

02

## Ап-конверсия инфракрасного излучения в щелочно-земельных фторидах, активированных $\text{Er}^{3+}$

© Е.А. Раджабов, Р.Ю. Шендрик

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН,  
664033 Иркутск, Россия

e-mail: eradzh@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

В окончательной редакции 30.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Изучены процессы ап-конверсии в кристаллах  $\text{MeF}_2\text{--ErF}_3$  (Me — Ca, Sr, Ba) в интервале концентраций  $\text{ErF}_3$  от 0.01 до 10 mol.% при возбуждении в инфракрасных полосах иона  $\text{Er}^{3+}$  излучением лазерных диодов 808, 978, 1542 nm. При возбуждении  $\lambda = 1542$  nm в спектре свечения  $\text{MeF}_2\text{--Er}$  преобладает полоса  $^4I_{11/2}\text{--}^4I_{15/2}$  при 990 nm, вклад полос в видимой области спектра составляет менее 0.1. Энергетический выход ап-конверсионного свечения  $\text{MeF}_2\text{--}10\%$   $\text{ErF}_3$  при возбуждении 1542 nm с плотностью мощности около  $1 \text{ W/cm}^2$  находится в интервале от 14 до 26%.

**Ключевые слова:** ап-конверсия, щелочно-земельные фториды, инфракрасное излучение.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50164.10-20

### Введение

Поиск эффективных люминофоров, преобразующих ближнее инфракрасное излучение с длиной волны  $1\text{--}2 \mu\text{m}$  в свет с длиной волны менее  $1 \mu\text{m}$ , остается актуальной задачей. Ион  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах характеризуется сильным поглощением в области  $1.4\text{--}1.6 \mu\text{m}$ , что открывает возможности повышения эффективности кремниевых солнечных батарей за счет регистрации излучения с энергией фотонов меньше ширины запрещенной зоны кремния [1].

Ионы  $\text{Er}^{3+}$  имеют подходящую для ап-конверсии систему электронных уровней и часто используются в паре с ионами  $\text{Yb}^{3+}$  во многих кристаллических и стеклообразных матрицах [2]. Впервые зеленые и красные полосы свечения  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{BaF}_2\text{--}5\%$   $\text{ErF}_3$  при возбуждении в инфракрасной области обнаружены в работах Овсянкина и Феофилова [3–5] и интерпретированы как возникающие при двухфотонном ( $\sim 980$  nm) и трехфотонном ( $\lambda > 1200$  nm) поглощении. В  $\text{CdF}_2\text{--ErF}_3$  интенсивность зеленой и красной полос свечения кубично увеличивалась с ростом интенсивности возбуждающего света [6,7]. Интенсивность зеленого свечения  $\text{BaF}_2\text{--Er}^{3+}$  увеличивалась как квадрат концентрации эрбия в интервале 0.5–8% при возбуждении в интервале  $0.9\text{--}1.2 \mu\text{m}$ , что интерпретировано как последовательное поглощение двух фотонов ионом эрбия [4].

Помимо видимых полос свечения, возбуждение лазерным излучением  $1.5 \mu\text{m}$  приводит к появлению свечения в области 990 nm ( $\text{CdF}_2\text{--Er}$  [6],  $\text{CaF}_2\text{--Er}$  [8]), интенсивность которого превышает интенсивности видимых полос. По этой причине некоторые фторидные материалы предлагались для повышения выхода кремниевых фотопреобразователей [1,8,9].

Целью наших исследований являлась изучение механизмов и измерение энергетического выхода ап-конверсии в кристаллах щелочно-земельных фторидов  $\text{MeF}_2\text{--Er}$  при возбуждении в инфракрасных полосах поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

### Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{MeF}_2$  (Me — Ca, Sr, Ba) выращивались методом Стокбаргера в шестиствольном графитовом тигле в вакууме [10]. Несколько процентов  $\text{CdF}_2$  добавлялось в сырье для очистки шихты от кислородных примесей. Были выращены кристаллы щелочно-земельных фторидов с  $\text{ErF}_3$  (вводимая концентрация 0.01–10 mol.%), а также кристаллы с двойной активацией  $\text{ErF}_3\text{--YbF}_3$ . В ряде кристаллов некоторая доля ионов  $\text{Yb}^{3+}$  (около 10%) при выращивании преобразовывалась в двухвалентную форму.

