

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $GdF_3:Pr:Yb$ и $YF_3:Pr:Yb$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА

А. С. Низамутдинов^{1*}, С. В. Кузнецов², В. А. Конюшкин², А. Н. Накладов²,
Э. И. Мадиров¹, В. В. Воронов², А. Р. Хадиев¹, М. А. Марисов¹, В. В. Семашко¹

УДК 535.37

¹ Казанский федеральный университет,

420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия; e-mail: anizamutdinov@mail.ru

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН, Москва, 119991, Россия

(Поступила 25 апреля 2019)

Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $GdF_3:Pr:Yb$ и $YF_3:Pr:Yb$, синтезированных методом кристаллизации из расплава. Изучена сенсibilизированная люминесценция ионов Yb^{3+} в области переходов ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ при $\lambda_{возб} = 445$ нм. Коэффициент передачи энергии от ионов Pr^{3+} к $Yb^{3+} < 80\%$ для соотношений концентраций Pr/Yb 0.5/10.0 и 1.0/10.0 для GdF_3 , а также 0.5/10.0 для YF_3 . Высокая эффективность безызлучательной передачи энергии не приводит к высоким значениям абсолютного квантового выхода люминесценции ионов Pr^{3+} и Yb^{3+} в области максимальной фоточувствительности кристаллического кремния. Квантовый выход не превышает 1 % для собственной люминесценции Yb^{3+} и 4 % для общей люминесценции в диапазоне 800—1050 нм (для соотношения концентраций Pr/Yb 0.5/1.0 в матрице GdF_3). Низкий квантовый выход является следствием сложной картины обмена энергией между ионами Yb^{3+} и Pr^{3+} , на которую в значительной степени влияет близость по энергии состояний 1G_4 иона Pr^{3+} и ${}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} в этих матрицах, что обуславливает дополнительный канал безызлучательного распада возбужденного состояния ионов Yb^{3+} , а также кросс-релаксация между переходами ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$ иона Pr^{3+} и ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} , которая ведет к увеличению времени жизни состояния 3P_0 иона Pr^{3+} .

Ключевые слова: фториды, редкоземельные ионы, сенсibilизированная люминесценция, безызлучательная передача энергии.

Spectral-luminescent characteristics of solid solutions $GdF_3:Pr:Yb$ and $YF_3:Pr:Yb$ synthesized by the crystallization from the melt are investigated. Down-conversion luminescence of the Yb^{3+} ions in the region of ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transitions at 445 nm excitation was studied. Energy transfer coefficient from Pr^{3+} to Yb^{3+} ions was $< 80\%$ for the ratio of Pr/Yb concentrations 0.5/10.0 and 1.0/10.0 for GdF_3 , and 0.5/10.0 for YF_3 . High efficiency of nonradiative energy transfer does not lead to high values of absolute quantum yield of luminescence of Pr^{3+} and Yb^{3+} ions in the region of maximum photosensitivity of crystalline silicon. The quantum yield does not exceed 1 % for the intrinsic luminescence Yb^{3+} and 4 % of the total luminescence in the range 800—1050 nm (for the ratio of Pr/Yb concentrations 0.5/1.0 in the GdF_3 matrix). The low quantum yield is a consequence of the complex pattern of energy exchange between ions Yb^{3+} and Pr^{3+} , which is largely influenced by the energy proximity of the 1G_4 state of the ion Pr^{3+} and ${}^2F_{5/2}$ of the ion Yb^{3+} in these matrices and by the cross-relaxation between the transitions ${}^3P_0 \rightarrow {}^1G_4$ of the ion Pr^{3+} and ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ of the ion Yb^{3+} . The energy proximity results in an additional channel of non-radiative decay of the excited state of the ions Yb^{3+} , and the cross-relaxation leads to an increase in the lifetime of the 3P_0 state of the ion Pr^{3+} .

Keywords: fluoride, rare-earth ions, down-conversion luminescence, non-radiative energy transfer.

LUMINESCENCE OF $GdF_3:Pr:Yb$ AND $YF_3:Pr:Yb$ SOLID SOLUTIONS SYNTHESIZED BY CRYSTALLIZATION FROM THE MELT

A. S. Nizamutdinov^{1*}, S. V. Kuznetsov², V. A. Konushkin², A. N. Nakladov², E. I. Madirov¹,
V. V. Voronov², A. R. Khadiev¹, M. A. Marisov¹, V. V. Semashko¹ (¹ Kazan Federal University,
18 Kremlyovskaya Str., Kazan, 420008, Russia; e-mail: anizamutdinov@mail.ru; ² Prokhorov General
Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia)

