

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КОНВЕРТОРОВ И КОНЦЕНТРАТОРОВ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

**Малашкевич Г.Е.¹, Ковгар В.В.¹, Хотченкова Т.Г.¹, Голубев Н.В.²,
Зиятдинова М.З.², Игнатъева Е.С.², Сигаев В.Н.²**

¹ *Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
g.malashkevich@ifanbel.bas-net.by*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия*

Прогнозируется, что к 2050 г. энергия, полученная на основе фотовольтаического преобразования солнечного излучения, составит 20–25% мировых потребностей в электричестве. Поэтому повышение эффективности такого преобразования является актуальной задачей в настоящем и ближайшем будущем. Помимо разработки более эффективных солнечных элементов (СЭ) имеются ещё два направления повышения эффективности фотовольтаического преобразования солнечной энергии: (1) люминесцентная трансформация ультрафиолетового (УФ) излучения в область максимальной спектральной чувствительности СЭ и (2) люминесцентная концентрация солнечного излучения на поверхность СЭ. В первом случае перспективны люминесцирующие стекла в виде пластин, помещаемых поверх солнечных батарей, что позволяет дополнительно понизить термолизацию носителей заряда, генерируемых при поглощении фотонов высоких энергий, и деструкцию полимерного инкапсулянта. Для решения второй проблемы перспективны люминесцирующие стекла в виде пластин либо трубок, поглощающие во всей видимой области спектра и характеризующиеся относительно высоким показателем преломления света, что позволяет за счёт волноводного эффекта получить на их торцах, сопрягаемых с СЭ, высокую плотность конвертируемого излучения.

В настоящей работе рассматриваются перспективы использования для этих целей стекол на основе системы $(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$, где Ln = Ce, Tb, Yb, которые дополнительно легированы Sb, Cr и рядом щелочных металлов. Данное стекло выбрано в качестве базового по причине возможности реализации рекордно высокого для оксидных матриц минимального расстояния Ln–Ln, составляющего $\approx 0,67$ нм [1], что способствует пониженному концентрационному тушению люминесценции. Кроме того, подобные стёкла обладают высокими эксплуатационными параметрами и пренебрежимо низкой соляризацией, а их показатель преломления может варьироваться в диапазоне 1,59–1,62.

Указанные стёкла получали плавлением в платиновых тиглях в электрических лабораторных печах сопротивления с SiC нагревателями на воздухе в течение часа при температуре $\approx 1480^\circ\text{C}$. Расплав выливали на металлическую плиту и прессовали другой до толщины ~ 2 –3 мм.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и «квантовые» спектры люминесценции и её возбуждения стекла состава $2Y_2O_3-1Ce_2O_3-7Tb_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3+1Sb_2O_3$. Здесь и ниже концентрации оксидов до знака «+» даны в моль %, после него – в масс %. Видно, что оно характеризуется серией узких полос люминесценции с максимумом при $\lambda \approx 545$ нм, соответствующих переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ ионов Tb^{3+} , возбуждаемых в широкой структурной полосе короче 350 нм. Данная полоса в приведенном спектральном диапазоне обусловлена в основном суперпозицией полос возбуждения ионов Ce^{3+} и Sb^{3+} , сенсibiliзирующих люминесценцию ионов Tb^{3+} . При этом люминесценция таких сенсibiliзаторов, представленная широкой полосой при $\lambda \approx 360$ нм, составляет менее 15% от интегральной интенсивности люминесценции стекла, а квантовый выход последней при возбуждении в области 280–330 нм близок к 60 %. Высокая прозрачность данного стекла в видимой области спектра и практически полное поглощение УФ-излучения с $\lambda \leq 350$ нм в слое толщиной 3 мм позволяет отнести его к перспективным

люминесцентным конверторам УФ-излучения для СЭ с достаточной спектральной чувствительностью в жёлто-зелёной области спектра.

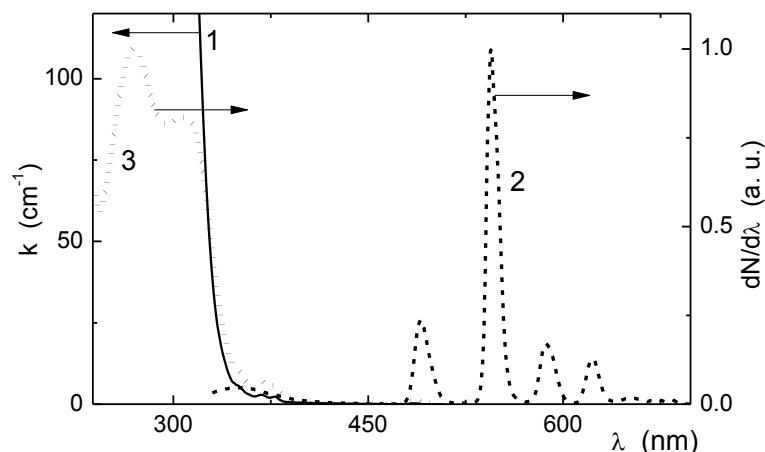
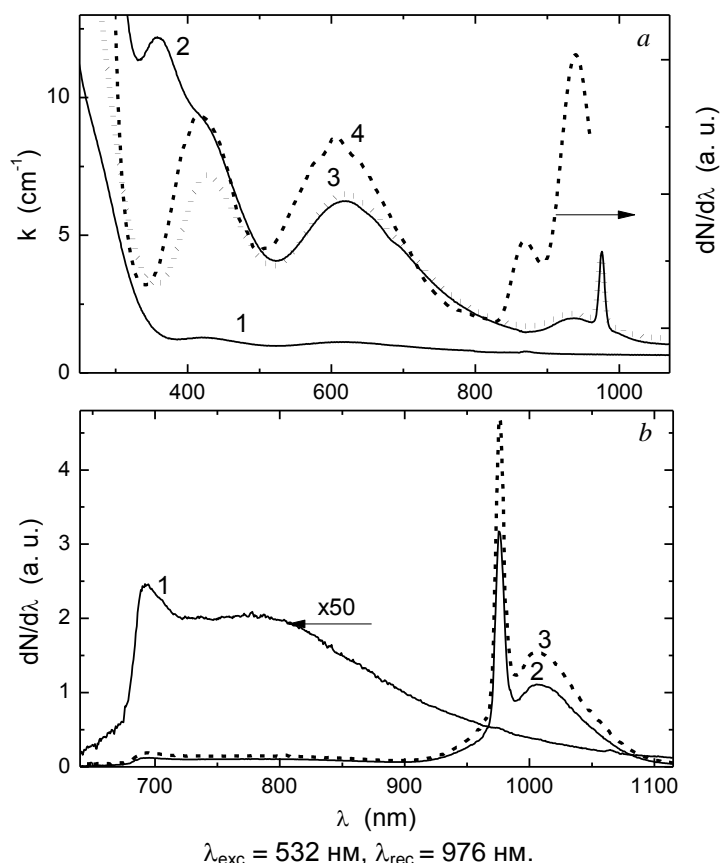


