С. Низамутдинов², В. Ю. Пройдакова¹, Э. И. Мадиров², В. В. Воронов¹, А. Д. Япрынцев³, В. К. Иванов³, В. Г. Гориева², М. А. Марисов², В. В. Семашко², П. П. Федоров¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 11999 Россия

²Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Методом соосаждения из водных растворов с последующим высокотемпературным отжигом синтезированы однофазные твердые растворы $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Eu}_y\text{F}_{2+x+y}$ со средним размером частиц около 90 нм. Эффективная люминесценция ионов Yb^{3+} наблюдается при возбуждении на длине волны 266 нм. Максимальный внешний квантовый выход люминесценции иттербия (2.5%) при накачке на длине волны 266 нм зарегистрирован для состава $\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.05 \text{ мол. } \%)$.

Ключевые слова: фторид стронция, фториды РЗМ, стоксовые люминофоры, солнечные панели

DOI: 10.1134/S0002337X19100087

ВВЕДЕНИЕ

Уже традиционно в солнечных батареях используются кристаллический или аморфный кремний, а также их комбинация. Согласно различным экспертным оценкам, представленным в работе [1], в 2030 г. посредством фотовольтаических устройств будут достигнуты тераваттные мощности с одновременным уменьшением стоимости единицы кВт/ч. В то же время одним из существенных недостатков солнечных панелей на основе кремния является сравнительно низкий КПД конверсии солнечного света в электрическую энергию, не превышающий для самых лучших образцов 25% [2, 3].

В литературе предложены различные конструктивные и физико-химические модификации кремниевых солнечных батарей. Одним из видов модификации является нанесение люминофоров, позволяющих передавать энергию солнечного света из фотоневосприимчивых для кремния областей спектра в область фотовосприимчивости. Для этих целей предлагается использовать люминофоры, которые за счет каскада различных процессов, например, ступенчатых переходов между состояниями соответствующих ионов, передачи энергии либо за счет коопера-

тивных процессов преобразуют излучение из УФ- и синей областей спектра (даун-конверсионная люминесценция) [3] или из ИК-области (ап-конверсионная люминесценция) [3–5] в ближний инфракрасный диапазон, где кремний поглощает излучение с наибольшей эффективностью [6–9].

Многочисленные работы посвящены поиску материалов, в которых наблюдается даун-конверсионная люминесценция, увеличению эффективности такого преобразования света и увеличению квантового выхода даун-конверсионной люминесценции [10–12]. Люминесценция Yb^{3+} в области 1 мкм соответствует области эффективного поглощения света кристаллическим кремнием [3, 12]. Для передачи энергии из УФ- и синего диапазонов спектра на иттербий используются различные сенсibiliзирующие катионы, обладающие поглощением в данных областях спектра. Особенно эффективным является механизм передачи энергии за счет ступенчатой релаксации иона сенсibiliзатора с возбуждением двух ионов акцептора [12, 13]. Перспективным представляется исследование иона Eu^{3+} , так как его спектр поглощения состоит из нескольких линий в УФ- и синей областях спектра. Ранее было показано [5, 14], что материалы на основе фторида стронция

являются эффективными ап-конверсионными люминофорами. Исследования фторида стронция в качестве даун-конверсионного люминофора продемонстрировали явление возбуждения двух ионов акцептора (quantum cutting) с внешним квантовым выходом 1.1% для твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xPr_yF_{2+x+y}$ [15].

Целью данной работы были синтез и исследование спектрально-кинетических характеристик твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$, определение коэффициента передачи и квантового выхода даун-конверсионной люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$ были синтезированы методом соосаждения из водных растворов по методике [15, 16] с использованием фторида аммония в качестве фторирующего агента. Использование фтороводородной кислоты [17, 18] менее эффективно, так как не происходит образования самофторирующегося при термообработке твердого раствора $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$ (R – редкоземельные элементы), как было показано ранее [16]. Самофторирующиеся твердые растворы при термообработке разлагаются на целевой твердый раствор и фторид аммония, который осуществляет глубокое фторирование частиц образца. Для синтеза были использованы нитрат стронция (99.99%, “ЛАНХИТ”), гексагидрат нитрата европия (99.99%, “ЛАНХИТ”), гексагидрат нитрата иттербия (99.99%, “ЛАНХИТ”), фторид аммония (99.9%, “Химмед”) и бидистиллированная вода. Синтез проводили покапельным добавлением 0.08 М водного раствора нитратов стронция, иттербия и европия в раствор 0.16 М водного раствора фторида аммония, взятого с 7%-ным избытком. Полученные взвеси промывали бидистиллированной водой, отделяли декантацией, сушили на воздухе при 45°C в течение 5 ч и прокаливали в платиновых тиглях на воздухе при температуре 600°C в течение 1 ч.

Все образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advanced (CuK_{α} -излучение), параметры решетки рассчитывали в программе Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$). Размер частиц и морфология были определены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss NVision 40 с энергодисперсионным спектрометром. Спектры диффузного отражения были зарегистрированы на спектрофотометре Lambda 950 Perkin Elmer, спектры люминесценции – на спектрометре Stellarnet EPP2000 со спектральным разрешением 0.5 нм. В качестве импульсного источника возбуждения ис-

пользовалась лазерная система с перестройкой длины волны на основе лазера $Al_2O_3:Ti$ с генераторами второй и третьей гармоник (LOTIS ТП, 10 Гц, 10 нс).

