

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  |
| 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАРНЕТ-СИСТЕМ.....   | 5  |
| 1.1 Золь-гель технология.....  | 5  |
| 1.2 Золь-гель синтез в оптической технологии.....  | 6  |
| 1.3 Твердотельный метод.....   | 8  |
| 1.4 Флюсовый метод.....  | 8  |
| 1.5 Метод Чохральского.....  | 9  |
| 1.6 Метод зонной плавки.....   | 10 |
| 2. СТОКСОВА И АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ<br>ЛАНТАНОИДОВ.....                                       | 12 |
| 2.1 Определение лантаноидов.....   | 12 |
| 2.2 Определение люминесценции.....   | 13 |
| 2.3 Антистоксова люминесценция лантаноидов .....   | 14 |
| 3. СИНТЕЗ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ<br>ЭРБИЕМ И СОЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ..... | 16 |
| 3.1 Синтез исследуемых образцов.....   | 16 |
| 3.2 Обработка результатов эксперимента.....  | 17 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....  | 22 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....  | 24 |

## 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

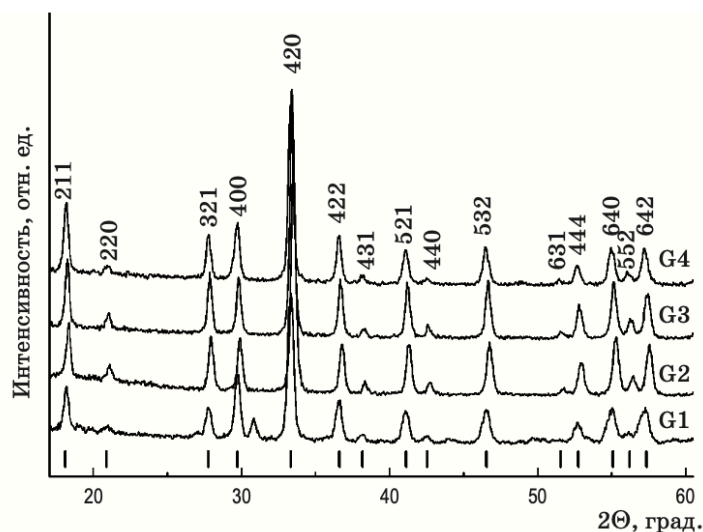
промышленности производства солнечных элементов. Эффективные ап-конверсионные слои, основанные на алюмоиттриевых гранатах с эрбием, могут повысить общую эффективность солнечных элементов, увеличивая их способность поглощать и использовать инфракрасное излучение.

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.

# 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.



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

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.

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, их дифракционные спектры представлены на рисунке 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 [2]. Ранее были разработаны пленочные преобразователи излучения на основе ксерогелей, синтезированных в порах пористого анодного оксида алюминия на подложках из кремния [3, 4]. Исследования также показали, что легированные тербием и европием ксерогели, а также алюмоиттриевые композиты, обладают яркой фото-, катодо- и радиолуминесценцией лантаноидов [5, 6]. Усиление люминесценции тербия и эрбия достигается благодаря многократному рассеянию и оптической анизотропии структур ксерогел /ПАОА [7].

На сегодняшний день ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$  представляют интерес как легирующие добавки в различные ксерогели и композиты. Это связано с переходом  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  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  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , менее чувствительны к температурным изменениям по сравнению с приборами, использующими межзонную рекомбинацию [8]. 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. образование 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, такие как, 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 моно-кристаллов 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 сплава нужного состава в тигле из подходящего материала, такого как платина или графит. Затем затравочный кристалл осторожно опускают в сплав и дают возможность вступить в контакт с поверхностью. Тигель и затравочный кристалл вращаются и вытягиваются вверх с контролируемой скоростью, позволяя кристаллу расти из сплава. 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 пре-

курсора 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 выращивания кристаллов, но он обеспечивает высокую степень контроля над качеством и свойствами кристаллов [9].