Для возбуждения антистоксовой люминесценции использовались полупроводниковые лазерные диоды с длиной волны излучения 808, 978 и 1542 nm с измеренными мощностями 400, 69 и 5 mW. Мощность лазерного излучения измерялась с помощью ИМО-2М. Спектры поглощения в области 190–3000 nm измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda-950. Спектры свечения в области 200–890 nm измерены с использованием фотомодуля Hamamatsu H6780-04. Спектры свечения в длинноволновой области измерялись охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ83, фотоприемным устройством с охлаждаемым Ge-фотодиодом ФПУ-ФДГ ЛОМО-ФОТОНИКА (до 1700 nm) и охлаждаемым фотоспротивлением PbS-ФСВ19АА (до 2500 nm). Излучение регистрировалось через дифракционные монохроматоры МДР-2 и СДЛ-1 (ЛОМО).

Энергетический выход ап-конверсии щелочно-земельных фторидов измерен с помощью интегрирующей сферы. Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась как с помощью сферы, так и с помощью термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Диаметр лазерного пучка диода 1542 нм оценивался методом „ножа“ (knife-edge method) [11]. Для этого интенсивность лазерного излучения измерялась германиевым фотодиодом при постепенном перекрытии пучка одной из сторон щели от монохроматора.

## Результаты

В спектрах люминесценции кристаллов  $\text{MeF}_2-\text{Er}^{3+}$  при возбуждении 405 нм наблюдались наиболее интенсивные полосы  $\text{Er}^{3+}$  при 550 ( $^4S_{3/2}-^4I_{15/2}$ ), 660 ( $^4F_{9/2}-^4I_{15/2}$ ), 980 ( $^4I_{11/2}-^4I_{15/2}$ ) и 1550 нм ( $^4I_{13/2}-^4I_{15/2}$ ) с развитой структурой вследствие взаимодействия с кристаллическим полем (для  $\text{SrF}_2-\text{Er}^{3+}$

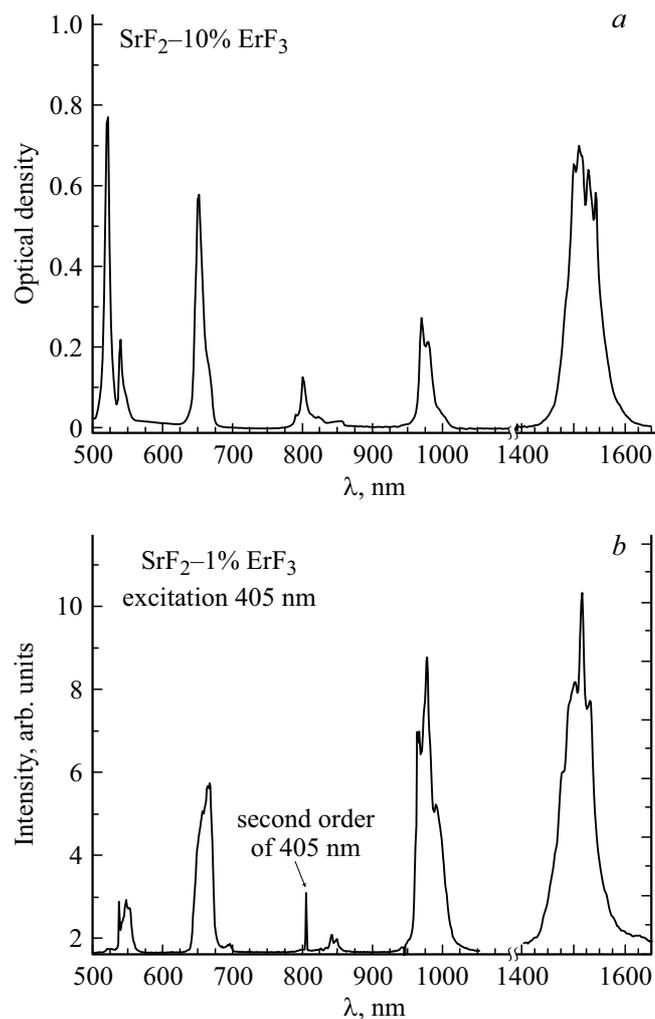


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и свечения (б) кристаллов  $\text{SrF}_2-\text{Er}^{3+}$  при комнатной температуре ( $d=1.65$ ) мм.