Кинетики затухания люминесценции регистрировали с использованием монохроматоров МДР-23 и МДР-3, в качестве фотодетектора в видимой области спектра был использован ФЭУ-100, в ИК-области спектра – ФЭУ-62. Временная развертка сигналов кинетики затухания люминесценции осуществлялась цифровым осциллографом BORDO с полосой пропускания 200 МГц и динамическим диапазоном 10 бит. Прямое измерение квантового выхода стоксовой люминесценции осуществлялось при помощи интегрирующей сферы Thorlabs IS200 и спектрометра SOLAR S100, откалиброванных с использованием лампы ТРЖ-2850 и оптического фильтра ЖС-16. При измерении квантового выхода люминесценции была использована методика [19], предполагающая исправление спектральной характеристики системы регистрации люминесценции и калибровку оптической системы с использованием источников света с заданной интенсивностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированные образцы являются однофазными как после сушки при 45°C, так и после отжига при 600°C, что продемонстрировано на примере образца $SrF_2:Yb(1.0 \text{ мол. \%}):Eu(0.05 \text{ мол. \%})$ (рис. 1). Все наблюдаемые пики соответствовали данным JCPDS Card #06-0262.

Для синтезированных образцов были рассчитаны параметры решетки (табл. 1). Увеличение концентрации активатора приводит к уменьшению параметров решетки твердого раствора $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$ в соответствии с [20]. Отжиг при 600°C также привел к ожидаемому уменьшению параметров решетки. Похожий эффект описан в [21].

Для спектрально-люминесцентной характеристики были использованы порошки, отожженные при 600°C. По данным РЭМ порошки состояли из сферических частиц со средним размером около 90 нм и агломератов размером около 200 нм на их основе (рис. 2). Изображение в атомном контрасте однородно по цветовой гамме, что дополнительно свидетельствует о синтезе однофазного образца. Был оценен реальный состав синтезированных образцов методом энергодисперсионного анализа (табл. 2). Данные табл. 2 свидетельствуют об инконгруэнтном характере кристаллизации и о близости состава синтезированных образцов к номинальному в растворе.

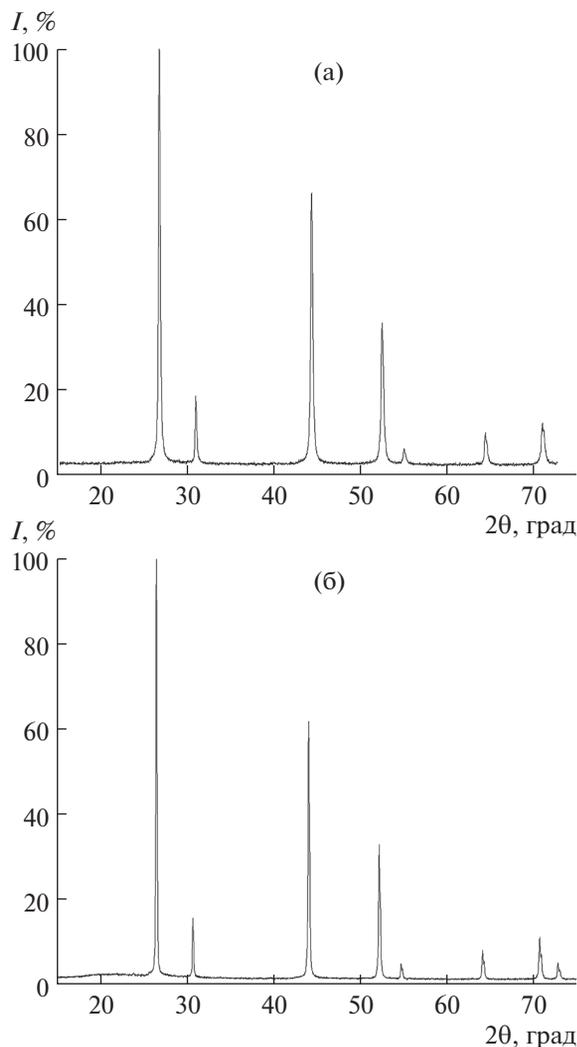


Рис. 1. Рентгенограммы образца $\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.05 \text{ мол. } \%)$, высушенного при 45°C (а) и отожженного при 600°C (б).

Люминесценция ионов Eu^{3+} может быть возбуждена за счет поглощения на переходах с основного состояния 7F_0 на мультиплет 5D_J , в частности через относительно широкую полосу перехода ${}^7F_0-{}^5D_2$, расположенную около 465 нм [22]. Также можно возбудить ион Eu^{3+} на более высокие состояния (рис. 3), например, за счет перехода ${}^7F_0-{}^5K_6$. В УФ-области спектр поглощения может содержать серию линий мультиплетов 5I_J и 5K_J , расположенных около $240-300 \text{ нм}$ [23]. Переход ${}^7F_0-{}^5K_6$ может соответствовать длине волны 266 нм [24]. Кроме этого, для ионов Eu^{3+} во фторидной матрице существует полоса переноса заряда около 300 нм [25].

