

09.1

Спектры селективного излучения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ при лазерно-термическом нагреве

© В.М. Марченко¹, С.Ю. Казанцев^{1,2,¶}, В.В. Киселев¹¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия² Московский технический университет связи и информатики, Москва, Россия

¶ E-mail: vmarch@kapella.gpi.ru

Поступило в Редакцию 12 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 12 ноября 2019 г.

Принято к публикации 10 декабря 2019 г.

Экспериментально исследована температурная зависимость спектров термического излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ в видимой и ближней ИК-областях спектра при лазерно-термическом нагреве. Установлено, что термические спектры $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ в температурном интервале $T = 330\text{--}900\text{ K}$ существенно отличаются от спектра излучения черного тела и являются селективными с максимумом при $\lambda \approx 1060\text{ nm}$. Продемонстрирована конверсия тепловой энергии в электрическую за счет фотовольтаического преобразования селективного излучения нагретого монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ кремниевыми фотодиодами приемной линейки спектрометра. Обсуждается возможность применения эффекта в термофотовольтаических электрогенераторах.

Ключевые слова: термофотовольтаические электрогенераторы, солнечная энергетика, селективные эмиттеры излучения, термические спектры излучения кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49108.18108

Более 90% коммерческих фотовольтаических электрогенераторов (ФВЭ), предназначенных для преобразования солнечной энергии в электрическую, составляют ФВЭ, созданные на основе кристаллического кремния [1]. Область спектральной чувствительности кремниевых ФВЭ $\Delta\lambda = 0.4\text{--}1.1\ \mu\text{m}$ [2]. Альтернативными ФВЭ в темноте могут служить термофотовольтаические электрогенераторы (ТФВЭ) для преобразования энергии излучения раскаленных материалов [3–5]. Поэтому поиск селективных эмиттеров (СЭ) термического излучения в области $\Delta\lambda$ представляет научный и практический интерес. В настоящее время активно ведутся исследования физико-химических процессов и технологии создания ТФВЭ, основанных на конверсии тепловой энергии прозрачных оксидов металлов, активированных редкоземельными ионами. Результаты исследований научных и технологических проблем создания СЭ опубликованы в обзорах [6–9]. Излучение СЭ в ближней ИК-области спектра при $T \leq 2000\text{ K}$ используется в ТФВЭ на основе узкозонных полупроводников. Сложные технологии синтеза и экономический фактор ограничивают области практических приложений таких материалов. Поэтому создание эффективных СЭ для кремниевых ТФВЭ является актуальным. Спектры термического излучения редкоземельных оксидов исследовались в работах [10–12] методом лазерного нагрева до температуры плавления. В [13] были обнаружены и исследованы спектры селективного излучения R-линий иона переходного металла Cr^{3+} в рубине $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. В настоящей работе эта методика применена для экспериментального исследования температурной зависимости спектра термического излучения в видимой и

ближней ИК-областях при лазерно-термическом нагреве монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$.

Схема эксперимента показана на рис. 1. Непрерывное излучение электроразрядного CO_2 -лазера на длине волны $\lambda = 10.6\ \mu\text{m}$ (1) с мощностью $P \sim 30\text{ W}$ после модуляции вращающимся диском со щелью (3) нагревало монокристалл $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ (5) с размером ребра 5 mm. Температура кристалла (5) с концентрацией ионов $\text{Ti}^{3+} 1.85 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^{-3}$ в сапфировой матрице измерялась пирометром ПИТОН-102. Люминесценция монокристалла возбуждалась диодным лазером на длине волны $\lambda = 532\text{ nm}$ (2) с мощностью излучения $< 100\text{ mW}$. Спектры термического излучения и люминесценции монокристалла регистрировались спектрометром AvaSpec-2048 (6) с приемной линейкой, содержащей 2048 кремниевых фотодиодов, дифракционной решеткой 300 grooves/mm, областью дисперсии 350–1100 nm, спектральным разрешением 0.04 nm и волоконно-оптическим входом на расстоянии 3–5 cm от кристалла, ориентированным на лазерное пятно под различными углами. Лазерно-термический нагрев монокристалла происходил вследствие поглощения сапфировой матрицей лазерного излучения CO_2 -лазера. Интенсивность излучения в лазерном пятне $I \leq 24\text{ kW/cm}^2$ варьировалась смещением NaCl-линзы (4) вдоль оптической оси. При получении спектров люминесценции кристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ перед входом спектрометра устанавливался оптический фильтр (7), отсекающий излучение накачки с $\lambda = 532\text{ nm}$.

Полоса люминесценции иона Ti^{3+} с максимумом при $\lambda = 745\text{ nm}$ возбуждалась диодным лазером ($\lambda = 532\text{ nm}$) перекрывающимися полосами поглощения

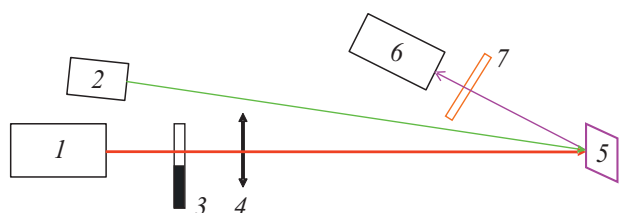


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — непрерывный CO_2 -лазер ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $P = 30 \text{ W}$), 2 — диодный лазер ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $P = 0.1 \text{ W}$), 3 — механический модулятор лазерного луча, 4 — линза из NaCl , 5 — $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$, 6 — спектрометр, 7 — оптический фильтр.