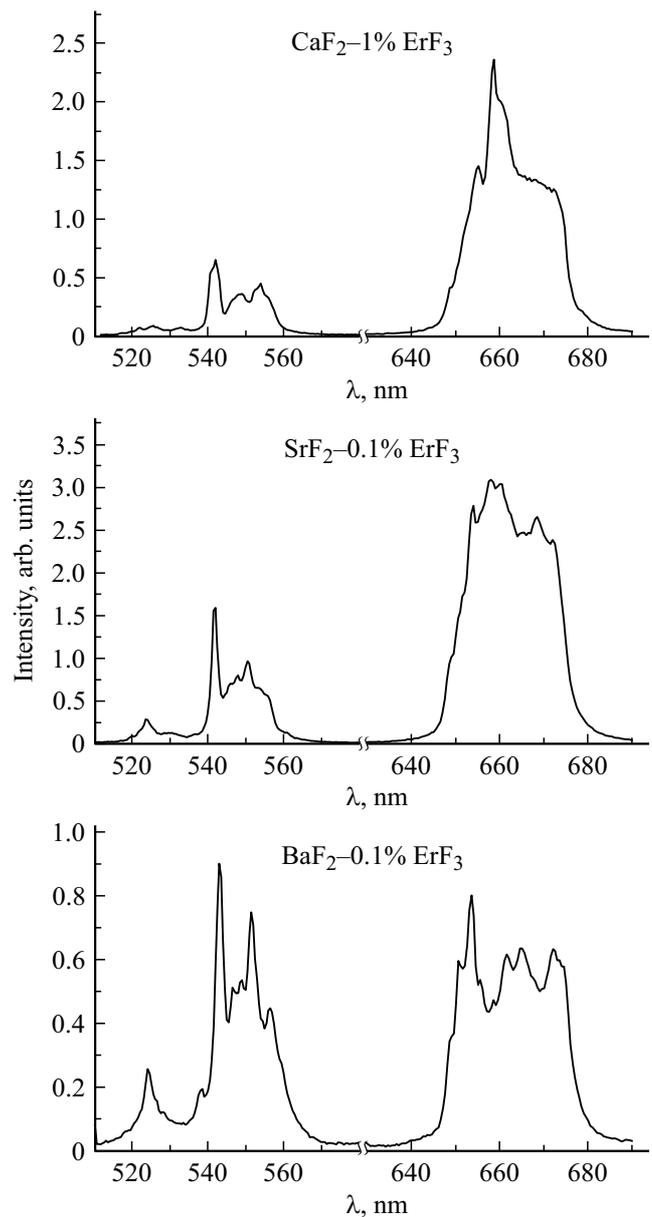


Рис. 2. Спектры свечения кристаллов щелочно-земельных фторидов  $\text{MeF}_2-0.1\% \text{ErF}_3$  при комнатной температуре при возбуждении 980 нм.

рис. 1, б). Все полосы свечения немного сдвинуты в красную сторону от полос поглощения (рис. 1, а).

## Апконверсия при возбуждении 808, 980 нм

Структура видимых полос свечения при возбуждении 808 и 980 нм похожа на таковую при возбуждении лазером 405 нм. Наблюдается уменьшение доли зеленой полосы при 550 нм относительно красной полосы при 600 нм при переходе от  $\text{CaF}_2-\text{Er}$  к  $\text{SrF}_2-\text{Er}$  и  $\text{BaF}_2-\text{Er}$  (рис. 2). Суммарный цвет свечения кристаллов меняется

от красного в  $\text{CaF}_2\text{-Er}$  к зеленому в  $\text{BaF}_2\text{-Er}$ . Можно полагать, что это явление обусловлено зависимостью вероятности многофононных переходов от числа участвующих фононов. Поскольку фононные частоты в ряду  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2$  уменьшаются [12], то увеличивается число фононов, требуемых для безызлучательного переноса с уровня  $^4S_{3/2}$  на нижележащий уровень  $^4F_{9/2}$ . Поскольку вероятность многофононного перехода экспоненциально уменьшается с ростом числа фононов от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{BaF}_2$ , то доля красной полосы в общем свечении также уменьшается в этом ряду (рис. 2).