В случае со-активации ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} передача энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Yb^{3+} воз-

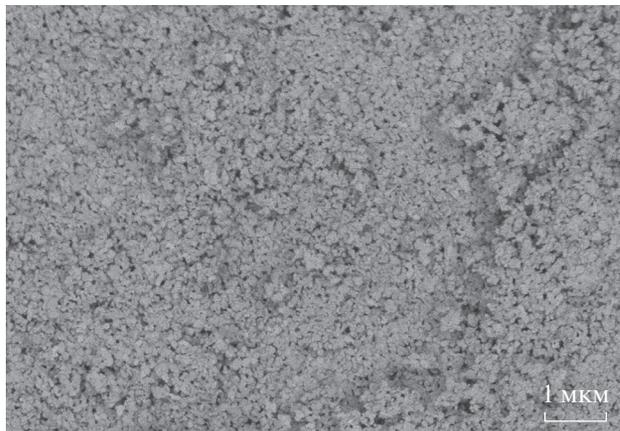


Рис. 2. Результат РЭМ в атомном контрасте образца $\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.00 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.10 \text{ мол. } \%)$, отожженного при 600°C .

можно в случае, если ионы Eu^{3+} возбуждены на состояния 5K_6 или 5H_5 , потому что энергия переходов ${}^5K_6-{}^5D_4$ и ${}^5H_{5,6}-{}^5D_2$ иона Eu^{3+} практически равна энергии перехода ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ в ионе Yb^{3+} (около 10000 см^{-1}). Может существовать несколько путей для передачи энергии, например, ${}^5K_6(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^5D_4(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, ${}^5H_{5,6}(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^5D_2(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ или ${}^5D_0(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) \rightarrow {}^7F_6(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ [26].

Характерный спектр диффузного отражения образца $\text{SrF}_2:\text{Eu}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%)$ содержит полосы поглощения перехода $4f-4f$ иона Yb^{3+} около 970 нм , линии иона Eu^{3+} около 398 нм , а также широкую полосу около 320 нм , соответствующую полосе переноса заряда (рис. 4).

Люминесценция образцов была исследована при возбуждении на различных длинах волн: 463 нм (переход ${}^7F_0-{}^5D_2$) и 266 нм (переход ${}^7F_0-{}^5K_6$ и на полосу переноса заряда). Во всех случаях линии люминесценции иона Eu^{3+} соответствовали только переходам с уровня 5D_0 на мультиплет 7F_J ($J = 1-4$). В то же время переход ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} была зарегистрирован только в случае возбуждения на длине волны 266 нм . Возбуждение иона Eu^{3+} на уровни, лежащие ниже полосы переноса заряда, не приводило к люминесценции иона Yb^{3+} либо интенсивность люминесценции была низкой относительно уровня сигнал/шум. Возможно, это обусловлено тем, что ширина фонового спектра SrF_2 может быть недостаточной для того, чтобы перекрыть разницу энергии между уровнями ${}^7F_6(\text{Eu}^{3+})$ и ${}^2F_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$, что делает кросс-релаксационный процесс ${}^5D_0(\text{Eu}^{3+}) + {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ на

Таблица 1. Параметры решетки синтезированных образцов твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$

Состав, мол. %	Параметр решетки, Å
SrF ₂ :Yb(5.00),Eu(0.05)	I – 5.795(1)
	II – 5.7776(9)
SrF ₂ :Yb(5.00),Eu(0.1)	I – 5.785(2)
	II – 5.778(1)
SrF ₂ :Yb(5.00),Eu(1.0)	I – 5.7864(7)
	II – 5.7796(4)
SrF ₂ :Yb(1.00),Eu(0.05)	I – 5.7987(3)
	II – 5.7988(2)
SrF ₂ :Yb(1.00),Eu(0.1)	I – 5.7983(5)
	II – 5.7922(6)
SrF ₂ :Yb(1.00),Eu(1.0)	I – 5.792(1)
	II – 5.787(1)
SrF ₂ :Yb(1.00),Eu(1.0)	I – 5.792(1)
	II – 5.787(1)
SrF ₂ :Yb(10.00),Eu(0.1)	I – 5.771(2)
	II – 5.7607(2)
SrF ₂ :Yb(10.00),Eu(1.0)	I – 5.759(1)
	II – 5.7557(7)
SrF ₂ :Yb(10),Eu(0.05)	I – 5.779(3)
	II – 5.7616(2)
SrF ₂ :Eu(0.05)	I – 5.7957(8)
	II – 5.8012(3)
SrF ₂ :Eu(0.1)	I – 5.7977(5)
	II – 5.7946(6)
SrF ₂ :Eu(1.0)	I – 5.8014(2)
	II – 5.7919(9)

Примечание. I – после сушки при температуре 45°C, II – после отжига при температуре 600°C.

Таблица 2. Результаты энергодисперсионного анализа порошков твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$

Номинальный состав, мол. %	Результаты энергодисперсионного анализа
SrF ₂ :Yb(5.00),Eu(0.10)	SrF ₂ :Yb(5.8 мол. %)
SrF ₂ :Yb(10.00),Eu(0.10)	SrF ₂ :Yb(11.9 мол. %)

Примечание. Концентрация европия менее предела определения методом энергодисперсионного анализа; ошибка определения иттербия составляла 0.5 мол. %.

${}^7F_6(Eu^{3+}) + {}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ недостаточно эффективным [24].

Спектры люминесценции при возбуждении на длинах волн в интервале 252–276 нм подтвердили, что существует эффективное возбуждение как иона Eu^{3+} , так и иона Yb^{3+} (рис. 5). При этом следует отметить, что наиболее интенсивная люминесценция соответствовала возбуждению в области 260 нм, характерной для возбуждения димерного центра Eu^{3+} [26].

