

# ДОКЛАД

## Введение

Сегодня я хотел бы представить вам результаты исследования, посвященного эффекту антистоксовой люминесценции эрбия в алюмоиттриевых гранатах и его потенциальном применении в создании ап-конверсионных слоев на кремниевых солнечных элементах.

В современном мире энергетики поиск и разработка новых технологий, способных эффективно преобразовывать солнечный свет в электрическую энергию, становятся все более актуальными. Кремниевые солнечные элементы являются основой солнечных панелей, однако их эффективность ограничена способностью преобразовывать только определенную часть спектра солнечного излучения.

Одним из перспективных подходов для улучшения эффективности солнечных элементов является использование ап-конверсии - процесса преобразования фотонов одного энергетического уровня в фотоны другого, более высокого энергетического уровня. В этом процессе особую роль играют материалы с антистоксовой люминесценцией, способные поглощать низкоэнергетические фотоны и излучать фотоны более высокой энергии.

В рамках нашего исследования мы сосредоточились на эрбии в алюмоиттриевых гранатах, так как эрбий является одним из самых эффективных примесей для антистоксовой люминесценции.

## Основные свойства алюмоиттриевых гранатов

Алюмоиттриевые гранаты (YAG,  $Y_3Al_5O_{12}$ ) - это кристаллические материалы, которые обладают рядом важных свойств, делающих их привлекательными для различных применений. Ниже перечислены основные свойства алюмоиттриевых гранатов:

- **Высокая термическая и химическая стабильность:** Алюмоиттриевые гранаты обладают высокой термической стабильностью, что позволяет им противостоять высоким температурам и экстремальным условиям окружающей среды. Они также химически инертны и устойчивы к агрессивным химическим средам.
- **Прозрачность в широком диапазоне спектра:** Алюмоиттриевые гранаты обладают высокой прозрачностью в видимом и ближнем инфракрасном

диапазонах спектра. Это делает их применимыми в оптических системах, лазерах и светодиодах.

- **Высокая твердость и механическая прочность:** Алюмоиттриевые гранаты обладают высокой твердостью и механической прочностью, что делает их устойчивыми к царапинам и износу. Это важно для применений, требующих долговечности и стойкости к механическим воздействиям.
- **Низкий коэффициент теплового расширения:** Алюмоиттриевые гранаты имеют сходные коэффициенты теплового расширения с некоторыми материалами, такими как кремний. Это позволяет использовать их в сочетании с другими материалами без значительных напряжений при изменении температуры.

Когда алюмоиттриевые гранаты легируются эрбием (Er) или иттербием (Yb), возникает ряд дополнительных свойств и возможностей:

- **Антистоксовая люминесценция:** Легирование алюмоиттриевых гранатов эрбием или иттербием позволяет создать материалы, обладающие антистоксовой люминесценцией. Это означает, что они способны поглощать низкоэнергетические фотоны и излучать фотоны более высокой энергии. Это свойство может быть использовано для создания ап-конверсионных слоев и повышения эффективности солнечных элементов.
- **Лазерные материалы:** Эрбий и иттербий являются популярными легирующими элементами для создания лазерных материалов на основе алюмоиттриевых гранатов. Эти материалы обладают широкими спектральными характеристиками и могут быть использованы для генерации лазерного излучения в различных диапазонах длин волн.
- **Усиление оптического сигнала:** Эрбий и иттербий также могут быть использованы для усиления оптического сигнала в оптических волокнах и усилителях, таких как эрбиевые волоконные усилители (Erbium-doped Fiber Amplifiers, EDFA) и иттербиевые волоконные усилители (Ytterbium-doped Fiber Amplifiers, YDFA).

Легирование алюмоиттриевых гранатов эрбием или иттербием расширяет спектр их применений и открывает новые возможности для оптических и лазерных технологий.

## **Методы получения**

### **Золь-гель метод:**

Золь-гель метод является химическим методом синтеза материалов, основанным на образовании солей или оксидных гелей из органических или неорганических прекурсоров. Этот метод позволяет получить материалы с высокой чистотой и контролируемой морфологией, благодаря тому, что реакции происходят в растворах или гелях при низких температурах. Золь-гель метод широко используется в области синтеза наноматериалов, оптики, керамики и других технологий.

