

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра твёрдого тела и нанотехнологий**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА АНТИСТОКСОВОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЭРБИЯ В АЛЮМОИТТРИЕВЫХ ГРАНАТАХ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ АП-КОНВЕРСИОННЫХ СЛОЕВ НА
КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ**

Курсовая работа

Лобанов Антон Андреевич
студент 3 курса,
специальность «физика,
научно-исследовательская деятельность»

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент Хорошко Л.С.

Минск, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАРНЕТ-СИСТЕМ.....	4
1.1 Золь-гель метод.....	4
1.2 Золь-гель синтез в оптической технологии.....	5
1.3 Твердотельный метод.....	6
1.4 Флюсовый метод.....	7
1.5 Метод Чохральского.....	7
1.6 Флюсовый метод.....	8
3. ГЛАВА 2 СТОКСОВА И АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ.....	10
1.1 Определение люминесценции.....	10
1.2 Стоксова люминесценция лантаноидов.....	10
1.3 Антистоксова люминесценция лантаноидов (ап-конверсия).....	11
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	2х
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	2х

Введение

Исследование эффекта антистоксовой люминесценции эрбия в алюмоиттриевых гранатах для создания ап-конверсионных слоев на кремниевых солнечных элементах является актуальной темой в области солнечной энергетики и фотоэлектрических устройств. Кремниевые солнечные элементы, такие как солнечные батареи, являются одними из наиболее распространенных и эффективных способов преобразования солнечного излучения в электрическую энергию. Однако, кремний имеет ограниченный диапазон поглощения солнечного спектра, что приводит к потере части энергии, особенно в инфракрасной области спектра.

Ап-конверсионные слои, основанные на эффекте антистоксовой люминесценции, предлагают потенциальное решение для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов. Антистоксовая люминесценция - это процесс, при котором вещество поглощает низкоэнергетическое излучение и испускает высокоэнергетическое излучение. В данном случае, эрбий (Er) используется в качестве активного примесного элемента в алюмоиттриевых гранатах. Алюмоиттриевые гранаты (YAG:Er) обладают способностью поглощать инфракрасное излучение и испускать свет в видимом диапазоне спектра.

Исследования направлены на оптимизацию состава и структуры алюмоиттриевых гранат с целью максимального повышения эффективности ап-конверсионных слоев. Одна из важных задач включает определение оптимальной концентрации эрбия в гранатах, при которой достигается максимальная антистоксовая люминесценция. Для проведения исследования используются различные методы, включая спектроскопию, измерение эффективности светоизлучения, анализ структуры материалов и другие. Исследования могут также включать моделирование и численное моделирование для оптимизации параметров структуры ап-конверсионных слоев. Результаты таких исследований имеют потенциал для применения в промышленности производства солнечных элементов. Эффективные ап-конверсионные слои, основанные на алюмоиттриевых гранатах с эрбием, могут повысить общую эффективность солнечных элементов, увеличивая их способность поглощать и использовать инфракрасное излучение.

В заключение, исследование эффекта антистоксовой люминесценции эрбия в алюмоиттриевых гранатах для создания ап-конверсионных слоев на кремниевых солнечных элементах является перспективным направлением исследований, которое может привести к разработке более эффективных источников солнечной энергии и улучшению общей энергетической эффективности.

Глава 1

Методы получения гарнет-систем

1.1 Золь-гель технология

Золь-гель технология представляет собой процесс химической реакции, в результате которого раствор-предшественник или золь, содержащий ионы металлов или металлоидов, превращается в твердый гель. Этот процесс включает несколько стадий, таких как гидролиз, конденсация и полимеризация. Во время гидролиза молекулы-предшественники реагируют с водой, образуя гидроксильные группы, которые затем конденсируются, образуя трехмерную сеть взаимосвязанных частиц. Полимеризация происходит, когда сеть становится более сложной, образуя твердый гель. Золь-гель технология имеет широкий спектр применений в материаловедении, включая производство керамики, стекла, композитов, а также покрытий, таких как антиотражающие покрытия. Она также используется для создания катализаторов и датчиков. Преимущества золь-гель технологии включают возможность контроля свойств материалов, получение тонких пленок и низкотемпературную обработку.