Действительно, в спектрах люминесценции всех образцов для возбуждения как в области 463 нм, так и в области 266 нм линия с максимумом при 576 нм доминирует над остальными (рис. 6). Она характерна для димерных центров Eu^{3+} в кристаллах со структурой флюорита [26, 27]. По-видимому, это является также причиной большой скорости уменьшения заселенности уровней 5D_1 и 5D_2 иона Eu^{3+} , проходящего в данном случае через кросс-релаксацию [26].

Коэффициент передачи энергии от Eu^{3+} к Yb^{3+} при возбуждении на длине волны 266 нм может быть оценен из спектров люминесценции с использованием следующего выражения [28]:

$$q^E = \frac{\int I^{Yb}(\lambda) d\lambda}{\int (I^{Yb}(\lambda) + I^{Eu}(\lambda)) d\lambda}, \quad (1)$$

где $I^{Yb}(\lambda)$ – интенсивность люминесценции Yb^{3+} , $I^{Eu}(\lambda)$ – интенсивность люминесценции Eu^{3+} .

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Доказательством предложенного выше процесса обратной передачи энергии служит экстремум коэффициента передачи энергии при соотношении концентраций ионов $Eu^{3+}/Yb^{3+} = 1/5$.

Концентрационные зависимости интенсивности ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ люминесценции иона Eu^{3+} и ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ люминесценции иона Yb^{3+} для образцов, активированных только одним ионом, показали, что увеличение концентрации иона активатора (как для Eu^{3+} , так и для Yb^{3+}) приводит к тушению его люминесценции. Необходимо отметить, что в случае со-активации ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} интенсивность люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ перехода иона Eu^{3+} росла с увеличением концентрации Eu^{3+} при постоянной концентрации Yb^{3+} . По-видимому, происходит кооперативный процесс обратной передачи энергии от пар ионов Yb^{3+} на уровень ${}^2F_{5/2}$ иона Eu^{3+} и в результате возбуждается уровень 5D_0 иона Eu^{3+} [29–31].

Данные предположения были подтверждены исследованием кинетики затухания люминес-

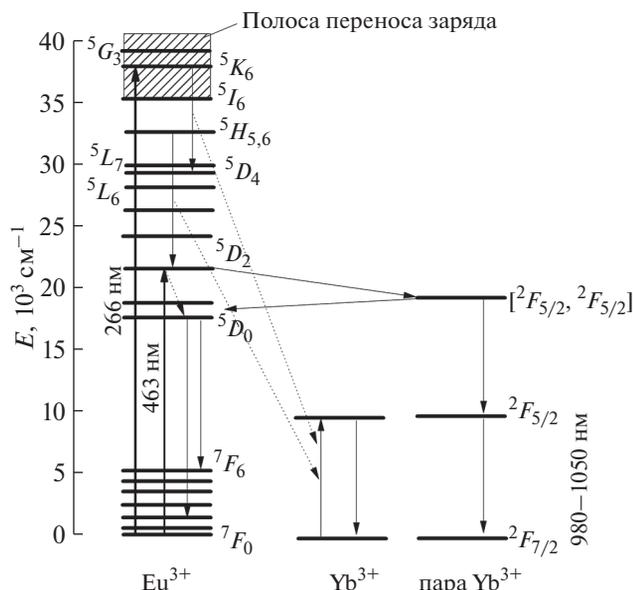


Рис. 3. Схема уровней энергии ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} и переходы между ними.

ценции обоих ионов активаторов. Кинетики затухания ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} не являются монотонными, что может быть обусловлено как размерным эффектом, так и сложной природой кросс-релаксации между ионами Eu^{3+} и Yb^{3+} (рис. 7). Кривые затухания люминесценции содержат быструю компоненту, которая лучше проявляется в затухании Eu^{3+} , и медленную компоненту, которая близка к времени жизни люминесценции ионов в монокристалле.

В связи со сложной картиной протекающих процессов в качестве численной характеристики концентрационного эффекта европия и итербия на спектрально-кинетические характеристики

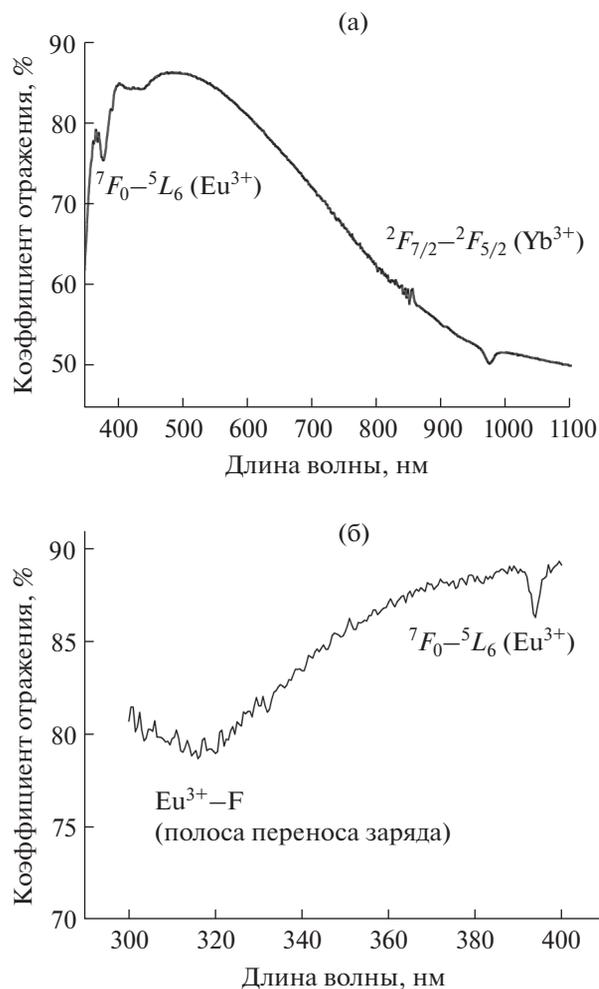


Рис. 4. Спектры диффузного отражения $\text{SrF}_2:\text{Eu}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%)$ в видимом и ИК-диапазоне (а), в УФ-диапазоне спектра (б).