## 2. СТОКСОВА И АНТИСТОКСОВА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЛАНТАНОИДОВ

### 2.1 Определение лантаноидов

Группа элементов, известных как редкоземельные элементы (РЗЭ), включает лантан (La), 14 элементов, следующих за лантаном, которые называются лантаноидами, а также скандий (Sc) и иттрий (Y). Характерной особенностью этой группы элементов является постепенное заполнение электронной оболочки  $4f$ , которая окружена внешними оболочками  $5s$ ,  $5p$  и  $6s$ . Общая электронная конфигурация лантаноидов может быть записана следующим образом [10]:

$$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10}](4f^n)[5s^2 5p^6](5d^x)(6s^2), \quad (1)$$

где  $x = 1$  для La ( $n = 0$ ), Gd ( $n = 7$ ) и Lu ( $n = 14$ ), и  $x = 0$  для элементов от Ce ( $n = 1$ ) до Yb ( $n = 13$ ) [11].

Электроны, находящиеся на оболочке  $4f$ ,  $6s^2 5d^1$  или  $6s^2 4f$ , являются валентными. При удалении электронов с оболочки  $6s^2$ , образуется ион с зарядовым состоянием  $+2$ , а при удалении электронов с оболочками  $6s^2 5d^1$  или  $6s^2 4f$ , образуются ионы с зарядовым состоянием  $+3$ . Основные люминесцентные свойства трехвалентных ионов лантаноидов обусловлены переходами внутриконфигурационных состояний  $4f^n$  и межконфигурационных состояний между  $4f^n$  и  $5d$ . Полностью заполненные оболочки  $5s^2 5p^6$  экранируют электроны, находящиеся на уровнях оболочки  $4f^n$ , от воздействия внешней оболочки и кристаллического поля. Влияние внешней оболочки объясняется экранирующей функцией и малым радиусом волновых функций электронов оболочки  $4f$ . В ряду редкоземельных элементов уменьшается экранирующий эффект внешних оболочек с увеличением атомного номера,

а также с ростом атомного номера происходит сжатие всех электронных оболочек, понижение их энергий и уменьшение их радиального распространения, что приводит к уменьшению радиуса атомов и ионов [10, 12, 13].

## **2.2 Определение люминесценции**

До 1960-х годов все антистоксовы излучения, о существовании которых было известно, включали энергии излучения, превышающие энергии возбуждения всего на несколько кТл. Они были связаны с тепловым заселением энергетических состояний выше состояний возбуждения с таким количеством энергии. Это был хорошо известный случай антистоксовой эмиссии для так называемых тепловых полос или эффекта комбинационного рассеяния для известных антистоксовых боковых полос. Термолюминесценция, где ловушки опустошаются при энергиях возбуждения порядка кТ, также представляла собой собственное поле антистоксовой эмиссии. Сверхвозбуждение, то есть поднятие уже возбужденного электрона на еще более высокий уровень за счет поглощения в возбужденном состоянии (ESA), также было известно, но с очень слабым излучением. Эти типы хорошо известных антистоксовых процессов рассматривались в классических учебниках по люминесценции.

Все флуоресцентные излучатели света обычно следуют хорошо известному принципу закона Стокса, который просто гласит, что энергия выходного фотона слабее, чем энергия входного фотона. Это в некотором смысле косвенное утверждение о том, что эффективность не может быть больше 1. Этот принцип справедлив, конечно, только при рассмотрении одной возбужденной ионной системы.

## 2.3 Антистоксова люминесценция лантаноидов

В этой главе мы обсудим антистоксову эмиссию или ап-конверсионные процессы, для которых установлено, что эмиссия превышает энергию возбуждения, что нарушает закон Стокса в его основной формулировке. Будет показано, что связанные ионы лантанидов и уранидов  $f$  и ионы переходных металлов  $d$ , при внедрении в твердые тела, могут довольно легко отклоняться от вышеописанного принципа, вызывая ап-конверсионное излучение антистоксового типа при плотности возбуждения от умеренной до сильной. Было признано, что ряд различных механизмов участвует в повышающей конверсии, либо по отдельности, либо в комбинации [14].

При увеличении концентрации активных ионов, задолго до появления новых линий из-за парных взаимодействий или изменения вероятностей радиационных переходов, наблюдается миграция энергии между различными центрами. Сейчас мы рассмотрим этот процесс, предполагая, что многофононные распады и радиационные переходы являются одноцентровыми процессами [14].