При охлаждении до 80 К интенсивность красной полосы 660 нм уменьшается в 1.5–2 раза, в то время как интенсивность зеленой полосы около 550 нм увеличивается более чем в 10 раз. Очевидно, причиной этого является „вымораживание“ многофононного перехода  $^4S_{3/2} - ^4F_{9/2}$ .

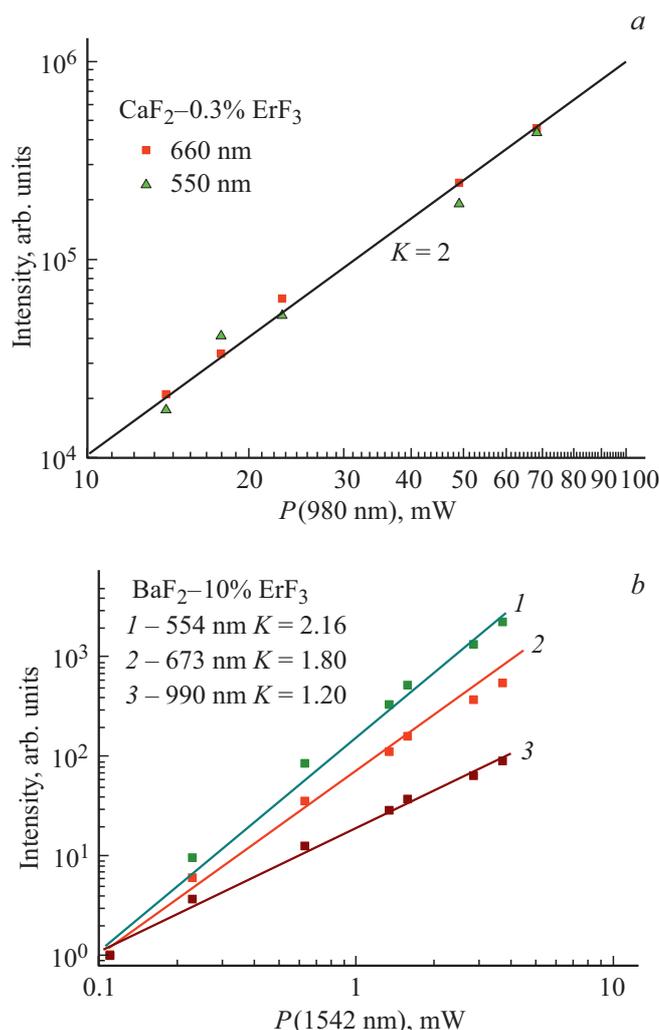
Интенсивность видимых полос свечения в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Er}$  квадратично увеличивается с ростом мощности излучения 980 нм (рис. 3), что указывает на двухфотонный механизм возбуждения (для  $\text{BaF}_2\text{-Er}$  см. также [4]). Интенсивность видимых полос свечения 540 и 660 нм в  $\text{BaF}_2$  квадратично увеличивается с концентрацией эрбия в интервале 0.1–3 mol.%.