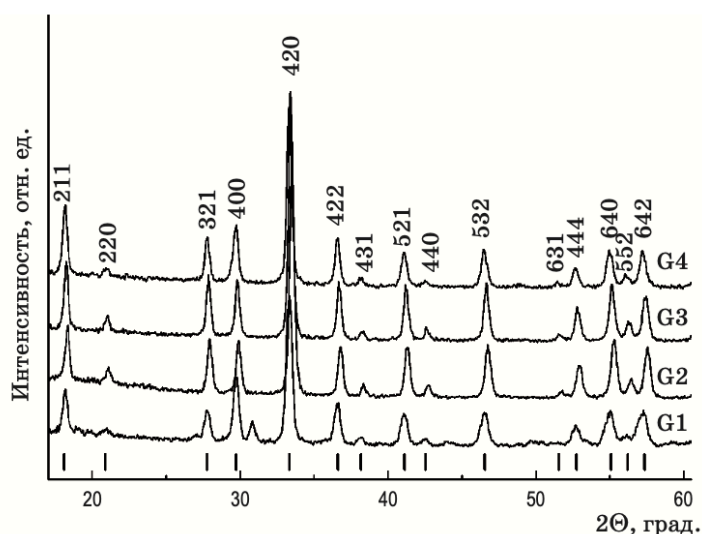


Рисунок 1.1 Рентгеновские дифракционные спектры порошков алюмоиттриевого граната с различной концентрацией лантаноидов после окончательной термообработки при 1000 °С. [1]

Для создания такой системы можно использовать порошки, содержащие элементы их группы (Y, Er, Yb):Al:O в соотношении 3:5:12, что соответствует стехиометрии алюмоиттриевого граната. Процесс синтеза начинается с последовательного растворения азотнокислых солей алюминия и иттрия в спиртовом растворе лимонной кислоты. Затем азотнокислые соли эрбия и иттербия растворяют в смеси воды и спирта, после чего полученные растворы смешиваются. Полученные золями материалы проходят многоступенчатую термообработку в интервале температур от 200 до 1000 °C с шагом 200 °C, и каждая стадия термообработки длится 2 часа, их дифракционные спектры представлены на рисунке 1.1. [1]

1.2 Золь-гель синтез в оптической технологии

За последние два десятилетия золь-гель метод стал активно применяться в материаловедении. Он основан на создании дисперсии коллоидных частиц, размеры которых варьируются от 1 до 100 нм в жидкости. Золь-гель метод использует центрифугирование или погружение, за которыми следует термообработка, приводящая к образованию высушенного геля, известного как ксерогель.

Золь-гель метод пользуется популярностью благодаря уникальным свойствам получаемых материалов. Важным фактором является их высокая химическая однородность, что позволяет снизить температуру и время термообработки для получения функциональной керамики. Этот метод также обеспечивает возможность контроля размера частиц и структуры пор на разных этапах синтеза материалов. Применение золь-гель метода позволяет получать новые материалы, включая органо-неорганические гибриды, новые типы стекол и керамики, а также применять золи и гели для создания волокон, пленок и композитов.