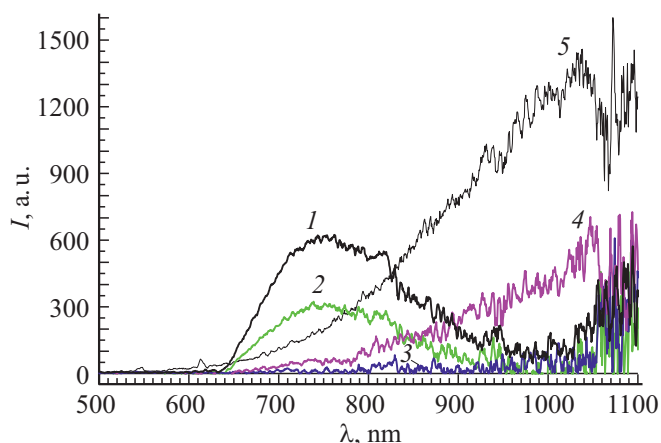


Рис. 2. Зависимость спектров излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ от времени и температуры при одновременном возбуждении люминесценции диодным лазером и нагреве лучом CO_2 -лазера в следующих режимах: 0 с, $T = 298 \text{ K}$ (1); 5 с, $T = 330 \text{ K}$ (2); 15 с, $T = 400 \text{ K}$ (3); 100 с, $T = 750 \text{ K}$ (4); 130 с, $T = 890 \text{ K}$ (5). Время интегрирования 0.1 с.

на электронно-колебательных переходах ${}^2T_2 \leftrightarrow {}^2E$ между основным и возбужденными состояниями ионов Ti^{3+} с пиками при $\lambda \approx 490$ и 560 nm [14,15]. На рис. 2 показана эволюция спектров излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ с изменяющейся со временем температурой при одновременном возбуждении люминесценции диодным лазером и нагреве лучом CO_2 -лазера. При нагреве монокристалла до $T = 330 \text{ K}$ в течение 5 с интенсивность люминесценции уменьшилась в ~ 2 раза вследствие температурного тушения [14,16] и появился сплошной спектр с максимумом в области 1060 nm . При дальнейшем нагреве монокристалла в течение 130 с до $T = 890 \text{ K}$ увеличилась интенсивность спектра в области $630\text{--}1100 \text{ nm}$ с максимумом при $\lambda \approx 1060 \text{ nm}$. Временная зависимость спектров термического излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ с временем интегрирования 1 с при нагреве лучом CO_2 -лазера мощностью $\sim 30 \text{ W}$ показана на рис. 3. В течение 120 с образец нагревался от 298 до 878 К. Максимальная температура образца 900 K была достигнута на 135 с. Все нормированные спектры термического излучения монокри-

сталла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ имели максимум вблизи 1060 nm ($\sim 9400 \text{ cm}^{-1}$). Спектры $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ в области температур $T = 330\text{--}900 \text{ K}$ существенно отличаются от спектра излучения черного тела. Следовательно, спектры термического излучения можно интерпретировать как селективные на электронно-колебательных переходах между электронными состояниями иона Ti^{3+} .

Широкополосные спектры поглощения, люминесценции и селективного излучения ионов Ti^{3+} в кристалле Al_2O_3 объясняются в грубом приближении трехуровневой схемой электронно-колебательных состояний (1–3). Если положить, опираясь на данные [14,15], что энергия оптического возбуждения ионов Ti^{3+} $E_{13} \approx 22\,000 \text{ cm}^{-1}$, а энергия квантов люминесценции $E_{32} \approx 13\,500 \text{ cm}^{-1}$, то энергия безызлучательных переходов $E_{21} \approx 8500 \text{ cm}^{-1}$ находится в пределах ширины полосы селективного излучения $E_{12} \approx 9400 \text{ cm}^{-1}$. При оптическом возбуждении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ в этой области не обнаружены спектры поглощения и излучения. Механизмом возбуждения селективных спектров могут быть многофононные переходы из основного состояния 1 в возбужденное электронное состояние 2 с малым временем жизни из-за большой вероятности безызлучательных переходов [17]. Следует отметить, что на выходе кремниевых фотодиодов приемной линейки спектрометра генерируются электрические сигналы. Следовательно, регистрация спектров селективного термического излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ фотодиодами с областью спектральной чувствительности кремния является демонстрацией термофотовольтаического эффекта.