использовалось среднее время жизни люминесценции:

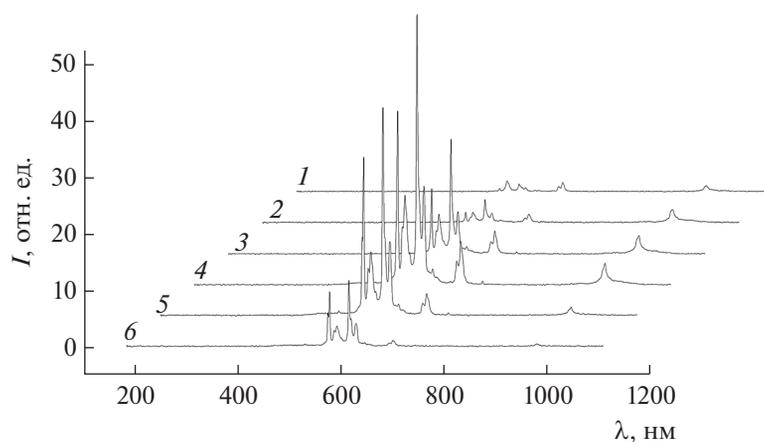


Рис. 5. Спектры люминесценции твердого раствора $\text{SrF}_2:\text{Eu}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%)$ при возбуждении на различных длинах волн: 252 (1), 256 (2), 262 (3), 266 (4), 272 (5), 276 нм (6).

Таблица 3. Коэффициент передачи энергии от Eu^{3+} к Yb^{3+}

Состав, мол. %	Коэффициент передачи энергии, %
$\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.00),\text{Eu}(0.10)$	0.89
$\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.00),\text{Eu}(1.00)$	0.11
$\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.00),\text{Eu}(0.10)$	0.50
$\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.00),\text{Eu}(1.00)$	0.92
$\text{SrF}_2:\text{Yb}(10.00),\text{Eu}(1.00)$	0.79

$$\tau_{\text{cp}} = \frac{\int \tau I(\tau) d\tau}{\int I(\tau) d\tau}, \quad (2)$$

где $I(\tau)$ – интенсивность нормированной кривой затухания люминесценции.

Было обнаружено, что среднее время жизни люминесценции Yb^{3+} уменьшается при увеличе-

нии концентрации обоих ионов активаторов (рис. 7), а максимальное значение соответствует минимальной концентрации ионов активаторов в серии образцов (табл. 4), в то время как среднее время жизни люминесценции иона Eu^{3+} , зарегистрированное на 615 нм, увеличивается с увеличением концентрации Eu^{3+} в образцах (табл. 5).

Данные табл. 5 демонстрируют, что тушение люминесценции, возникающей за счет переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} , незначительно в присутствии ионов Yb^{3+} , что говорит о неэффективности переноса энергии с уровня 5D_0 иона Eu^{3+} на уровень ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . Таким образом, при возбуждении более коротковолновым излучением эффективным представляется следующий механизм переноса энергии в паре $\text{Eu}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ при возбуждении УФ-излучением на длине волны 266 нм. После релаксации с 5K_6 -уровня ион Eu^{3+} передает энер-