### Ап-конверсия при возбуждении 1542 нм

При возбуждении кристаллов  $\text{MeF}_2\text{-Er}$  излучением лазера с длиной волны 1542 нм интенсивность полос свечения 550, 660 и 990 нм последовательно увеличивается (рис. 4). Соотношение между интенсивностями полос люминесценции при возбуждении лазерами с длинами волн 1542 и 405 нм отличается. При возбуждении в области 1542 нм наибольшую интенсивность имеет полоса 990 нм, а наименьшую — полоса с максимумом 550 нм (рис. 4) При возбуждении 405 нм различие в интенсивностях значительно меньше (рис. 1). Вклад инфракрасной полосы в общее ап-конверсионное свечение для кристаллов  $\text{MeF}_2\text{-ErF}_3$  составляет более 90%. Подобный преобладающий вклад инфракрасного свечения 990 нм в общую ап-конверсию ионов  $\text{Er}^{3+}$  при возбуждении 1550 нм наблюдался также в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-Y-Er}$  [1],  $\text{CaF}_2\text{-Er}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Er-Yb}$  [8] и стеклах [13].

В простых случаях интенсивность ап-конверсионного свечения растет с мощностью возбуждения как интенсивность возбуждения в степени  $n$ , где  $n = 2, 3, \dots$  — число фотонов, необходимое для переноса электрона в излучательное состояние.

Интенсивность видимых полос свечения в кристаллах  $\text{MeF}_2\text{-Er}$  примерно квадратично увеличивается с ростом мощности излучения 1542 нм (рис. 3), хотя энергетические соотношения указывают на трехфотонный механизм возбуждения. Следует отметить, что коэффициент наклона больше для зеленой (550 нм) полосы,

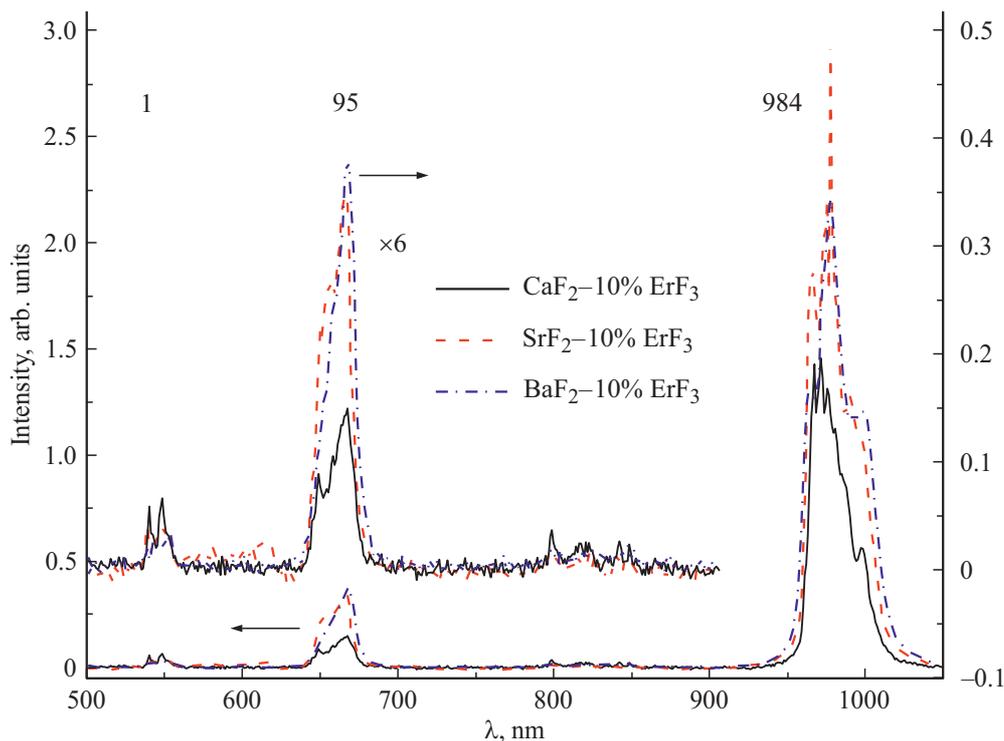


**Рис. 3.** Зависимость интенсивности видимых полос  $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$  и  $\text{BaF}_2\text{-ErF}_3$  от мощности излучения лазера 980 (a) и 1542 нм (b). Интенсивность на графике (b) нормирована при малых мощностях для удобного представления,  $K$  — степенной показатель зависимости  $I = AP^K$ .