Введение. Одним из развивающихся направлений является поиск материалов, способных повысить эффективность солнечных батарей на основе кристаллического кремния [1]. Существует предел эффективности таких преобразователей света в электрическую энергию, обусловленный конечной шириной спектральной характеристики фоточувствительности кристаллического кремния, имеющей максимум в области 1 мкм [2]. В последнее десятилетие активно исследуются материалы, обеспечивающие перераспределение света из видимого диапазона спектра в ближнюю ИК область за счет сенсibilизированной люминесценции [3]. В качестве акцептора используют ион Yb^{3+} , полоса люминесценции которого хорошо согласуется с максимумом спектральной чувствительности кремниевых солнечных элементов. Поисковые исследования сенсibilизатора проводятся в отношении широкого круга лантаноидов, как трехвалентных, так и двухвалентных, при этом для получения сенсibilизированной люминесценции используют различные механизмы: безызлучательную передачу энергии с участием фононов и кросс-релаксацию, как это установлено для пары ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} [4, 5], перенос заряда, как это установлено для пары ионов Ce^{3+} и Yb^{3+} [6]. Однако эффективность таких одноступенчатых процессов невысока. Особый интерес представляют системы, позволяющие разделить энергию фотона видимого диапазона на два фотона более низкой энергии, так называемое расщепление кванта (quantum cutting), каждый из которых может быть поглощен солнечной батареей с более высокой вероятностью и приведет за счет этого к генерации электронно-дырочной пары. Такой кооперативный процесс обнаружен для иона Yb^{3+} в качестве акцептора и различных редкоземельных ионов в качестве сенсibilизаторов, например, для иона Tb^{3+} при его возбуждении в состоянии 5D_4 [7], иона Tm^{3+} при его возбуждении в состоянии 1G_4 [8], иона Er^{3+} при возбуждении в состоянии $^4F_{7/2}$ [9, 10], а также Pr^{3+} при возбуждении в состоянии конфигурации 3P_J [11, 12]. Процесс безызлучательной передачи энергии в таких парах ионов может быть эффективным и характеризоваться коэффициентами передачи энергии до 95 %. На основании этого часто делают вывод, что квантовая эффективность люминесценции ионов Yb^{3+} в таком случае составляет 195 % [10], в то время как внешняя квантовая эффективность остается низкой [6]. С точки зрения практических применений следует оценивать эффективность сенсibilизированной люминесценции более точно и принимать во внимание различные факторы, приводящие к уменьшению квантового выхода люминесценции ионов Yb^{3+} , например, концентрационное тушение, кросс-релаксационные процессы, другие тушащие люминесценцию факторы, обусловленные морфологией частиц образцов, поскольку для данных применений исследуют порошкообразные образцы микро- и наночастиц [13, 14].

Цель настоящей работы — изучить спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов $\text{Y}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$ и $\text{Gd}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$ при возбуждении в синей области спектра и, что особенно важно, измерить квантовый выход в интегрирующей сфере. Проведена оценка квантового выхода люминесценции ионов Pr^{3+} и сенсibilизированной люминесценции Yb^{3+} в диапазоне 800—1050 нм в области максимальной фоточувствительности кремния.

Экспериментальная техника. Использованы фторид иттрия, фторид гадолиния, фторид празеодима, фторид иттербия чистоты 99.99 % (ЛАНХИТ, Россия). Образцы твердых растворов $\text{R}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) синтезированы методом сплавления в вакуумной печи при температурах 1155 °С для матрицы YF_3 и 1380 °С для матрицы GdF_3 . Шихту помещали в вакуумную печь в графитовом тигле и постепенно нагревали до температуры, составляющей 85 % температуры процесса, затем отключали вакуумную откачку, напускали смесь газов (CF_4 и Ar) и проводили плавный нагрев до температуры плавления. Расплав фторировался и выдерживался при температуре процесса в течение 30 мин, затем охлаждался до комнатной температуры в течение 3 ч. Полученные образцы плавок измельчены в агатовой ступке.

Образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 Advanced ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), параметры решетки рассчитаны в программе Powder 2.0 ($\Delta Q < 10$).