Добавление растворимых соединений различных катионов в золь приводит к легированию ксерогеля и изменению его свойств. Например, ксерогели, легированные лантаноидами (эрбий, тербий, европий), и сформированные в мезопористых матрицах, обладают яркой фотолюминесценцией [4]. Ранее были разработаны пленочные преобразователи излучения на основе ксерогелей, синтезированных в порах пористого анодного оксида алюминия на подложках из кремния [5, 6]. Исследования также показали, что легированные тербием и европием ксерогели, а также алюмоиттриевые композиты, обладают яркой фото-, катодо- и радиолуминесценцией лантаноидов [7, 8]. Усиление люминесценции тербия и эрбия достигается благодаря многократному рассеянию и оптической анизотропии структур ксерогел /ПАОА. [9]

На сегодняшний день ионы эрбия Er^{3+} представляют интерес как легирующие добавки в различные ксерогели и композиты. Это связано с переходом $4\text{I}13/2 \rightarrow 4\text{I}15/2$ в 4f-оболочке и соответствующей длине волны в области 1,5 мкм, которая находится в минимуме поглощения в оптоволоконных системах на основе кварца. Инфракрасная люминесценция в области 1,5 мкм возникает из-за переходов в 4f-оболочке, которая экранирована внешними заполненными оболочками, поэтому взаимодействие иона эрбия с окружающей матрицей ослаблено, и длина волны люминесценции практически не зависит от материала полупроводника-носителя. Поэтому полупроводниковые лазерные диоды и оптические усилители, работающие на переходе $4\text{I}13/2 \rightarrow 4\text{I}15/2$ ионов Er^{3+} , менее чувствительны к температурным изменениям по сравнению с приборами, использующими межзонную рекомбинацию [10]. Пленки, легированные эрбием и другими лантаноидами, также представляют перспективные материалы, которые могут служить буферными слоями между кремнием и нитридом галлия при формировании структур на основе нитрида галлия на подложках из кремния.

1.3 Твердотельная реакция

Реакция в твердом состоянии представляет собой метод синтеза кристаллических материалов, в том числе гранатов, путем нагревания и смешивания соответствующих порошков оксидов или карбонатов желаемых элементов при высоких температурах. Метод включает серию химических реакций между исходными материалами для получения желаемого продукта. Процесс обычно включает несколько стадий, в том числе смешивание порошков, прессование смеси в гранулы или прессовки и нагревание гранул до высокой температуры (1000-1500°C) в печи в течение нескольких часов, чтобы ускорить реакцию и ускорить процесс образования гранатовой фазы. Твердотельная реакция является популярным методом синтеза гранатов, потому что она относительно проста, экономична и может производить большое количество материала. Однако метод имеет некоторые ограничения, в том числе необходимость высоких температур и длительное время реакции, что может привести к образованию примесей и нежелательных фаз. Метод также требует точного стехиометрического соотношения исходных материалов для обеспечения образования желаемого продукта. В целом, метод твердотельной реакции широко используется для синтеза гранатов и других сложных материалов и продолжает оставаться важным инструментом для материаловедов и инженеров.

1.4 Флюсовый метод

Флюсовый метод представляет собой метод синтеза кристаллических материалов, в том числе гранатов, при более низких температурах (800-1000°C) по сравнению с другими методами, такими как твердотельная реакция. Метод включает использование флюсового материала, который действует как растворитель, способствующий росту монокристаллов желаемого материала. В случае гранатов порошки-предшественники смешивают с флюсовым материалом, таким как оксид бора, который плавится при более низкой температуре, чем оксиды, образующие гранат. Смесь нагревают в печи, флюс плавит и растворяет порошки-предшественники, способствуя образованию более крупных моно-кристаллов граната. Метод флюса имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, в том числе возможность получения монокристаллов высокой чистоты и качества с четко определенной морфологией. Кроме того, это относительно простой и экономичный метод, с помощью которого можно производить большое количество материала. Однако метод имеет некоторые ограничения, в том числе возможность включения примесей из флюсового материала, что может повлиять на свойства получаемых кристаллов. В целом, флюсовый метод является важным методом синтеза гранатов и других сложных материалов, особенно для приложений, требующих высококачественных монокристаллов с определенной морфологией и свойствами.

1.5 Метод Чохральского

Метод Чохральского в настоящее время является наиболее развитым методом выращивания объемных монокристаллов. Высокий технический уровень и степень автоматизации процесса делают этот метод предпочтительным для выращивания и получения высококачественных объемных монокристаллов, таких как кремний, различные оксиды, фториды и многоэлементные соединения.