чем для красной полосы (660 нм). Это приводит к изменению цвета свечения кристаллов  $\text{MeF}_2\text{-Er}$  от красного к зеленому с увеличением плотности возбуждения. В то же время, коэффициент наклона зависимости для полосы 990 нм равен 1.2, что меньше 2 — ожидаемого значения, исходя из двухфотонного механизма возбуждения этой полосы.

### Выход ап-конверсии

В общем случае энергетический выход люминофора определяется как отношение излученной мощности к поглощенной ( $P_{\text{em}}/P_{\text{abs}}$ ). Для нахождения квантового выхода следует перейти к количеству фотонов в числителе и знаменателе. Поскольку ап-конверсия это нелинейный процесс, ее энергетический выход растет с увеличением



**Рис. 4.** Спектры свечения кристаллов  $\text{MeF}_2\text{-}10\% \text{ErF}_3$  при возбуждении излучением лазера 1542 нм. Вверху указаны относительные светосуммы полос для  $\text{BaF}_2\text{-}10\% \text{ErF}_3$ .

поглощенной мощности. Поэтому для характеристики  $n$ -фотонной ап-конверсии 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  $\text{см}^2/\text{W}$  [2]. В то же время отмечено, что в эффективных порошковых материалах  $\text{NaYF}_4\text{-Er}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S-Er}$  интенсивность ап-конверсии выходит на насыщение с ростом мощности излучения, что означает уменьшение нормированной эффективности с ростом мощности [14]. Отклонение показателя степени зависимости выхода ап-конверсии от плотности мощности возбуждения от значения  $(n-1)$  наблюдалось также в других работах [9]. Поэтому нормированная эффективность (или выход) ап-конверсии не позволяет однозначно сравнивать эффективности люминофоров между собой. Вследствие этого в публикациях вместе с выходом указывают падающую (или поглощенную) плотность мощности излучения.

Энергетический  $N_e$  (и квантовый  $N_q$ ) выход ближнего инфракрасного свечения 990 нм при возбуждении в области 1550 нм (таблица) значительно больше выхода видимой ап-конверсии как  $\text{MeF}_2\text{-Er}$  (рис. 5) так и  $\text{MeF}_2\text{-Ho-Yb}$  [10]. Зная энергетический выход, квантовый выход свечения можно определить как  $N_q = N_e h\nu(\text{свечения})/h\nu(\text{возбуждения}) = N_e \lambda(\text{возбуждения})/\lambda(\text{свечения})$  (таблица).

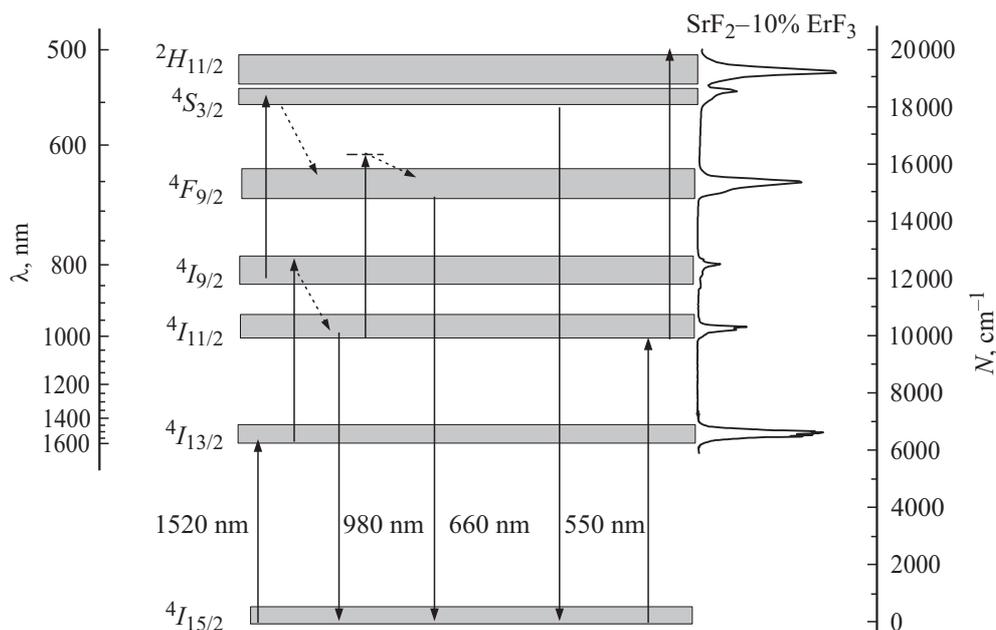
Экспериментальные значения для энергетического ( $N_e$ ) и квантового ( $N_q$ ) выходов ап-конверсии при возбуждении лазерным диодом 1542 нм мощностью 5.0 мВт и плотностью мощности сфокусированного пучка  $1.2 \text{ W/cm}^2$