### **Метод Чохральского:**

Метод Чохральского, также известный как метод однокристаллического роста, применяется для получения однокристаллических материалов, особенно полупроводниковых и оптических материалов. В этом методе кристалл растет из расплавленного материала или из раствора. Процесс основан на постепенном погружении монокристаллического затравочного стержня в расплавленный материал или раствор, при этом происходит кристаллизация материала на затравочной поверхности. Метод Чохральского широко используется в производстве полупроводниковых устройств, таких как солнечные элементы, лазеры и полупроводниковые диоды.

### **Флюсовый метод:**

Флюсовый метод является методом роста кристаллов, основанным на использовании флюса - вещества, способного растворять и управлять процессом роста кристаллов. В этом методе кристалл растет путем охлаждения расплава флюса с добавленными растворенными компонентами. Флюсовый метод позволяет получить кристаллы с высокой чистотой и крупнозернистой структурой. Он широко используется в области оптики, полупроводниковой технологии и материаловедении.

### **Твердотельный метод:**

Твердотельный метод синтеза материалов включает нагрев и обработку твердых веществ, чтобы привести их к реакции или изменить их структуру. В этом методе начальные вещества могут быть взяты в виде порошков, кристаллических пластин или других форм. Путем нагрева, сжатия или других процессов происходит реакция между твердыми материалами, что приводит к получению новых соединений или изменению свойств материала.

### **Метод зонной плавки:**

Метод зонной плавки используется для получения кристаллов высокой чистоты и однородности. В этом методе кристаллический материал плавится в узкой зоне, а затем контролируемо охлаждается, чтобы обеспечить рост кристалла. Этот метод позволяет избегать примесей и дефектов в структуре кристалла, что делает его особенно полезным в производстве полупроводниковых и оптических материалов.

Каждый из этих методов имеет свои особенности и применяется в зависимости от требуемых свойств и целей синтеза материалов.

## **Эффект люминесценции**

Эффект люминесценции - это явление испускания света материалом, вызванное его возбуждением. При возбуждении атомы или молекулы поглощают энергию в форме света, тепла или электрического тока. Затем, при переходе из возбужденного состояния в основное состояние, энергия освобождается в виде света.

Свет, испускаемый при люминесценции, может иметь различные длины волн и цвета, в зависимости от характеристик возбуждающей энергии и свойств материала. Существуют разные типы люминесценции, включая флуоресценцию, фосфоресценцию и хемилюминесценцию.

- **Флуоресценция:** В флуоресценции материал поглощает энергию в ультрафиолетовой или видимой области спектра и немедленно испускает энергию в виде света с длиной волны, большей по сравнению с длиной волны возбуждающего излучения. Флуоресцентные вещества, такие как флуоресцентные красители или некоторые полупроводники, являются примерами материалов, проявляющих флуоресценцию.
- **Фосфоресценция:** В фосфоресценции материал поглощает энергию и запоминает ее на некоторое время, а затем испускает энергию в виде света в течение более продолжительного времени после окончания возбуждающего воздействия. Фосфоресцентные вещества, такие как некоторые минералы, красители или люминофоры, обычно имеют долгое время релаксации и продолжительное послесвечение.
- **Хемилюминесценция:** Хемилюминесценция - это процесс испускания света, который возникает в результате химической реакции, в которой энергия освобождается в виде света. Примером хемилюминесценции является свечение светлячков или химических реакций, таких как окисление люминола.

Эффект люминесценции широко используется в различных областях, таких как оптика, светотехника, маркировка, биология и многие другие, и играет важную роль в разработке технологий и материалов, основанных на свете.

## **Антистоксовая люминесценция**

Антистоксовая люминесценция - это особый тип люминесценции, при котором материал испускает свет с большей энергией (короткой длины волны) по сравнению с энергией поглощаемого возбуждающего излучения (длинной волной). В отличие от обычной люминесценции, где свет испускается на более длинной длине волны, антистоксовая люминесценция представляет собой необычное явление, которое требует особых условий и специфических материалов.

Антистоксовая люминесценция основана на неупругих процессах рассеяния света, таких как возбуждение фононами (квантами колебаний решетки) или переходы между энергетическими уровнями с поглощением и перераспределением энергии. В результате, материал испускает свет с более высокой энергией, чем была поглощенная энергия, что приводит к смещению спектра излучения в сторону более коротких длин волн.

Антистоксовая люминесценция находит применение в различных областях, включая оптику, фотонику, медицину и биологию. Некоторые ее применения включают использование в оптических датчиках, лазерных системах, медицинских диагностических инструментах и фотодетекторах. Также антистоксовая люминесценция может быть использована в области оптического холодильника, где возможно охлаждение материала при поглощении низкоэнергетического излучения и испускании высокоэнергетического света.