Для возбуждения люминесценции использованы непрерывные лазеры на основе лазерных диодов ($\lambda = 445$ нм), а также импульсные лазерные системы: 4-я гармоника YAG:Nd-лазера, перестраиваемая по длине волны лазерная система ОРО LOTIS ТП. Импульсные лазерные системы имели длительность импульса ~10 нс. Регистрация люминесценции осуществлялась портативным спектрометром StellarNet со спектральным разрешением 0.5 нм. Кинетики люминесценции зарегистрированы с использованием монохроматоров МДР-23 и МДР-3, в качестве фотодетектора в УФ и видимой областях спектра использован ФЭУ-100, в ИК области — ФЭУ-62. Временная развертка сигналов затухания люминесценции осуществлялась цифровым осциллографом BORDO с полосой пропускания 200 МГц и динамическим диапазоном 10 бит. Квантовый выход сенсibilизированной люминесценции

ции измерен прямым методом с использованием интегрирующей сферы Thorlabs IS200. Излучение из сферы подавалось на входную щель портативного спектрометра StellarNet с помощью оптоволоконна. При измерении квантового выхода люминесценции в диапазоне 800—1070 нм использована методика [15], предполагающая исправление спектральной характеристики системы регистрации люминесценции, а также калибровку системы с помощью источников света с заданной интенсивностью.

Характеризация образцов. Типичные рентгенограммы образцов твердых растворов R_{1-x-y}Pr_xYb_yF₃ (R = Y, Gd) представлены на рис. 1. Образцы представляют собой однофазные твердые растворы на основе низкотемпературной модификации, которые проиндцированы в ромбической сингонии (структурный тип β-YF₃) [16]. Результаты индцирования представлены в табл. 1. Образование твердого раствора подтверждается отклонением параметров решетки от нелегированных образцов: YF₃ (*a* = 6.353 Å, *b* = 6.850 Å, *c* = 4.393 Å, JCPDS card 74-0911) и GdF₃ (*a* = 6.5710 Å, *b* = 6.9840 Å, *c* = 4.3900 Å, JCPDS card 49-1804).

Т а б л и ц а 1. Параметры решетки твердых растворов Y_{1-x-y}Pr_xYb_yF₃ и Gd_{1-x-y}Pr_xYb_yF₃

Состав образцов	Параметры решетки, Å		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Y _{1-x-y} Pr _x Yb _y F ₃			
YF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.3562(6)	6.8509(7)	4.3911(4)
YF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.350(2)	6.843(2)	4.3868(9)
YF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.344(2)	6.837(3)	4.385(1)
YF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.368(1)	6.861(1)	4.3909(5)
YF ₃ :Pr(0.01 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.3577(9)	6.851(1)	4.3880(6)
YF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.354(1)	6.849(2)	4.3881(7)
YF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.3598(9)	6.849(1)	4.3884(5)
YF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.333(4)	6.847(4)	4.388(1)
YF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.3854(6)	6.8708(8)	4.3921(3)
YF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.348(1)	6.844(1)	4.3895(7)
YF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.350(3)	6.837(3)	4.392(1)
YF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.353(1)	6.484(2)	4.3902(9)
YF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.3713(8)	6.865(1)	4.3959(5)
YF ₃ :Pr(0.01 мол.%):Yb(0.1 мол.%)	6.365(1)	6.857(2)	4.3903(8)
Gd _{1-x-y} Pr _x Yb _y F ₃			
GdF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.560(2)	6.970(2)	4.381(1)
GdF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.565(1)	6.975(1)	4.3827(9)
GdF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.554(3)	6.964(3)	4.376(2)
GdF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.584(2)	6.990(1)	4.389(1)
GdF ₃ :Pr(10.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.585(3)	6.989(3)	4.385(2)
GdF ₃ :Pr(15.0 мол.%):Yb(1.0 мол.%)	6.329(8)	6.894(9)	4.413(9)
GdF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.555(2)	6.971(2)	4.383(1)
GdF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.550(2)	6.968(2)	4.381(1)
GdF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.550(2)	6.970(2)	4.381(1)
GdF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.560(4)	6.969(4)	4.376(3)
GdF ₃ :Pr(10.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.566(3)	6.976(3)	4.376(2)
GdF ₃ :Pr(15.0 мол.%):Yb(5.0 мол.%)	6.592(2)	7.005(2)	4.390(2)
GdF ₃ :Pr(0.1 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.538(2)	6.963(2)	4.382(1)
GdF ₃ :Pr(0.5 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.540(2)	6.960(3)	4.379(1)
GdF ₃ :Pr(1.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.546(2)	6.966(2)	4.386(1)
GdF ₃ :Pr(5.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.563(2)	6.975(2)	4.386(1)
GdF ₃ :Pr(10.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.569(2)	6.986(2)	4.380(2)
GdF ₃ :Pr(15.0 мол.%):Yb(10.0 мол.%)	6.573(3)	7.002(3)	4.378(2)