Таким образом, в работе показано, что монокристалл $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ в температурном интервале $T = 330\text{--}900 \text{ K}$ является СЭ термического излучения с локальным максимумом вблизи 1060 nm , который находится вблизи красной границы области спектральной чувствитель-

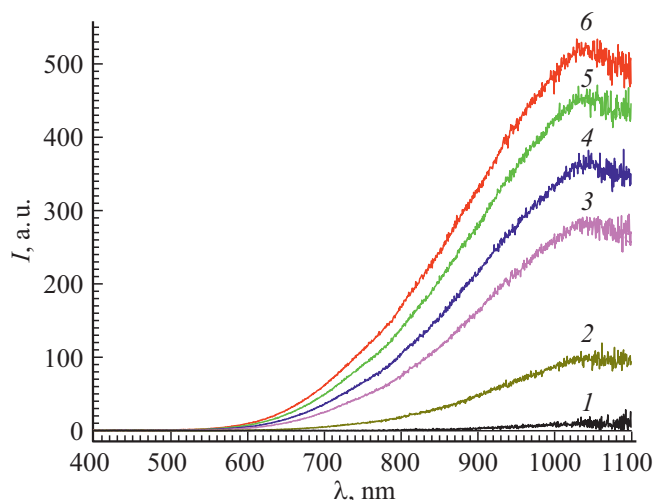


Рис. 3. Временная зависимость спектров термического излучения монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ при лазерно-термическом нагреве до 878 K в течение 30 (1), 50 (2), 70 (3), 80 (4), 100 (5) и 120 с (6) при времени интегрирования 1 с.

ности кремния. Полученные результаты стимулируют исследования элементарных процессов и разработку технологии создания сапфировых СЭ для кремниевых ТФВЭ. Такие генераторы могут быть востребованы для использования сбросовой тепловой энергии в металлургии, атомной энергетике, при высокотемпературном пиролизе бытовых и промышленных отходов, дожигании отходящих газов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.П. Минееву и С.М. Нефедову за предоставление экспериментального оборудования и помощь при проведении экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Милличко В.А., Шалин А.С., Мухин И.С., Ковров А.Э., Красилин А.А., Виноградов А.В., Белов П.А., Симовский К.Р. // УФН. 2016. Т. 186. № 8. С. 801–852.
- [2] Кен О.С., Андроников Д.А., Явсин Д.А., Кукин А.В., Данилов С.Н., Смирнов А.Н., Сресели О.М., Гуревич С.А. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 11. С. 1555–1561.
- [3] Хвостиков В.П., Хвостикова О.А., Газарян П.Ю., Шварц М.З., Румянцев В.Д., Андреев В.М. // ФТП. 2004. Т. 38. В. 8. С. 988–993.
- [4] Swanson R.M. // International electron devices meeting silicon photovoltaic cells in thermophotovoltaic energy conversion. IEEE, 1978. P. 70–73.
- [5] Nelson R.E. // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. N 5. P. S141–S143.
- [6] Chan W.R., Bermela P., Pilawa-Podgurskie R.C.N., Martonf C.H., Jensenf K.F., Senkevich J.J., Joannopoulos J.D., Solja M., Celanovic I. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2013. V. 110. N 14. P. 5309–5314. DOI: 10.1073/pnas.1301004110
- [7] Daneshvar H., Prinja R., Kherani N.P. // Appl. Energy. 2015. V. 159. P. 560–575. doi:org/10.1016/j.apenergy.2015.08.064
- [8] Sakakibara R., Stelmakh V., Chan W.R., Ghebrebrhan M., Joannopoulos J.D., Soljacic M., Čelanović I. // J. Photon. Energy. 2019. V. 9. N 3. P. 032713 (1–20). DOI: 10.1117/1.JPE.9.032713
- [9] Калиновский В.С., Контрош Е.В., Андреева А.В., Андреев В.М., Малютина-Бронская В.В., Залесский В.Б., Лемешевская А.М., Кузоро В.И., Халиманович В.И., Зайцева М.К. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 16. С. 52–54. DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48159.17868
- [10] Marchenko V.M. // Laser Phys. 2010. V. 20. N 6. P. 1390–1396. DOI: 10.1134/S1054660X10120029
- [11] Marchenko V.M., Iskhakova L.D., Kir'yanov A.V., Mashinsky V.M., Karatun N.M., Sholokhov E.M. // Laser Phys. 2012. V. 22. N 1. P. 177–183. DOI: 10.1134/S1054660X11240029
- [12] Marchenko V.M., Iskhakova L.D., Studenikin M.I. // Quantum Electron. 2013. V. 43. N 9. P. 859–864. DOI: 10.1070/QE2013v043n09ABEH015158
- [13] Marchenko V.M., Kiselev V.V. // J. Appl. Spectr. 2017. V. 83. N 6. P. 1042–1044. DOI: 10.1007/s10812-017-0405-7
- [14] Moulton P.F. // J. Opt. Soc. Am. B. V. 3. N 1. P. 125–133. DOI: 0740-3224/86/010125-0902.00
- [15] Kusuma H.H., Saidin M.K., Ibrahim Z. // J. Fiz. UTM. 2009. V. 4. P. 42–49.
- [16] Powell R.C., Venikouas G.E., Xi L., Tyminskib J.K. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 2. P. 662–665. doi:org/10.1063/1.450561
- [17] Marchenko V.M. // J. Appl. Spectr. 2018. V. 85. N 2. P. 246–249. DOI: 10.1007/s10812-018-0639-z