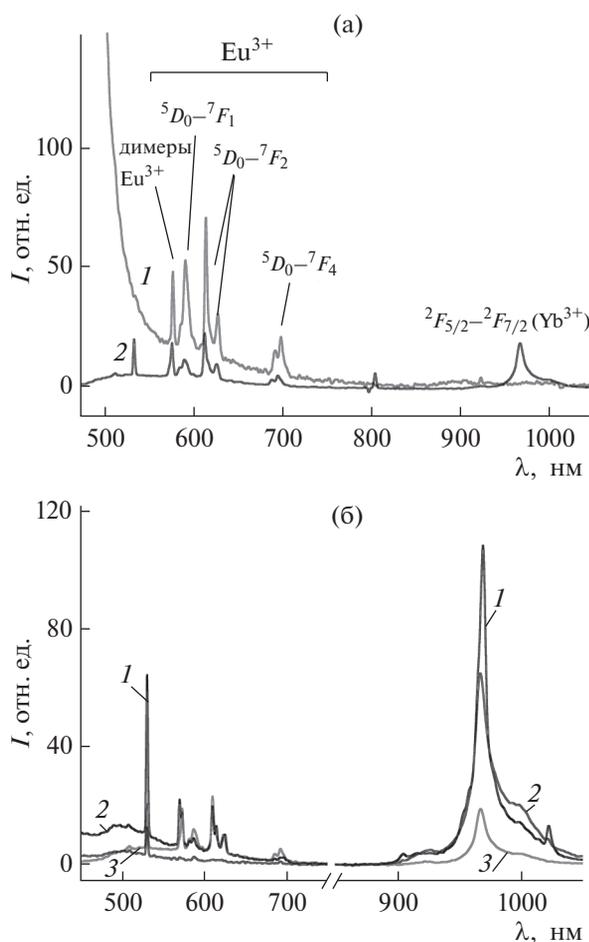


Рис. 6. Спектры люминесценции образца $\text{SrF}_2:\text{Eu}(0.1 \text{ мол. } \%), \text{Yb}(5.0 \text{ мол. } \%)$ при возбуждении 463 (1) и 266 нм (2) (а); образца $\text{SrF}_2:\text{Eu}(0.10 \text{ мол. } \%), \text{Yb}(x)$ с различным содержанием иттербия при возбуждении 266 нм: $x = 1.0$ (1), 10.0 (2), 5.0 мол. % (3) (б).

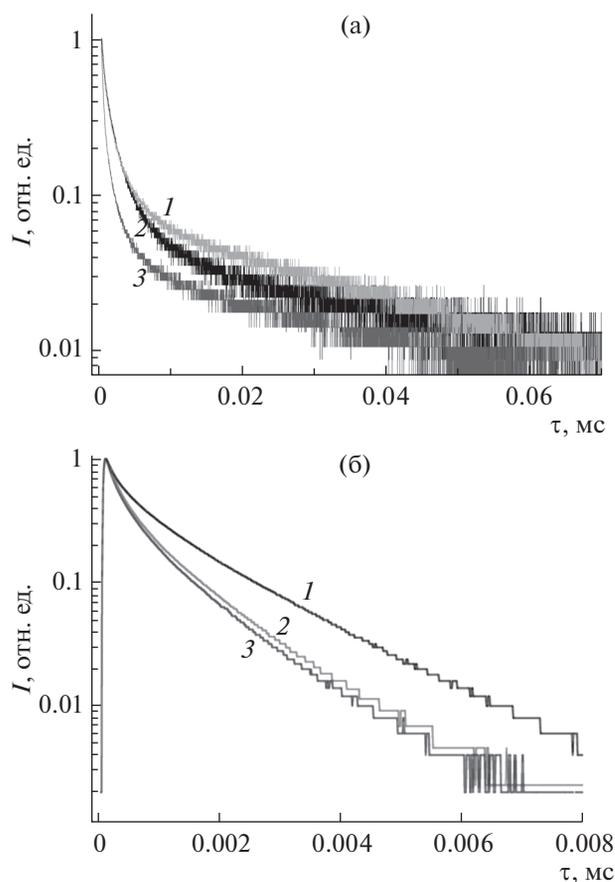


Рис. 7. Кинетика затухания люминесценции твердых растворов при возбуждении на длине волны 266 нм: при регистрации на длине волны 615 нм $\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.1 \text{ мол. } \%)$ (1), $\text{SrF}_2:\text{Eu}(0.1 \text{ мол. } \%)$ (2), $\text{SrF}_2:\text{Yb}(10.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.1 \text{ мол. } \%)$ (3) (а); при регистрации на длине волны 975 нм $\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.05 \text{ мол. } \%)$ (1), $\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.1 \text{ мол. } \%)$ (2), $\text{SrF}_2:\text{Yb}(5.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(1.0 \text{ мол. } \%)$ (3) (б).

Таблица 4. Среднее время жизни люминесценции твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$, зарегистрированное на длине волны 975 нм при возбуждении на длине волны 266 нм

Состав, мол. %	Среднее время жизни люминесценции, мкс
$SrF_2:Yb(1.00),Eu(0.05)$	1.4 ± 0.1
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.05)$	0.9 ± 0.1
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.10)$	0.6 ± 0.1
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(1.00)$	0.5 ± 0.1
$SrF_2:Yb(10.00),Eu(0.10)$	0.2 ± 0.1
$SrF_2:Yb(10.00),Eu(1.00)$	0.2 ± 0.1

Таблица 5. Среднее время жизни люминесценции твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$, зарегистрированное на длине волны 615 нм при возбуждении на длине волны 266 нм

Состав, мол. %	Среднее время жизни люминесценции, мкс
$SrF_2:Eu(0.05)$	25 ± 3
$SrF_2:Eu(0.10)$	25 ± 3
$SrF_2:Eu(1.00)$	29 ± 3
$SrF_2:Yb(1.00),Eu(0.05)$	22 ± 3
$SrF_2:Yb(1.00),Eu(0.10)$	25 ± 3
$SrF_2:Yb(1.00),Eu(1.00)$	25 ± 3
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.05)$	22 ± 3
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.10)$	26 ± 3
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(1.00)$	25 ± 3
$SrF_2:Yb(10.00),Eu(0.10)$	26 ± 3
$SrF_2:Yb(10.00),Eu(1.00)$	25 ± 3

Таблица 6. Квантовый выход люминесценции ионов Yb^{3+} в твердых растворах $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$, зарегистрированный в интегрирующей сфере, при возбуждении на длине волны 266 нм

Состав, мол. %	Квантовый выход люминесценции, %
$SrF_2:Yb(1.00),Eu(0.05)$	2.5 ± 0.5
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.05)$	1.6 ± 0.5
$SrF_2:Yb(5.00),Eu(0.10)$	1.7 ± 0.5

гию иону Yb^{3+} через переходы ${}^5K_6-{}^5D_4$ и ${}^5H_{5,6}-{}^5D_2$, так как энергия данных переходов близка к энергии перехода ${}^2F_{7/2}-{}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} (рис. 3). Однако люминесценция ионов Yb^{3+} при возбуждении в области 396 нм не обнаружена. По-видимому, основным путем передачи энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Yb^{3+} является перенос заряда, который имеет место при возбуждении в УФ-области спектра. В результате возбуждение одного иона Eu^{3+} одним квантом УФ-излучения приводит к возбуждению только одного иона Yb^{3+} .