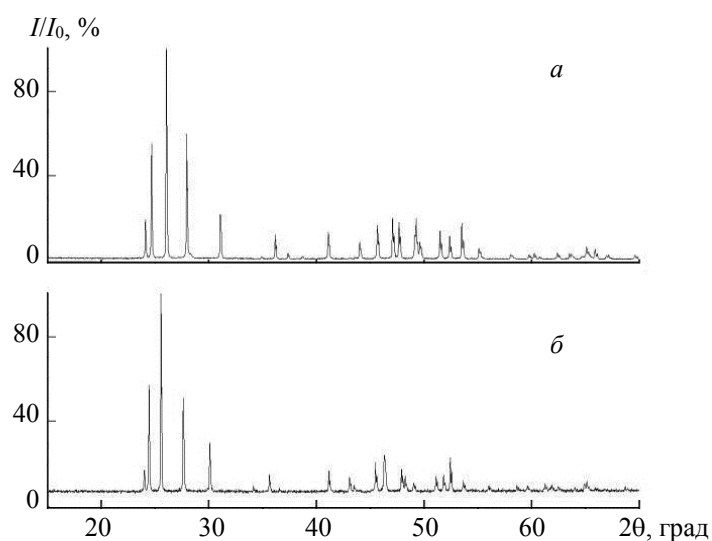


Рис. 1. Рентгенограммы образцов твердых растворов $\text{YF}_3\text{:Pr}(0.1 \text{ мол.}\%)\text{:Yb}(10.0 \text{ мол.}\%)$ (а) и $\text{GdF}_3\text{:Pr}(0.5 \text{ мол.}\%)\text{:Yb}(1.0 \text{ мол.}\%)$ (б)

Спектрально-кинетические характеристики. При непрерывном возбуждении порошкообразных образцов $\text{GdF}_3\text{:Pr:Yb}$ и $\text{YF}_3\text{:Pr:Yb}$ на $\lambda = 445 \text{ нм}$, что соответствует переходу ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ ионов празеодима, зарегистрирована люминесценция (рис. 2). Спектр состоит из линий, обусловленных переходами ${}^3\text{P}_J \rightarrow {}^3\text{H}_J$ и локализованных в диапазоне 450—750 нм, а также переходами между термами ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^1\text{G}_4$, локализованными в области 900 нм, что характерно для данных соединений [13, 14].

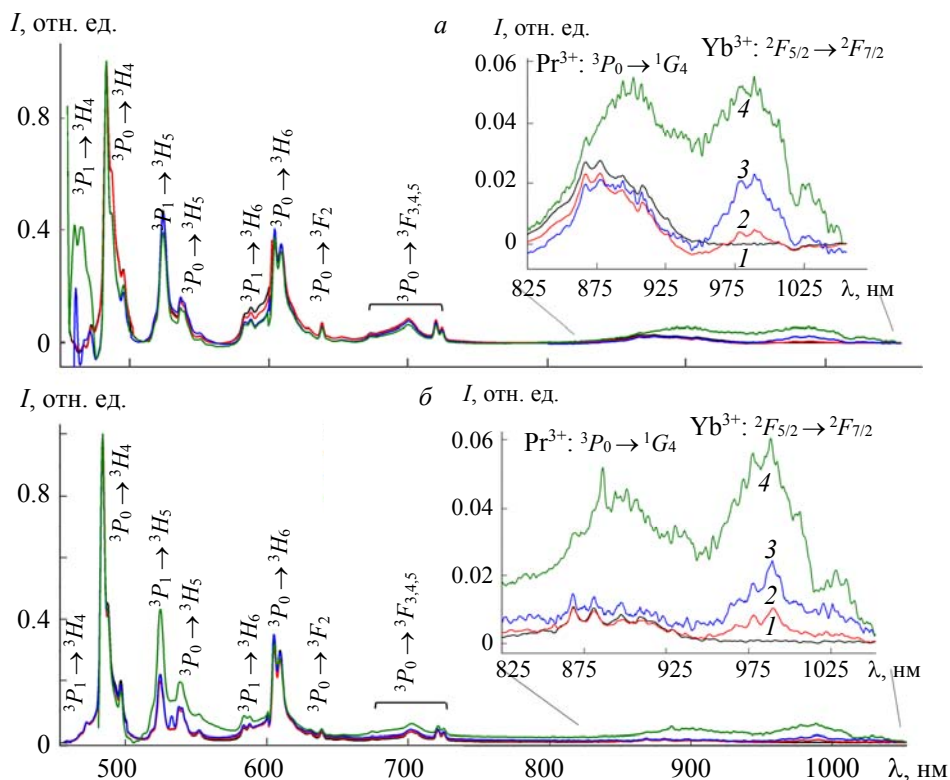


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $\text{GdF}_3\text{:Pr}(0.1 \text{ мол.}\%)\text{:Yb}(x \text{ мол.}\%)$ (а) и $\text{YF}_3\text{:Pr}(0.1 \text{ мол.}\%)\text{:Yb}(x \text{ мол.}\%)$ (б); $x = 0$ (1), 1.0 (2), 5.0 (3), 10.0 (4); $\lambda_{\text{возб}} = 445 \text{ нм}$