Кристалл	$N_e, \%$	$N_q, \%$
$\text{CaF}_2\text{-}10\% \text{ErF}_3$	19.1	14.7
$\text{SrF}_2\text{-}10\% \text{ErF}_3$	25.8	19.8
$\text{BaF}_2\text{-}10\% \text{ErF}_3$	14.2	10.9

## Обсуждение

В длинноволновой области наиболее интенсивными переходами в ионах эрбия  $\text{Er}^{3+}$  являются переходы из основного состояния на уровни  $^4I_{13/2}$  (1530 нм) и  $^4F_{9/2}$  (650 нм) (рис. 1, а и [15]), тогда как в спектрах фотолюминесценции преобладают переходы с уровней  $^4I_{13/2}$  (1530 нм) и  $^4I_{11/2}$  (990 нм) в основное состояние (рис. 1, б).

Энергетические оценки показывают, что для преобразования излучения 1550 нм в зеленое 550 нм или красное 660 нм свечение  $\text{Er}^{3+}$  необходимо сложение энергий трех фотонов. Действительно, в кристаллах  $\text{CdF}_2\text{-Er}^{3+}$  (4%) наблюдалась зависимость интенсивности зеленого и красного свечения от мощности излучения 1507 нм с коэффициентом наклона, близким к 3, эффекты насыщения начинали наблюдаться при плотно-



**Рис. 5.** Схема уровней и оптических переходов в ионах  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{MeF}_2$ . Возбуждение совершается излучением лазера 1542 nm. Справа приведен спектр поглощения кристалла  $\text{SrF}_2\text{—Er}$  при комнатной температуре. Схемы ап-конверсионных переходов при поглощении фотонов 1542 nm [6] указаны слева, при поглощении фотонов 980 nm — справа.

сти более  $1 \text{ W/cm}^2$  [6]. В нашем случае при возбуждении 1542 nm для видимых полос наблюдается зависимость от интенсивности возбуждения с коэффициентом около 2 (рис. 3). Изменение цвета свечения кристалла с зеленоватого на красный хорошо видно глазом при смещении кристалла из фокуса лазерного пучка, когда при увеличении диаметра пучка уменьшается плотность возбуждения. Этот же эффект проявляется в виде разного наклона зависимостей интенсивностей красной и зеленой полос свечения от мощности возбуждения лазера 1542 nm (рис. 3, b). Изменение цвета свечения и различие показателей степенной зависимости указывают на разные процессы возбуждения двух видимых полос свечения. Этот эффект практически отсутствует при возбуждении  $\text{MeF}_2\text{—Er}$  лазерами 808 и 980 nm. При охлаждении кристаллов  $\text{CaF}_2\text{—}0.3\%\text{ErF}_3$ , возбуждаемых светом 1542 nm, до 80 K интенсивность зеленой полосы увеличилась в  $\sim 2$  раза, а красной полосы — уменьшилась в  $\sim 5$  раз. Инфракрасная полоса около 1000 nm также в несколько раз ослабевает при охлаждении до 80 K. Очевидно, что процесс возбуждения  ${}^4F_{9/2}\text{—}{}^4I_{15/2}$  красного свечения включает многофотонный перенос  ${}^4I_{9/2}\text{—}{}^4I_{11/2}$  электрона вниз (рис. 5), как это предполагается в работах [6,7]. Вероятность многофотонного переноса электрона сильно уменьшается с понижением температуры кристалла. После такого перехода может произойти излучательный переход  ${}^4I_{11/2}\text{—}{}^4I_{15/2}$  (980 nm) на основное состояние или ап-конверсионный переход вверх  ${}^4I_{9/2}\text{—}{}^4F_{9/2}$  и последующее излучение красного свечения. С другой стороны, относительная доля зеленой полосы в  $\text{MeF}_2$  значительно уменьшается с

ростом концентрации  $\text{Er}^{3+}$ , что, по-видимому, связано с образованием агрегатов  $\text{Er}^{3+}$ .