Метод Чохральского — это метод выращивания монокристаллов гранатов и других материалов, особенно тех, которые имеют высокие температуры плавления и которые трудно вырастить другими методами. Метод включает медленное вытягивание затравочного кристалла из расплава соответствующего состава и предоставление ему возможности вырасти в более крупный монокристалл. Процесс начинается с приготовления высокочистого расплава нужного состава в тигле из подходящего

материала, такого как платина или графит. Затем затравочный кристалл осторожно опускают в расплав и дают возможность вступить в контакт с поверхностью. Тигель и затравочный кристалл вращаются и вытягиваются вверх с контролируемой скоростью, позволяя кристаллу расти из расплава. Метод Чохральского требует точного контроля температуры, скорости роста кристалла и других параметров, чтобы обеспечить формирование монокристалла с заданными свойствами. Полученный кристалл обычно имеет цилиндрическую форму, гладкую поверхность и высокую степень кристаллического совершенства. Метод Чохральского широко используется для производства высококачественных монокристаллов гранатов и других материалов для использования в различных приложениях, включая оптику, электронику и эксперименты при высоких давлениях. Это относительно медленный и дорогой процесс по сравнению с другими методами выращивания кристаллов, но он обеспечивает высокую степень контроля над качеством и свойствами кристаллов.

1.6 Метод зонной плавки

Метод зонной плавки - это метод выращивания монокристаллов гранатов и других материалов, особенно тех, которые имеют высокие температуры плавления и которые трудно вырастить другими методами. Этот метод включает расплавление порошка прекурсора с использованием высокоэнергетического источника тепла, такого как лазер или электронный луч, а затем медленно перемещают зону плавления по материалу прекурсора для создания монокристалла граната. Процесс начинается с цилиндрического стержня или поликристаллического слитка исходного материала. Стержень помещают в печь и нагревают до высокой температуры, обычно выше точки плавления материала. Затем высокоэнергетический источник тепла фокусируется на небольшом участке стержня, расплавляя небольшой объем материала. По мере движения источника тепла вдоль стержня расплавленная зона затвердевает, образуя монокристалл граната. Кристалл растет по мере движения расплавленной зоны вдоль стержня, и этот процесс можно повторять несколько раз для создания более длинных высококачественных монокристаллов. Метод зонной плавки предлагает несколько преимуществ по сравнению с другими методами выращивания кристаллов, в том числе возможность производить большие высококачественные монокристаллы с определенной морфологией и свойствами. Этот метод также является относительно быстрым и позволяет получать высококачественные кристаллы за несколько часов, по сравнению с днями или неделями, необходимыми для других методов. Метод зонной плавки широко используется для получения высококачественных монокристаллов гранатов и других материалов

для использования в различных приложениях, включая оптику, электронику и эксперименты при высоких давлениях. Это относительно дорогой процесс по сравнению с другими методами выращивания кристаллов, но он обеспечивает высокую степень контроля над качеством и свойствами кристаллов. [2]

Глава 2

Стоксова и антистоксова люминесценция лантаноидов

2.1 Определение люминесценции

Физическое явление люминесценции широко известно благодаря его многочисленным и важным техническим применениям. Примеры люминесценции включают свечение экранов телевизоров, радиолокаторов, осциллографов, электронных микроскопов, рентгеновских экранов и люминесцентных ламп. Люминесценция представляет собой неравновесное излучение, которое превышает тепловое излучение тела и продолжается в течение длительного времени, превышающего период световых колебаний. Первая часть определения указывает, что люминесценция отличается от теплового равновесного излучения и применима только к неравновесным атомам или молекулам. Вторая часть определения отделяет люминесценцию от других форм светорассеяния, светоотражения, нелинейной оптики, тормозного излучения и излучения Черенкова-Вавилова, путем подчеркивания ее продолжительности. В отличие от различных видов рассеяния света, люминесценция включает промежуточные процессы между поглощением и излучением, которые имеют длительность, превышающую период световой волны. В результате излучение при люминесценции становится некогерентным, теряется корреляция фаз колебаний поглощенного и излученного света. [3]