При легировании твердого раствора иттербием при данном способе возбуждения также обнаруживается люминесценция ионов Yb³⁺, связанная с переходами ²F_{5/2}→²F_{7/2}. О передаче энергии от ионов Pr³⁺ к Yb³⁺ свидетельствуют результаты исследования кинетик люминесценции. Зарегистрированы кинетики люминесценции образцов на λ = 605 нм (переход ³P₀→³H₆ иона Pr³⁺) и λ = 1010 нм (²F_{5/2}→²F_{7/2} иона Yb³⁺).

Функциональная зависимость затухания люминесценции ионов Pr³⁺ на λ = 605 нм, как видно из рис. 3, отличается от экспоненциального закона. Поэтому для оценки времени жизни люминесценции использовано среднее время жизни, вычисленное по формуле [17]:

$$t_{\text{avg}} = \int I(t)dt / \int I(t)dt, \tag{1}$$

где I(t) — зависимость интенсивности люминесценции от времени t. В табл. 2 представлены результаты его расчета. Средние времена жизни ионов Pr³⁺ для составов, не содержащих Yb³⁺, составили 27.5 мкс (GdF₃) и 22.8 мкс (YF₃), что характерно для данных соединений [13, 18]. При этом видно, что с увеличением концентрации ионов Yb³⁺ уменьшается время жизни люминесценции ионов Pr³⁺.

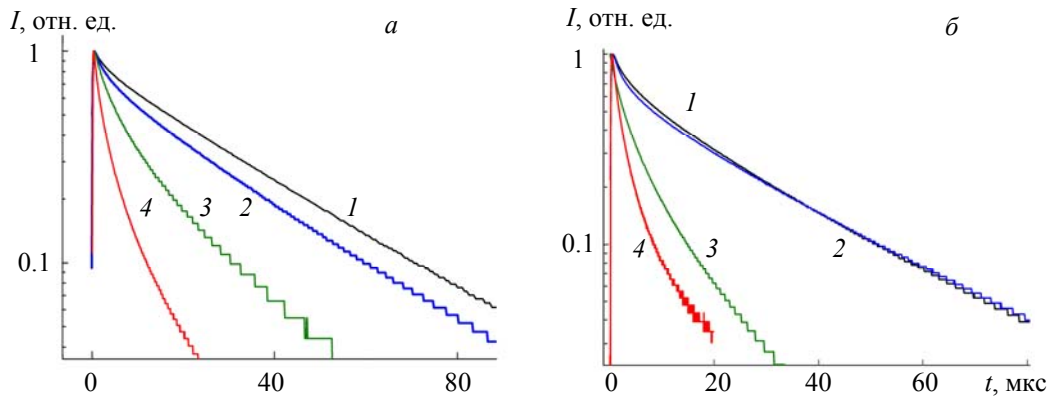


Рис. 3. Кинетики люминесценции образцов GdF₃:Pr(0.1 мол.%):Yb_x (а) и YF₃:Pr(0.1 мол.%):Yb_x (б), x = 0 (1), 1.0 (2), 5.0 (3), 10.0 мол.% (4) на λ = 605 нм; λ_{возб} = 445 нм

Т а б л и ц а 2. Средние времена жизни люминесценции на λ = 605 нм образцов GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb при λ_{возб} = 445 нм

t _{avg} , МКС	GdF ₃				YF ₃			
	Yb 0%	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%	Yb 0%	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%
Pr 0.5%	27.5	20.5	9.6	5.4	22.8	27	5.8	3.6
Pr 1.0%	27.5	11.0	7.7	5.6	20.0	14.5	7.1	3.3
Pr 5.0%	4.3	3.6	2.2	1.7	5.5	2.6	3.1	1.4
Pr 10.0%	1.8	1.2	1.5	0.7	2.1	1.4	3.6	1.3
Pr 15.0%	1.0	0.7	0.7	0.5	1.4	1.1	6.3	1.1

В табл. 3 приведены результаты расчета коэффициента передачи энергии от ионов Pr³⁺ к Yb³⁺ по формуле:

$$k_{ET} = 1 - t_{\text{avg}}^{\text{Pr,Yb}} / t_{\text{avg}}^{\text{Pr}}, \tag{2}$$

где t_{avg} — средние времена жизни люминесценции ионов Pr³⁺ в образцах, соактивированных ионами Yb³⁺, и без такой соактивации.