Наблюдаемый энергетический выход ап-конверсионного свечения 990 nm при возбуждении в полосу 1550 nm весьма высок (таблица), тогда как для видимых полос свечения при возбуждении 980 и 1550 nm составляет доли процента (рис. 4 и [16]). Высокий выход свечения при 990 nm позволяет пытаться применить эти материалы для повышения эффективности кремниевых солнечных батарей. Такие исследования для материалов, содержащих  $\text{Er}^{3+}$ , интенсивно проводятся последние годы [1,9,14]. Зависимость прироста тока  $\Delta j$  в кремниевом солнечном элементе от интенсивности  $S$  инфракрасного излучения солнца, конвертированного в излучение  $\sim 980 \text{ nm}$ , описывается выражением  $\Delta j = aC^b$ , где коэффициент  $b$  равен 1.55 для  $\beta\text{—NaYF}_4$  [9] и 1.59 для  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  [14]. Эти значения, так же как полученный нами коэффициент 1.2 (рис. 3), значительно меньше 2, ожидаемого для двухфотонной ап-конверсии.

## Заключение

Спектр ап-конверсионного свечения  $\text{MeF}_2\text{—Er}$  при возбуждении светом 1550 nm имеет сильную полосу при 990 nm, которая составляет более 90% всего излучения. Высокий энергетический выход ап-конверсии при возбуждении светом 1550 nm позволяет рассматривать  $\text{MeF}_2\text{—Er}$  как перспективные люминофоры для повышения чувствительности кремниевых солнечных батарей.

## Благодарности

В работе использовано оборудование центра коллективного пользования изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН. Авторы благодарят В.А. Козловского за выращивание кристаллов.

## Финансирование работы

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту IX.125.3.2.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Pellé F., Ivanova S., Guillemoles J.F.* // EPJ photovoltaics. 2011. V. 2. P. 20601.
- [2] *Auzel F.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139.
- [3] *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* // Опт. и спектр. 1966. Т. 20. С. 526.
- [4] *Feofilov P.P., Ovsyankin V.V.* // Appl. Opt. 1967. V. 6. P. 1828.
- [5] *Ovsyankin V.V., Feofilov P.P.* // Luminescence of Crystals, Molecules, and Solutions / Ed. by Williams F. et al. N.Y.: Plenum Press, 1973. P. 64–77.
- [6] *Jouart J.P., Mary G.* // J. Luminesc. 1990. V. 46. P. 39.
- [7] *Jouart J.P., Bisseux C., Mary G.* // J. Luminesc. 1984. V. 29. P. 261.
- [8] *Ivanova S., Pellé F., Tkachuk A. et al.* // J. Luminesc. 2008. V. 128. P. 914.
- [9] *Fischer S., Ivaturi A., Jakob P. et al.* // Opt. Mater. 2018. V. 84. P. 389.
- [10] *Раджабов Е.А., Шендрик Р.Ю.* // Изв. РАН сер. физ. 2019. Т. 83. С. 360.
- [11] *Khosrofian J.M., Garetz B.A.* // Appl. Opt. 1983. V. 22. P. 3406.
- [12] *Denham P., Field G.R., Morse P.L.R., Wilkinson G.R.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1970. V. 317. P. 55.
- [13] *Ivanova S., Pellé F.* // JOSA. B. 2010. V. 27. P. 1356.
- [14] *Fischer S., Martin-Rodriguez R., Frohlich B. et al.* // J. Luminesc. 2014. V. 153. P. 281.
- [15] *Krupke W.F.* // Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 325.
- [16] *Ляпин А.А., Рябочкина П.А., Гушин С.В. и др.* // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. С. 516.