Этот эффект является интересным и активно исследуется с целью разработки новых материалов и технологий с использованием антистоксовой люминесценции.

## **Визуализация экспериментальных данных**

Для удобства дальнейших пояснений введем условное обозначение для синтезированных порошков: порошок, полученный из золя состава  $Y_2ErAl_5O_{12}$  обозначим G1, а  $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$  – G2 соответственно (таблица 3.2).

На рисунке 3.2.2 представлены спектры антистоксовой люминесценции порошков. Для образца, содержащего только эрбий, наблюдается полосы люминесценции, вызванные переходами  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ,  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , с наиболее интенсивной полосой в области 650–680 нм. При солегировании эрбия и иттербия интенсивность полосы люминесценции в области 780–860 нм минимальна. [1]

Возбуждение на длине волны 980 нм приводит к заселенности метастабильного уровня эрбия  $^4I_{11/2}$  (см. рис. 3.2.3). Наличие полосы в области 800 нм ( $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) можно объяснить кооперативной ап-конверсией эрбия из первого возбужденного состояния  $^4I_{13/2}$  [15], при которой заселяется метастабильный уровень  $^4I_{11/2}$ . Сравнительно слабые полосы в области 490–560 нм обусловлены переходами с уровней  $^2H_{11/2}$  и  $^4S_{3/2}$ , заселенность которых вызвана кооперативной ап-конверсией эрбия из второго возбужденного состояния  $^4I_{11/2}$ . [1]

Наибольшая активность антистоксовой люминесценции наблюдается в образце G2 с наименьшей концентрацией эрбия (см. рисунок 3.2.2), где максимум порошка G2 в 3 раза превышает максимум порошка G1. Наиболее яркая фотолюминесценция наблюдается при переходах с уровня  $^4F_{9/2}$ , где население этого уровня определяется переходами с более высоких уровней эрбия.

Иттербий, имеющий только один возбужденный уровень, увеличивает чувствительность эрбия за счет усиленного поглощения. В матрицах, содержащих эрбий и иттербий, при поглощении излучения с длиной волны 980 нм иттербий передает энергию от своего возбужденного уровня на второй возбужденный уровень иона эрбия  $^4I_{11/2}$ . Затем эрбий без излучения переходит на первый возбужденный уровень  $^4I_{13/2}$ . Таким образом, иттербий может играть роль сенсibilизатора, повышая конверсию эрбия при длине волны возбуждения 980 нм. Он взаимодействует как с ионами эрбия, находящимися в первом возбужденном состоянии  $^4I_{13/2}$ , так и во втором возбужденном состоянии  $^4I_{11/2}$ . Возможно, поглощение фононов ионами эрбия в состоянии  $^4I_{11/2}$  может привести к их переходу на более высокий уровень  $^4I_{9/2}$  [16]. Однако, слабый фотолюминесцентный сигнал на длине волны 800 нм для образца с иттербием указывает на маловероятность этого процесса.

При солегировании иттербия поглощение и испускание фотонов происходят в разных центрах, что создает дополнительные каналы передачи энергии между эрбием и иттербием [17, 18]. Сильное штарковское расщепление, наблюдаемое в гранатах [18, 19], способствует передаче энергии между лантаноидами.

После многостадийной термообработки порошки были проанализированы с помощью спектров ап-конверсионной люминесценции, где длина волны возбуждения составляла 980 нм.

В результате анализа спектров была обнаружена зависимость максимальной интенсивности от количества эрбия и иттербия в составе

порошков. Порошок G2 (с составом  $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ ) проявил интенсивность, превышающую интенсивность порошка G1 (с составом  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$ ) в 3 раза.

Из этого можно сделать вывод, что уменьшение содержания эрбия в составе порошка приводит к увеличению интенсивности ап-конверсионной люминесценции. Таким образом, чем меньше концентрация эрбия, тем выше интенсивность.

Этот результат может быть объяснен эффективным переносом энергии возбуждения от эрбия к иттербию, который играет роль акцептора энергии. При уменьшении количества эрбия, большая часть энергии возбуждения передается иттербию, что приводит к более эффективной ап-конверсии и, следовательно, более высокой интенсивности люминесценции.

Эти результаты имеют практическое значение для разработки и оптимизации материалов на основе алюмоиттриевого граната с целью улучшения их оптических свойств, например, для применения в лазерной технологии, светоизлучающих диодах и других устройствах, требующих люминесценции высокой интенсивности.