Видно, что эффективность передачи энергии к ионам Yb³⁺ ~80 % для соотношения концентраций ионов Pr/Yb 0.5/10.0 и 1.0/10.0 для образцов GdF₃, а также 0.5/10.0 для образцов YF₃. Отметим, что для матрицы YF₃ при соотношении Pr/Yb 0.5/1.0 определенный таким образом коэффициент передачи энергии >100 %, что не является значимым показателем. Данный факт объясняется нами существенным влиянием кросс-релаксационных процессов на переходах ³P₀→¹G₄ ионов Pr³⁺ и ²F_{5/2}→²F_{7/2} ионов Yb³⁺ [13, 19].

Т а б л и ц а 3. Коэффициент передачи энергии от ионов Pr³⁺ к ионам Yb³⁺ в образцах GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb

Состав	GdF ₃			YF ₃		
	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%
Pr 0.5%	24 %	64 %	80 %	*	54 %	85 %
Pr 1.0%	60 %	72 %	79 %	27 %	64 %	72 %
Pr 5.0%	16 %	48 %	60 %	52 %	43 %	83 %

* Значение >100 % за счет влияния кросс-релаксационных процессов [13, 19].

Проведены измерения квантового выхода люминесценции образцов в ИК области (800—1100 нм): измерен квантовый выход сенсibilизированной люминесценции ионов Yb³⁺, а также общий квантовый выход ИК люминесценции, включающей в себя люминесценцию ионов Pr³⁺, поскольку она сравнима по интенсивности с люминесценцией Yb³⁺, а фоточувствительность кремния в этом диапазоне также остается высокой [2]. Техника измерений описана в [15], результаты ее применения представлены в табл. 4. Видно, что измеренный квантовый выход люминесценции ионов Yb³⁺ при возбуждении на $\lambda = 445$ нм в образцах GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb относительно низкий [19]. По-видимому, имеют место различные факторы тушения люминесценции ионов Yb³⁺ и распада возбужденного состояния ионов Pr³⁺, которые не учитываются при оценке коэффициента передачи энергии. При этом измеренный общий квантовый выход люминесценции образцов в области 800—1100 нм имеет более высокие значения — до 4 % в образцах GdF₃:Pr, Yb при соотношении концентраций ионов Pr/Yb 0.5/1.0.

Т а б л и ц а 4. Квантовый выход (%) сенсibilизированной люминесценции ионов Yb³⁺ в образцах GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb

Состав	GdF ₃			YF ₃		
	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%	Yb 1.0%	Yb 5.0%	Yb 10.0%
Pr 0.5%	1.0 (4.0)	0.1 (0.5)	*	0.1 (0.3)	*	0.3 (1.0)
Pr 1.0%	0.3 (1.0)	0.01 (0.3)	*	0.1 (0.2)	*	0.1 (0.2)
Pr 5.0%	0.1 (0.1)	0.1 (0.1)	*	*	*	*

* Результаты вычислений не превышают погрешности эксперимента; в скобках указаны квантовые выходы люминесценции в диапазоне 800—1050 нм.

На основе данных о коэффициенте передачи энергии и спектров люминесценции образцов проведена оценка энергетической эффективности (r) сенсibilизированной люминесценции ионов Yb³⁺ и ее квантовой эффективности (η) [19]:

$$r = \frac{E_{lum}}{E_0} = \frac{\lambda_0(1-k_{ET}) \int I^{Yb}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda I^{Pr}(\lambda) d\lambda}, \quad (3)$$

$$\eta = \frac{(1-k_{ET}) \int \lambda I^{Yb}(\lambda) d\lambda}{\int \lambda I^{Pr}(\lambda) d\lambda}. \quad (4)$$

Здесь $I^{Pr}(\lambda)$ и $I^{Yb}(\lambda)$ — интенсивности люминесценции ионов Pr³⁺ и Yb³⁺; λ_0 — средняя длина волны, соответствующая состоянию ³P₀ иона Pr³⁺ (480 нм). Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Оценки эффективности включают в себя влияние процессов тушения люминесценции и лучше отражают действительную картину люминесценции в исследуемых материалах (табл. 4). Энергетический выход люминесценции ионов Yb³⁺ в твердых растворах YF₃:Pr:Yb при возбуждении за счет безызлучательной передачи энергии от ионов Pr³⁺ составил ≤39 %, что может быть обусловлено двумя факторами: концентрационным тушением люминесценции ионов Pr³⁺ и обратной передачей энергии от ионов Yb³⁺ на состояние ¹G₄ ионов Pr³⁺ [13, 19]. Подтверждением обратной передачи энергии является зависимость времени жизни люминесценции ионов Yb³⁺ от концентрации ионов Pr³⁺ (рис. 4). Представленные кинетики люминесценции ионов Yb³⁺ подтверждают сенсibilизированный характер