Значения квантового выхода люминесценции ионов Yb^{3+} при возбуждении на длине волны 266 нм были определены с использованием интегрирующей сферы (табл. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом соосаждения из водных растворов были синтезированы однофазные порошки твердых растворов $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$. После отжига при 600°C частицы приобрели сферическую морфологию со средним размером около 90 нм и агломератами около 200 нм.

Спектрально-кинетические исследования показали, что ионы европия и иттербия проявляют характерные полосы поглощения и люминесценции. В спектрах люминесценции всех образцов доминирует линия с максимумом при 576 нм, которая соответствует парным центрам ионов Eu^{3+} в кристаллах с флюоритовой кристаллической решеткой, люминесценция с состояний 5D_1 и 5D_2 оказалась в значительной степени потушенной. Это характерно для случая появления димерных центров Eu^{3+} в кристаллах с кубической решеткой [26, 27]. В результате перенос энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Yb^{3+} наблюдается только в случае возбуждения иона Eu^{3+} в УФ-области спектра, что делает механизм переноса заряда основным для сенсibilизации люминесценции Yb^{3+} . По-видимому, ширина фононного спектра SrF_2 может быть недостаточной для того, чтобы кросс-релаксационный процесс ${}^5D_0(Eu^{3+}) + {}^2F_{7/2}(Yb^{3+})$ на ${}^5K_6(Eu^{3+}) + {}^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ был замечен. В силу вышеописанных причин в твердых растворах $Sr_{1-x-y}Yb_xEu_yF_{2+x+y}$ даун-конверсионная люминесценция происходит за счет появления одного фотона люминесценции иттербия на один фотон, поглощенный европием. Явление возбуждения двух ионов акцептора (quantum cutting) не отмечено. Кроме этого, продемонстрирована обратная передача энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} на ионы Eu^{3+} , что также препятствует эф-

фективной даун-конверсионной люминесценции. Максимальный квантовый выход (2.5%), определенный посредством использования интегрирующей сферы, был зарегистрирован для состава $\text{SrF}_2:\text{Yb}(1.0 \text{ мол. } \%), \text{Eu}(0.05 \text{ мол. } \%)$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 17-73-20352.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Weber E.R.* Photovoltaics Moving into the Terawatt Age // Proc. SPIE V. 10368, Next Generation Technologies for Solar Energy Conversion VIII. 1036803. SPIE Optical Engineering + Applications, San Diego, 2017. <https://doi.org/10.1117/12.2277978>
2. *Han G., Zhang S., Boix P.P., Wong L.H., Sun L., Lien S.-Y.* Towards High Efficiency Thin Film Solar-cells // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 87. P. 246–291. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.02.003>
3. *Huang X., Han S., Huang W., Liu X.* Enhancing Solar Cell Efficiency: the Search for Luminescent Materials as Spectral Converters // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 173–201. <https://doi.org/10.1039/C2CS35288E>
4. *Fischer S., Ivaturi A., Jakob P., Krämer K.W., Martin-Rodriguez R., Meijerink A., Richards B., Goldschmidt J.Ch.* Upconversion Solar Cell Measurements under Real Sunlight // Opt. Mater. 2018. V. 84. P. 389–395.
5. *Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A.* Up-Conversion Quantum Yield of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Sub-micron Particles Prepared by Precipitation from Aqueous Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 598–604. <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>
6. *Green M.A., Bremner S.P.* Energy Conversion Approaches and Materials for High-Efficiency Photovoltaics // Nat. Mater. 2016. V. 16. № 1. P. 23–34.
7. *Im J.-H., Lee C.-R., Lee J.-W., Park S.-W., Park N.-G.* 6.5% Efficient Perovskite Quantum-Dot-Sensitized Solar Cell // Nanoscale. 2011. V. 3. № 10. P. 4088–4093.
8. *Trupke T., Green M.A., Würfel P.* Improving Solar Cell Efficiencies by Down-Conversion of High-Energy Photons // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 3. P. 1668–1674.
9. *Yu P., Yao Y., Wu J., Niu X., Rogach A.L., Wang Z.* Effects of Plasmonic Metal Core-Dielectric Shell Nanoparticles on the Broadband Light Absorption Enhancement in Thin Film Solar Cells // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 7696.
10. *Fang D., Zhang X., Zhao C., Liu X., Shu X., Wang J.* Application of Bidirectional (Up and Down)-Conversion Luminescence Material ($\text{GdBO}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) in $\text{CdSe}_{0.4}\text{S}_{0.6}$ Quantum Dot-Sensitized Solar Cells // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 80–90.
11. *Gu H., Wang J., Li Y., Wang Z., Fu Y.* The Core-Shell-Structured $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}@\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals as Dual-Mode and Multifunctional Luminescent Mechanism for High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells // Mater. Res. Bull. 2018. V. 108. P. 219–225.
12. *Buarque J.M.M., Manzani D., Scarpari S.L., Nalin M., Ribeiro S.J.L., Esbenschade J., Schiavon M.A., Ferrari J.L.* $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ Doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ Photoluminescent Material: A Spectroscopy and Structural Study about Potential Application for Improvement of the Efficiency on Solar Cells // Mater. Res. Bull. 2018. V. 107. P. 295–307.
13. *Rajesh D., Dousti M.R., Amjad R.J., de Camargo A.S.S.* Quantum Cutting and Up-Conversion Investigations in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Co-Doped Oxyfluoro-Tellurite Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 450. P. 149–155.
14. *Balabhadra S., Debasu M.L., Brites C.D.S., Ferreira R.A.S., Carlos L.D.* A Cost-Effective Quantum Yield Measurement Setup for Upconverting Nanoparticles // J. Lumin. 2017. V. 189. P. 64–70.
15. *Kuznetsov S.V., Proydakova V.Yu., Morozov O.A., Gorieva V.G., Marisov M.A., Voronov V.V., Yaprlyntsev A.D., Ivanov V.K., Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Fedorov P.P.* Synthesis and Quantum Yield Investigations of the $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y\text{F}_{2+x+y}$ Luminophores for Photonics // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 5. P. 663–668. <https://doi.org/10.17586/22208054201895663668>
16. *Rozhnova Yu.A., Luginina A.A., Voronov V.V., Ermakov R.P., Kuznetsov S.V., Ryabova A.V., Pominova D.V., Arbenina V.V., Osiko V.V., Fedorov P.P.* White Light Luminophores Based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -Coactivated Strontium Fluoride Powders // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 148. P. 201–207.
17. *Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М. Н., Воронков В.В., Ермаков П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610.
18. *Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Karban' O.V., Fedorov P.P.* Synthesis of $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ Nanopowders by Co-Precipitation from Aqueous Solutions // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 6. P. 360–362.
19. *Yasyrkina D.S., Kuznetsov S.V., Ryabova A.V., Pominova D.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Fedorov P.P.* Dependence of Quantum Yield of Up-Conversion Luminescence on the Composition of Fluorite-Type Solid Solution $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_4$ // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2013. V. 4. № 5. P. 648–656.
20. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210–1219.
21. *Chen X.P., Huang X.Y., Zhang Q.Y.* Concentration-Dependent Near-Infrared Quantum Cutting in $\text{NaYF}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ Phosphor // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 063518. <https://doi.org/10.1063/1.3224906>
22. *Binnemans K.* A Comparative Spectroscopic Study of Eu^{3+} in Crystalline Host Matrices // Bull. Soc. Chim. Belg. V. 105. № 12. P. 793–798.
23. *Gruber J.B., Valiev U.V., Burdick G.W., Rakhimov Sh.A., Pokhrel M., Sardar D.K.* Spectra, Energy Levels, and Sym-