Поскольку предполагается, что свойства отдельных ионов  $f$  и  $d$  известны, мы теперь обращаемся к многоионным процессам, таким как перенос энергии. Перенос энергии происходит в системе, где поглощение и излучение не происходят в одном и том же центре. Этот процесс может происходить без переноса заряда. Таким образом, можно выделить излучательный и безизлучательный, резонансный и фононный перенос энергии. Теоретические подходы начинаются с микроскопической точки зрения, чтобы получить макроскопический результат, усредненный по всем центрам в образце. Однако сам по себе перенос энергии между двумя ионами не может повысить эффективность; он может только предоставить новый диапазон возбуждения с пониженной эффективностью, так как он представляет собой произведение двух процессов с собственной

эффективностью, меньшей или равной 1. Общее повышение эффективности за счет передачи энергии достигается только через пространственное усреднение с помощью макроскопического процесса диффузии [14].

### **3. СИНТЕЗ АЛЮМОИТТРИЕВЫХ ГРАНАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ И СОЛЕГИРОВАННЫХ ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ**

#### **3.1 Синтез исследуемых образцов**

Для создания покрытий алюмоиттриевых композитов использовался метод обработки растворов с использованием центрифугирования, последующей сушки и высокотемпературной обработки.

В данной работе в качестве основных материалов были использованы монокристаллические кремниевые пластины, обработанные для получения покрытий. Покрытия формировались путем центрифугирования с использованием скорости вращения от 2700 до 3000 оборотов в минуту и операции продолжительностью 30 секунд. После этого каждый слой подвергался сушке на воздухе при температуре 200 °С в течение 10 минут. Окончательный отжиг образцов, состоящих из 5 или 10 слоев, проводился на воздухе в муфельной печи при температуре 1000 °С.

Для получения порошка алюмоиттриевого композита использовались золи, приготовленные согласно описанному рецепту. Процесс нагревания золь проходил постепенно в муфельной печи с повышением температуры каждые 30 минут на 100 °С. Наконец, порошок подвергался окончательному прокаливанию при 1000 °С в течение 30 минут. Полученный порошок был белого цвета и слабо агломерирован. При продолжительном нагреве в течение более 60 минут при температуре 200 °С нитратно-цитратные золи превращались в прозрачный гель, который также можно было использовать для дальнейшего формирования порошков.

Для получения порошков также использовались золи, соответствующие легированным эрбием и иттербием алюмоиттриевым



гранатам с определенным соотношением концентрации легирующей примеси  $(Y_{3-(y+x)} + (Er_x + Yb_y)):Al:O = 3:5:12$ . В качестве исходных материалов для золь использовали нитраты алюминия, иттрия, эрбия и иттербия, а растворители включали этанол и дистиллированную воду. Для образования хелатных комплексов в золи добавлялась лимонная кислота. Сначала готовился раствор этанола и лимонной кислоты, в который постепенно растворяли нитраты алюминия и иттрия. Затем нитраты эрбия и иттербия растворялись отдельно в водно-спиртовой смеси. Полученные растворы смешивались и взбалтывались до полного растворения компонентов. Были синтезированы золи с различными составами, такими как  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$ , и  $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ . Для формирования порошков золи подвергались отжигу в муфельной печи с постепенным повышением температуры от 200 до 1000 °C с шагом 200 °C и продолжительностью каждой стадии 2 часа [10].