2.2 Стоксова люминесценция лантаноидов

Стоксова люминесценция лантаноидов - это процесс эмиссии света, который возникает в результате переходов электронов из более высоко расположенных энергетических уровней в нижеположенные уровни веществ, принадлежащих к группе элементов, известных как лантаноиды. В этом процессе, вещество поглощает энергию, обычно в виде света или других электромагнитных волн, и затем испускает эту энергию в форме света с большей длиной волны (меньшей энергии) по сравнению с поглощенным излучением. Этот эффект, названный в честь исследователя Джорджа Габриэля Стокса, является результатом неупругих столкновений между электронами внутри атомов или ионов лантаноидов и рассеяния энергии в процессе возврата электронов к нижеположенным

энергетическим состояниям. Стоксова люминесценция лантаноидов имеет широкий спектр применений, включая оптические иллюстраторы, маркеры и детекторы в области аналитической и медицинской диагностики, а также в оптических устройствах, таких как светодиоды, лазеры и фосфоры для конверсии света.

На рисунке 2.2 показаны спектры стоксовой люминесценции порошков алюмоиттриевого граната при комнатной температуре. Во всех образцах наблюдается полоса люминесценции с максимумом при 1,53 мкм, которая связана с электронными переходами от первого возбужденного состояния ионов эрбия ($4I_{13/2}$) к основному состоянию ($4I_{15/2}$). Эти переходы характеризуются значительным штарковским расщеплением, вызванным кристаллическим полем алюмоиттриевого граната. Кроме того, в диапазоне 950–1050 нм также наблюдается менее интенсивная полоса люминесценции, связанная с переходом от состояния $4I_{11/2}$ к состоянию $4I_{15/2}$. Эти характеристики присутствуют у всех исследованных порошков. Однако порошок, легированный эрбием и иттрием в соотношении (Er:Y = 1:1), демонстрирует максимальную интенсивность стоксовой люминесценции для обеих полос. [1]