Т а б л и ц а 5. Энергетическая эффективность и квантовая эффективность сенсibilизированной люминесценции ионов Yb³⁺ для образцов GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb

Состав	GdF ₃						YF ₃					
	Yb 1.0%		Yb 5.0%		Yb 10.0%		Yb 1.0%		Yb 5.0%		Yb 10.0%	
	r, %	η, %	r, %	η, %	r, %	η, %	r, %	η, %	r, %	η, %	r, %	η, %
Pr 0.5%	65	4	30	3	17	0.5	*	1	39	1	27	7
Pr 1.0%	34	2	24	2	17	0.4	62	0.7	31	1	14	0.4
Pr 5.0%	72	0.8	42	2	30	0.2	50	0.3	45	4	22	3

* Значение >100 % за счет влияния кросс-релаксационных процессов [13, 19].

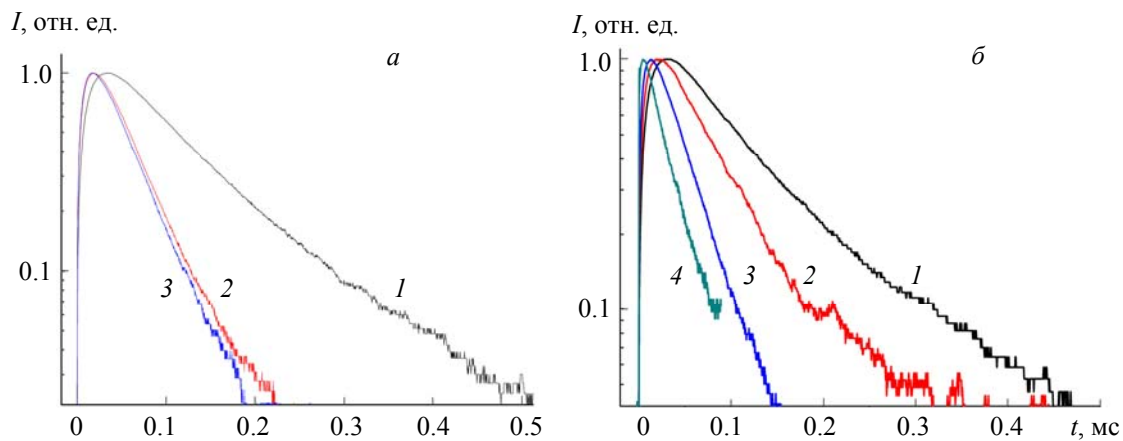


Рис. 4. Кинетики люминесценции образцов GdF₃:Yb(10.0 мол.%):Pr_x (а) и YF₃:Yb(10.0 мол.%):Pr_x (б), x = 0.1 (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 5.0 мол.% (4) на λ = 1010 нм; λ_{возб} = 445 нм

люминесценции. Об этом, в частности, свидетельствует нарастание на переднем фронте кинетик люминесценции, причем время нарастания уменьшается с повышением концентрации ионов Pr³⁺. Также видно, что с увеличением концентрации ионов Pr³⁺ время жизни люминесценции ионов Yb³⁺ уменьшается от 120 мкс для соотношения концентраций Pr/Yb 0.1/10.0 до 50 мкс для Pr/Yb = 1.0/10.0 в твердых растворах GdF₃:Pr:Yb и от 119.1 мкс для соотношения Pr/Yb = 0.1/10.0 до 32.2 мкс для Pr/Yb = 1.0/10.0 в твердых растворах YF₃:Pr:Yb. Обнаруженный процесс обратной передачи энергии к ионам Pr³⁺ накладывает ограничения на оптимальное соотношение количества ионов Pr³⁺/Yb³⁺ в твердых растворах GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb.

