

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. физ.-мат. наук, доцент

_____ К. Н. Нищев
(подпись)

« ____ » _____ 2020 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**АПКОНВЕРСИОННЫЕ ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ**

Автор магистерской работы _____ 08.06.2020 А. С. Ермаков
(подпись)

Обозначение бакалаврской работы МД–02069964–03.04.02–05–20

Направление подготовки 03.04.02 ФИЗИКА

Профиль «Физика конденсированного состояния вещества»

Руководитель работы

канд. физ. – мат. наук, доцент _____ 09.06.2020 А. А. Ляпин
(подпись)

Нормоконтролер

канд. физ. – мат. наук, доцент _____ 10.06.2020 С. А. Журин
(подпись)

Рецензент

канд. физ.-мат. наук, ст. спец.

отдела ОКР и технологий

АУ «Технопарк-Мордовия»

_____ 23.06.2020 А. А. Мاستин
(подпись)

Саранск
2020

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. физ.-мат. наук, доцент

_____ К. Н. Нищев
(подпись)

«__» _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
(в форме магистерской диссертации)

Студент Ермаков Александр Сергеевич

1 Тема Апконверсионные фторидные материалы для увеличения эффективности солнечных батарей.

Утверждена приказом № 10758 – С от 28.12.2018 г.

2 Срок представления работы к защите 08.06.2020 г.

3 Исходные данные для научного исследования: научная литература, теоретико-практические публикации по теме.

4 Содержание выпускной квалификационной работы

4.1 Литературный обзор

4.2 Объекты и методы исследования

4.3 Результаты

Руководитель работы _____ 28.12.2018
подпись дата

А. А. Ляпин

Задание принял к исполнению _____ 28.12.2018
подпись дата

А. С. Ермаков

РЕФЕРАТ

Данная магистерская работа содержит 64 страницы, 16 рисунков, 73 использованных источника.

АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНИЯ, ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ, ФОТОВОЛЬТАИКА, ИНФРАКРАСНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ.

Объектами исследования являлись концентрационные серии фторидных кристаллов со структурой флюорита и шеелита, легированные ионами Er^{3+} и Ho^{3+} .

Цель данной магистерской работы – исследование апконверсионной люминесценции фторидных монокристаллов при возбуждении инфракрасным лазерным излучением для применения в фотовольтаике.

В процессе работы использовались абсорбционные, люминесцентные и абсолютный методы исследования оптических материалов.

В результате исследования было выявлено, что исследуемые фторидные монокристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ обладают эффективной апковнерсионной люминесценцией видимого и инфракрасного спектрального диапазона, и потенциально могут использоваться для увеличения производительности солнечных бифациальных элементов.

Степень внедрения – исследуемые кристаллы будут использоваться для увеличения эффективности бифациальных солнечных элементов на основе кристаллического кремния.

Область применения – солнечная энергетика, фотовольтаика, электроника.

Эффективность – с помощью твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ можно расширить спектральный диапазон работы и повысить эффективность бифациальных солнечных элементов на основе кристаллического кремния.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1. Применение апконверсионных материалов в фотовольтаике	7
1.2. Исследование апконверсионной люминесценции при возбуждении в области 1.5 мкм	13
1.3. Исследование апконверсионной люминесценции при возбуждении в области 980 нм.....	18
1.4. Реальное применение апконверсионных материалов в кремневых кристаллических солнечных элементах	21
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ОПИСАНИЕ УСТАНОВОК И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1 Объекты исследования	26
2.2 Описание установок и методов для регистрации спектров поглощения и люминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}^{3+}$ и $\text{LiLiF}_4\text{:Er}$	27
2.3 Методика определения внутреннего и внешнего энергетического выхода апконверсионной люминесценции.....	30
2.4 Методика определения координат цветности и коррелированной цветовой температуры.....	35
ГЛАВА 3. АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ И $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИНФРАКРАСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ.....	39
3.1 Апконверсионная люминесценция монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+}	39
3.2 Апконверсионная люминесценция монокристаллов $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+}	45
3.3 Апконверсионная люминесценция монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	55
Список используемой литературы	57