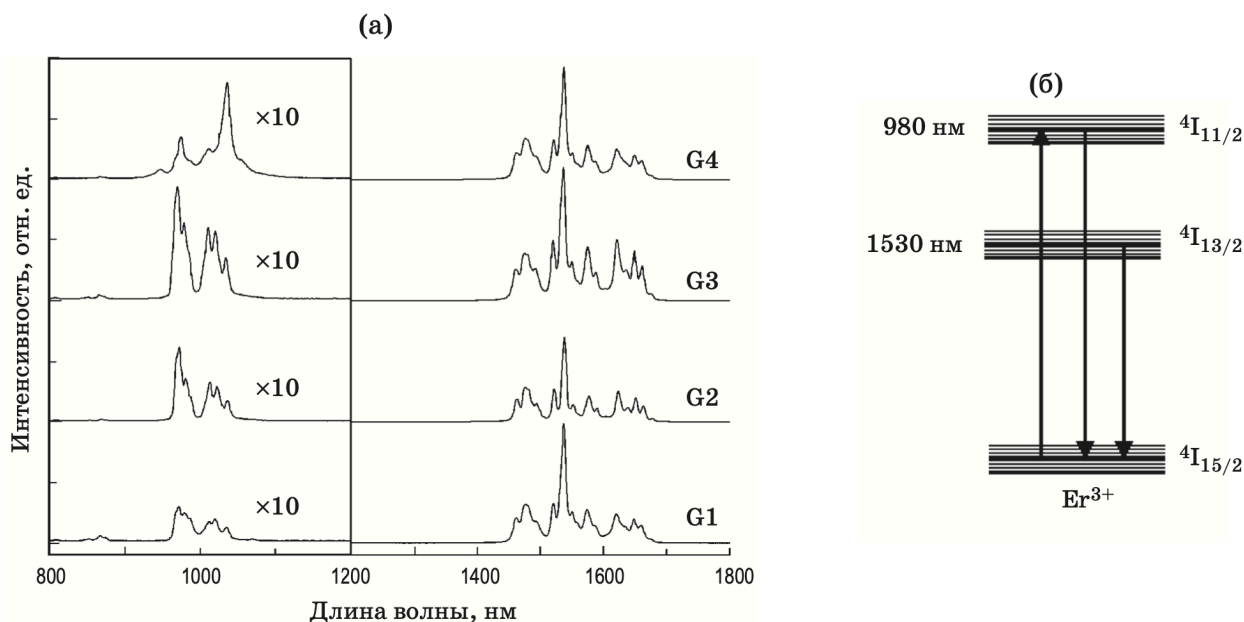


Рисунок 2.2. – Спектры стоксовой люминесценции порошков алюмоиттриевого граната, легированного эрбием, длина волны возбуждения — 532 нм (а), и схема электронных переходов иона Er^{3+} (б). [1]

2.3 Антистоксова люминесценция(ап-конверсия) лантаноидов

Литература

1. Л. С. Хорошко, М. В. Руденко, К. С. Сукалин, А. В. Мудрый, Ю. В. Радюш, Н. В. Гапоненко. Люминесценция эрбия в порошках (Y, Er, Yb)3Al5O12. Оптический журнал. – 2019. – Т. 86, № 2. – С. 74 – 78. – DOI: 10.17586/1023-5086-2019-86-02-74-78.
2. John Wiley & Sons. Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques. - 2010. - ISBN: 978-0-470-71244-3
3. Пустоваров В. А. Люминесценция и и релаксационные процессы в диэлектриках. 2015.
4. Гапоненко, Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Н.В. Гапоненко. Беларуская навука.: Мн. – 2003. – 136 с.
5. Матричный преобразователь ионизирующего излучения (варианты): патент РФ на полезную модель № 115506. И.А. Николаенко, С.В. Звонарев, В.А. Пустоваров, М.В. Руденко, В.С. Кортов, Н.В. Гапоненко, заявитель – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявл.01.12.2011; опубл. 27.04.2012.
6. Преобразователь ионизирующего излучения: патент РФ на полезную модель 149869. В.С. Кортов, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко., заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина", заявка № 2014135433/28 ; заявл. 29.08.14 ; опубл. 20.01.2015. Офиц. бюлл. Федеральной службы по интеллектуальной собственности (РОСПАТЕНТ) / ФИПС Москва, №2 (2015). – 149869
7. Gaponenko, N.V. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence. N.V. Gaponenko, V.S. Kortov, M.V. Rudenko, V.A. Pustovarov, S.V. Zvonarev, A.I. Slesarev, I.S. Molchan, G.E. Thompson, L.S. Khoroshko, S.Ya. Prislipskii. Journal of applied physics.—2012. – N 111. – P. 103101-1–103101-6.
8. Lutich, A.A. Anisotropic Light Scattering in Nanoporous Materials: A Photon Density of States Effect. A.A. Lutich, S.V. Gaponenko, N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, V.A. Sokol, V. Parkhutik. *Nano Letters*. – 2004. – N 4 (9). – P. 1755–1758

9. Gaponenko, N.V. Erbium and terbium photoluminescence in silica sol-gel films on porous alumina. N.V. Gaponenko, V.M. Parkun, O.S. Katernoga, V.E. Borisenko, A.V. Mudryi, E.A. Stepanova, A.I. Rat'ko, M. Cavanagh, B. O'Kelly, J.F. McGilp. Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297, N 1–2. – P. 202–206.
10. Бабунц, Р.А. Свойства люминесценции эрбия в объемных кристаллах карбида кремния / Р.А. Бабунц, В.А. Ветров, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, П.Г. Баранов // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 5. – С. 809–815