Рисунок 1 - Спектры поглощения (1), люминесценции (2) и возбуждения люминесценции (3) стекла $2Y_2O_3-1Ce_2O_3-7Tb_2O_3-30Al_2O_3-60B_2O_3+1Sb_2O_3$

Для реализации люминесцентной концентрации солнечного излучения на поверхности СЭ с позиции обеспечения наибольшей степени заполнения видимого спектра абсорбционными полосами активатора лучше других подходят стёкла с ионами Cr^{3+} . Однако максимальный квантовый выход люминесценции таких стекол составляет около 20 % [2] и реализуется лишь при низкой концентрации хрома, что не позволяет получить на СЭ высокую плотность люминесценции. Для повышения последней нами использовалось легирование Cr-содержащего стекла иттербием, ионы которого не подвержены кроссрелаксационному тушению люминесценции и являются эффективным акцептором возбуждений Cr^{3+} .

На рис. 2 изображены спектры поглощения и квантовые спектры люминесценции и её возбуждения стекол системы $(Y_{1-x}Yb_x)_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-Cr_2O_3+Na_2O$. Видно, что введение Yb в Cr-содержащее бесщелочное стекло (ср. кривые 1a и 2a) сопровождается появлением дополнительных полос поглощения при $\lambda_{max} \approx 976$ и 358 нм. Первая обусловлена переходами ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} , а наличие второй может свидетельствовать в пользу частичного окисления ионов Cr^{3+} до состояния Cr^{5+} [3]. Легирование такого соактивированного стекла Na_2O в концентрации 1 масс % ведёт к исчезновению абсорбционной полосы при 358 нм (см. кривую 3a). Люминесценция Cr-содержащего стекла обусловлена суперпозицией спинзапрещённой ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ и вибронной ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ полос ионов Cr^{3+} (кривая 1b). При соактивации данного стекла ионами Yb^{3+} наблюдается сенсibilizированная люминесценция последних при $\lambda_{max} \approx 976$ нм, интенсивность которой изменяется пропорционально концентрации иттербия (ср. кривые 2b и 3b). Введение в Cr-Yb-содержащее стекло щелочных металлов (помимо Na вводились K, Rb и Cs) практически не влияет на спектры люминесценции ионов Cr^{3+} и Yb^{3+} , но отражается на спектре возбуждения сенсibilizированной люминесценции (кривая 4a), сходство которого со спектром поглощения при смещении в коротковолновую сторону от $\lambda \approx 600$ нм повышается с увеличением концентрации щёлочи. Анализ квантового выхода люминесценции исследованных стекол показывает, что при концентрациях Cr_2O_3 и Yb_2O_3 равных соответственно 0,1 масс % и 1,0 моль % его значение для щелочного стекла составляет $\approx 50\%$.



$\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{rec}} = 976 \text{ нм}$.

Рисунок 2 - Спектры поглощения (1а–3а), люминесценции (b) и её возбуждения (4а) стеклов системы $(\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{+Cr}_2\text{O}_3\text{+Na}_2\text{O}$. Концентрация Yb_2O_3 составляет 0,5 (2, 3а, 4а) и 1,0 (3б); Cr_2O_3 – 0,014 (1) и 0,2 (2, 3, 4а); Na_2O – 1,0 (4)

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о пригодности иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных ионами Sb^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} и ионами Cr^{3+} , Yb^{3+} , в качестве соответственно люминесцентных конверторов ультрафиолетового и люминесцентных концентраторов видимого солнечного излучения для СЭ.

Данная работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований (грант № Ф18Р-039) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант №18-53-00005).

Литература

- [1]. Spectroscopic properties of Sm-containing yttrium-aluminoborate glasses and analogous huntite-like polycrystals / G.E. Malashkevich [et al] // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – Vol. 137. – P. 48–54.
- [2] Спектрально-люминесцентные свойства трёхвалентного хрома в оксидных стёклах / И.Б. Арцыбышева [и др.] // Физика и химия стекла. – 1990. – Т. 16, №4. – С. 625–630.
- [3] Кварцевые гель-стекла, легированные Cr-содержащими наночастицами / Г.Е. Малашкевич [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 88. – С. 855–859.