- metry Assignments for Stark Components of $\text{Eu}^{3+}(^4\text{F}_6)$ in Gadolinium Gallium Garnet ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) // *J. Lumin.* 2011. V. 131(9). P. 1945–1952.
24. Qiao X., Tsuboi T., Seo H.J. Correlation among the Cooperative Luminescence, Cooperative Energy Transferred Eu^{3+} -Emission, and Near-Infrared Yb^{3+} Emission of Eu^{3+} -Doped $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 687. P. 179–187.
25. Yu P., Wang W., Zhou L., Xu H., Xia Q., Liu Li, Liu X., Li L. F^- - Eu^{3+} Charge Transfer Energy and Local Crystal Environment in Eu^{3+} Doped Calcium Fluoride // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 13089–13093.
26. Van der Voort D., Dirksen G.J., Blasse G. Luminescence Study of Eu^{3+} - O^{2-} Associates in Fluorides: CaF_2 , RbCdF_3 , and RbCaF_3 // *J. Phys. Chem. Solids* 1992. V. 53. № 2. P. 219–225.
27. Johnston M.V., Wright J.C. Trace Analysis of Nonfluorescent Ions by Associative Clustering with a Fluorescent Probe // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 11. P. 1774–1780.
28. Kuznetsov S.V., Morozov O.A., Gorieva V.G., Mayakova M.N., Marisov M.A., Voronov V.V., Yaprntsev A.D., Ivanov V.K., Nizamutdinov A.S., Semashko V.V., Fedorov P.P. Synthesis and Luminescence Studies of $\text{CaF}_2:\text{Yb}:\text{Pr}$ Solid Solutions Powders for Photonics // *J. Fluor. Chem.* 2018. V. 211. P. 70–75.
29. Wei X., Zhao J., Zhang W., Li Y., Yin M. Cooperative Energy Transfer in Eu^{3+} , Yb^{3+} Codoped Y_2O_3 Phosphor // *J. Rare Earths.* 2010. V. 28. № 2. P. 166–170.
30. Maciel G.S., Biswas A., Prasad P.N. Infrared-to-Visible Eu^{3+} Energy Upconversion Due to Cooperative Energy Transfer from an Yb^{3+} Ion Pair in a Sol–Gel Processed Multi-Component Silica Glass // *Opt. Commun.* 2000. V. 178. P. 65–69.
31. Vilejshikova E.V., Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Zakharevich G.B., Yumashev K.V. Spectral and Luminescent Properties of Oxyfluoride Glasses Codoped with (Yb^{3+} , Eu^{3+}) and (Yb^{3+} , Tb^{3+}) // *J. Appl. Spectrosc.* 2016. V. 83. № 4. P. 548–554.