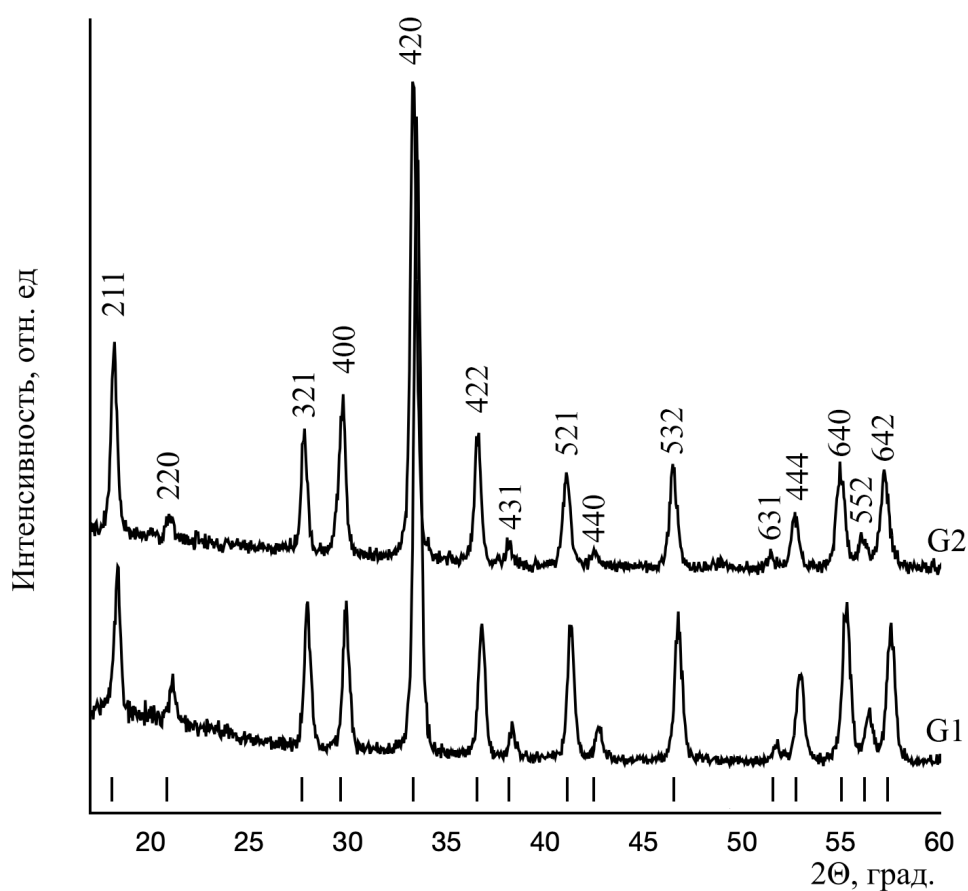
### 3.2 Обработка результатов эксперимента

Для удобства дальнейших пояснений введем условное обозначение для синтезированных порошков: порошок, полученный из золя состава  $Y_2Er_1Al_5O_{12}$  обозначим G1, а  $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$  – G2 соответственно (таблица 1).

**Таблица 1** Стехиометрические и структурные параметры порошков алюмоттриевого граната

| Обозначение | Стехиометрическая формула       | Параметр элементарной ячейки, Å |
|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| G1          | $Y_2Er_1Al_5O_{12}$             | 11,97                           |
| G2          | $Y_2Er_{0,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$ | 12,03                           |

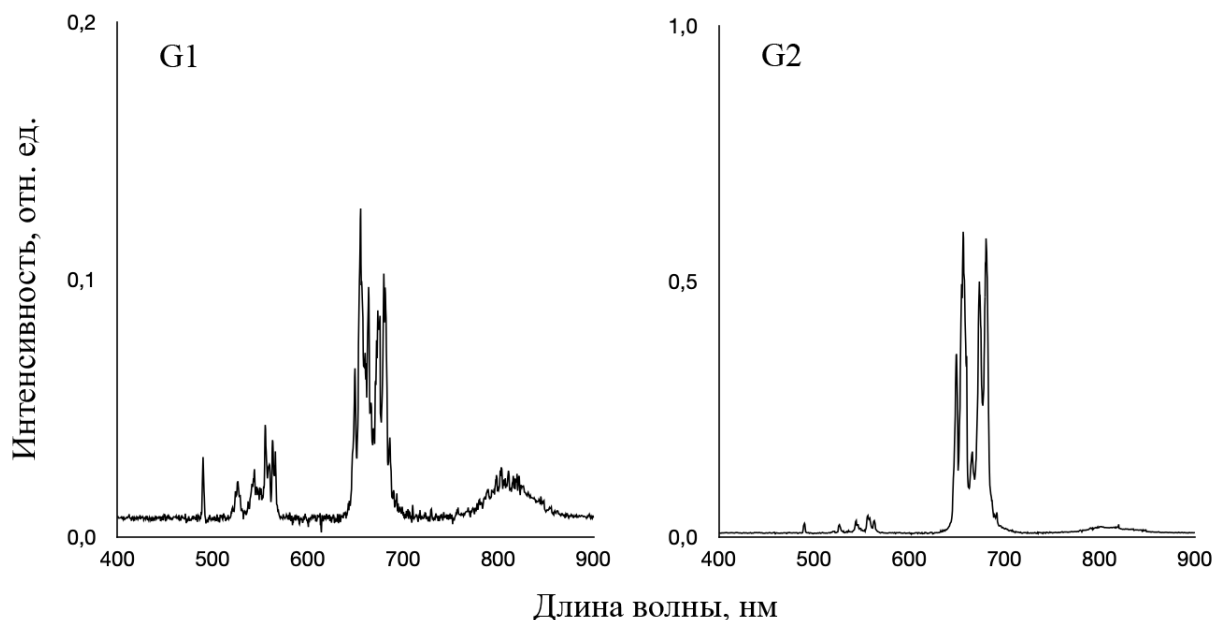
После окончательной термообработки при 1000 °С, проведенный анализ рентгеновских дифракционных спектров (см. рис. 2) порошков граната, показал, что основные линии соответствуют структуре граната с пространственной группой  $Ia\bar{3}d$  (230). В таблице 1 приведены параметры кубической ячейки. На рисунке 2 также показано положение линий чистого алюмоиттриевого граната (карточка PDF 79-1891) с помощью вертикальных штрихов.