Заключение. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики твердых растворов GdF₃:Pr:Yb и YF₃:Pr:Yb, синтезированных методом кристаллизации из расплава, в зависимости от соотношения концентраций ионов Pr³⁺ и Yb³⁺. Однофазность образцов подтверждена рентгенофазовым анализом, при этом параметры решетки для твердых растворов отличаются от значений для не легированных образцов GdF₃ и YF₃. Исследована сенсibilизированная люминесценция ионов Yb³⁺ в данных порошках при возбуждении на длине волны 445 нм в области перехода ³H₄→³P₂ ионов Pr³⁺. Коэффициент передачи энергии от ионов Pr³⁺ к Yb³⁺ составил до 80 % для соотношения концентраций Pr/Yb = 0.5/10.0 и 1.0/10.0 для GdF₃, а также 0.5/10.0 для YF₃. Показано, что высокая эффективность безызлучательной передачи энергии не приводит к высоким значениям абсолютного квантового выхода люминесценции ионов Pr³⁺ (переход ³P₀→¹G₄) и Yb³⁺ (²F_{5/2}→²F_{7/2}). Квантовый выход, измеренный с использованием интегрирующей сферы, не превышает 1 % для собственной люминесценции Yb³⁺ и 4 % для общей люминесценции празеодима и иттербия в диапазоне 800—1050 нм (для соотношения концентраций Pr/Yb = 0.5/1.0 для матрицы GdF₃). Это следствие сложной картины обмена энергией между ионами Yb³⁺ и Pr³⁺, на которую в значительной степени влияет близость энергий состояний ¹G₄ иона Pr³⁺ и ²F_{5/2} иона Yb³⁺ в этих матрицах, что обуславливает дополнительный канал безызлучательного распада возбужденного состояния ионов Yb³⁺, а также кросс-релаксация между переходами ³P₀→¹G₄ иона Pr³⁺ и ²F_{5/2}→²F_{7/2} иона Yb³⁺, которая ведет к увеличению времени жизни состояния ³P₀ иона Pr³⁺. В целом твердые растворы GdF₃:Pr:Yb показывают бо-

лее высокие характеристики выхода сенсibilизированной люминесценции ионов Yb^{3+} по сравнению с $\text{YF}_3:\text{Pr}:\text{Yb}$ и представляются перспективными для использования в качестве сенсibilизаторов света видимого диапазона для кристаллических кремниевых солнечных панелей.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20352).

- [1] **M. A. Green, S. P. Bremner.** *Nat. Mater.*, **16** (2017) 23—34
- [2] **T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel.** *J. Appl. Phys.*, **92**, N 3 (2002) 1668—1674
- [3] **X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu.** *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 173—201
- [4] **X. Bian, Q. Shi, C. Cui, L. Wang, Y. Tian, B. Xu, Z. K. Mamytkbekov, P. Huang.** *Mater. Res. Bull.*, **110** (2019) 102—106
- [5] **Y. Tai, X. Li, B. Pan.** *J. Lumin.*, **195** (2018) 102—108
- [6] **A. D. Sontakke, J. Ueda, Y. Katayama, P. Dorenbos, S. Tanabe.** *Appl. Phys. Lett.*, **106** (2015) 131906
- [7] **P. Vergeer, T. J. H. Vlugt, M. H. F. Kox, M. I. den Hertog, J. P. van der Eerden, A. Meijerink.** *Phys. Rev. B*, **71** (2005) 014119
- [8] **Q. Y. Zhang, G. F. Yang, Z. H. Jiang.** *Appl. Phys. Lett.*, **91**, N 5 (2007) 051903
- [9] **L. Aarts, B. M. van der Ende, A. Meijerink.** *J. Appl. Phys.*, **106** (2009) 023522
- [10] **J. J. Eilers, D. Biner, J. T. van Wijngaarden, K. Krämer, H.-U. Güdel, A. Meijerink.** *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010) 151106
- [11] **G. Lakshminarayana, H. Yang, S. Ye, Y. Liu, J. J. Qiu.** *Mater. Res.*, **23**, N 11 (2008) 3090—3095
- [12] **B. M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink.** *Adv. Mat.*, **21**, N 30 (2009) 3073—3077
- [13] **L. Aarts, B. van der Ende, M. Reid, A. Meijerink.** *Spectrosc. Lett.*, **43** (2010) 373—381
- [14] **G. H. Dieke, H. M. Crosswhite.** *Appl. Opt.*, **2** (1963) 675—686
- [15] **D. S. Yasyrkina, S. V. Kuznetsov, A. V. Ryabova, D. V. Pominova, V. V. Voronov, R. P. Ermakov, P. P. Fedorov.** *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, **4**, N 5 (2013) 648—656
- [16] **B. P. Sobolev, P. P. Fedorov, D. B. Steynberg, B. V. Sinitsyn, G. S. Shakhkalianian.** *J. Solid State Chem.*, **17**, N 1/2 (1976) 191—199
- [17] **Б. Я. Свешников, В. В. Широков.** *Опт. и спектр.*, **12**, N 5 (1962) 576—581
- [18] **L. Guo, Y. Wang, W. Zeng, L. Zhao, L. Han.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 14295—14302
- [19] **S. V. Kuznetsov, O. A. Morozov, V. G. Gorieva, M. N. Mayakova, M. A. Marisov, V. V. Voronov, P. P. Fedorov.** *J. Fluor. Chem.*, **211** (2018) 70—75