**Рисунок 2 Рентгеновские дифракционные спектры порошков алюмо-иттриевого граната с различной концентрацией лантаноидов после окончательной термообработки при 1000 °С.**

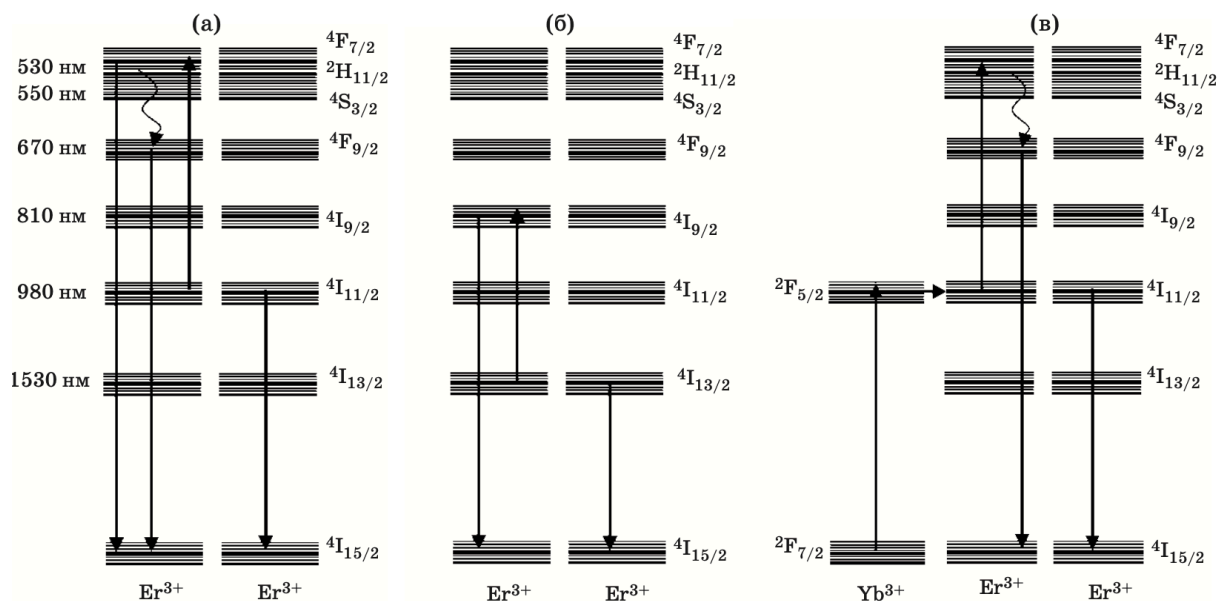
На рисунке 3 представлены спектры антистоксовой люминесценции порошков. Для образца, содержащего только эрбий, наблюдается полосы люминесценции, вызванные переходами  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , с наиболее интенсивной

полосой в области 650–680 нм. При солегировании эрбия и иттербия интенсивность полосы люминесценции в области 780–860 нм минимальна [1].



**Рисунок 3 Спектры ап-конверсионной люминесценции порошков алюмо-иттриевого граната после многостадийной термообработки, длина волны возбуждения — 980 нм.**

Возбуждение на длине волны 980 нм приводит к заселенности метастабильного уровня эрбия  ${}^4I_{11/2}$  (см. рис. 4). 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].



**Рисунок 4** Схема уровней энергии с указанием переходов кооперативной ап-конверсии ионов  $\text{Er}^{3+}$  во втором возбуждённом состоянии (а), первом возбуждённом состоянии (б) и втором возбуждённом состоянии с участием ионов иттербия  $\text{Yb}^{3+}$  (в).

Наибольшая активность антистоксовой люминесценции наблюдается в образце G2 с наименьшей концентрацией эрбия (см. рисунок 3), 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках выполнения курсовой работы были исследованы различные методы получения гарнет-систем, такие как золь-гель и метод Чохральского, а также другие. Золь-гель метод был выбран для дальнейшего исследования и были получены два типа порошков алюмоиттриевого граната. Один из них был легирован эрбием, а другой содержал легировку эрбием и иттербием.

После получения порошков были проведены дифракционные спектры для анализа их структурных характеристик. Анализ этих спектров позволил нам получить информацию о кристаллической структуре порошков, их фазовом составе и примесях.

Дифракционные спектры позволили нам определить параметры решетки алюмоиттриевого граната, такие как период решетки и углы между кристаллическими плоскостями. Кроме того, мы смогли определить наличие характерных пиков, соответствующих определенным кристаллическим плоскостям, что свидетельствует о хорошей кристаллической структуре порошков.

Анализ спектров также позволил нам оценить степень легировки порошков эрбием и иттербием. Мы обнаружили наличие дополнительных пиков, соответствующих легирующим примесям, что свидетельствует о их включении в структуру алюмоиттриевого граната.

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  $\text{Y}_2\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) проявил интенсивность, превышающую интенсивность порошка G1 (с составом  $\text{Y}_2\text{Er}_1\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [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)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Оптический журнал. – 2019. – Т. 86, № 2. – С. 74 – 78. – DOI: 10.17586/1023-5086-2019-86-02-74-78.
- [2]. Гапоненко, Н.В. Пленки, сформированные золь-гель методом на полупроводниках и в мезопористых матрицах. Н.В. Гапоненко. Беларуская навука.: Мн. – 2003. – 136 с.
- [3]. 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. Кортков, 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.
- [4]. Преобразователь ионизирующего излучения: патент РФ на полезную модель 149869. В.С. Кортков, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко., заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский федеральный университет имени первого Президента 12 - 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
- [5]. 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. Prislopskii. Journal of applied physics.—2012. — N 111. — P. 103101-1–103101-6.
- [6]. 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
- [7]. 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.
- [8]. 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
- [9]. John Wiley & Sons. *Crystal Growth Processes Based on Capillarity: Czochralski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques*. - 2010. - ISBN: 978-0-470-71244-3
- [10]. Хорошко Л.С. «Структурные, электронные и люминесцентные свойства легированных лантаноидами алюмоиттриевых композитов, получаемых золь-гель методом». Издатель и полиграфическое исполнение: УП «Бестпринт». Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий No 1/160 от 27.01.2014.
- [11]. Ельяшевич, М. А. Спектры редких земель. М. А. Ельяшевич. - М.: Гос. издат. технико-теор. лит., 1953. - 456 с.
- [12]. Марфунин, А. С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. А. С. Марфунин. - М. : Недра, 1975. - 327 с.
- [13]. Пустоваров, В. А. Спектроскопия редкоземельных ионов : учебн. пос. В. А. Пустоваров. - Екатеринбург : УрФУ, 2016 - 70 стр.

- [14]. Francois Auzel. Upconversion and Anti-Stokes Processes with  $f$  and  $d$  Ions in Solids. Chem. Rev. 2004, 104, 139–173
- [15]. Kik P.G., Polman A. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature  $\text{Al}_2\text{O}_3$  optical wave- guide amplifiers. J. Appl. Phys. 2003. V. 93. No 9. P. 5008–5012.
- [16]. Shalav A., Richards B.S., Green M.A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2007. V. 1. No 9. P. 829–842.
- [17]. Auzel F. Up-conversion and anti-Stokes processes with  $f$  and  $d$  ions in solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. No 1. P. 139–173.
- [18]. Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol–gel technique. J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 1707–1715.
- [19]. Maliarevich G.K., Gaponenko N.V., Mudryi A.V., Stepanova E.A., Drozdov Y.N., Stepikhova M.V. Terbium photolumines- cence in yttrium aluminum garnet xerogels. Semiconductors. 2009. V. 43. No 2. P. 158 – 161.