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные батареи являются безопасным, экологически чистым и дешевым источником энергии. В настоящее время они используются в самых различных отраслях и применяются в электромобилях, в авиации, в дорожном покрытии, в космических аппаратах, в медицине, в портативной электронике, в энергообеспечении зданий. Однако существует проблема, заключающаяся в спектральной ограниченности этих фотоэлектрических устройств. Например, область преобразования солнечного излучения в электрическую энергию для солнечных панелей из кристаллического кремния, лежит в диапазоне 350-1100 нм. До 19% энергии солнца не используется солнечными батареями. В связи с этим, расширение спектрального диапазона работы и увеличение эффективности солнечных ячеек является важной задачей для исследователей. Использование апконверсионных материалов способных преобразовывать инфракрасное излучение в люминесценцию входящую в рабочий диапазон солнечных элементов является одним из решений данной проблемы [1-2]. Таким образом, актуальной задачей фотовольтаики является поиск эффективных антистоксовых материалов для солнечных батарей.

В данном исследовании в качестве таких апконверсионных материалов выступали фторидные монокристаллы, легированные редкоземельными ионами Er^{3+} и Ho^{3+} . Исследование эффективности данных кристаллов для применения в солнечной энергетике, основывается на проведении глубокого изучения их спектрально-люминесцентных и энергетических характеристик. В соответствии с этим, **целью настоящей выпускной работы являлось:** исследование апконверсионной люминесценции фторидных монокристаллов при возбуждении инфракрасным лазерным излучением для применения в фотовольтаике.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались **следующие задачи:**

- 1) исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$;
- 2) исследование механизмов апконверсионной люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении инфракрасным лазерным излучением в диапазоне 1.5-2 мкм;
- 3) определение количественных характеристик апконверсионной люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$: энергетический выход, координаты цветности и коррелированные цветовые температуры;
- 4) оценка эффективности использования кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ для увеличения КПД работы солнечных батарей.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение апконверсионных материалов в фотовольтаике

В настоящее время апконверсионные материалы нашли различное применение в различных областях науки и техники. Они могут использоваться в твердотельных лазерах, визуализаторах лазерного излучения, датчиках температуры, солнечных элементах и т. д. [3-5]. Данное исследование было сосредоточено на применении апконверсионных материалов в фотовольтаике с целью повышения эффективности фотоэлектрических устройств.

Спектр излучения солнца представляет собой совокупность различных диапазонов света начиная от ультрафиолетового и заканчивая дальним инфракрасным излучением. Основная интенсивность солнечного света сосредоточена в диапазоне длин волн 350-2500 нм. Все виды солнечных элементов, в свою очередь, имеют определенный диапазон работы, обусловленный главным образом шириной запрещенной зоны вещества, из которого сделано устройство. Фотоны, падающие на ячейку с энергией ниже этого порога, не вносят вклад в генерацию тока в солнечном элементе (рис. 1.1). Такие потери энергии обычно называют фотонами подзоны. В таблице 1

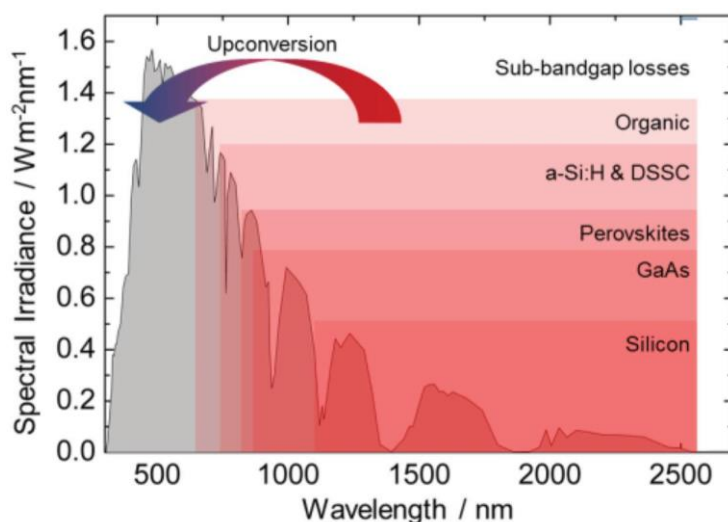


Рисунок 1.1 Спектр излучения солнца и порог поглощения солнечных элементов различного типа в инфракрасном спектральном диапазоне [6]

указано какой % количества фотонов солнечного излучения относится к фотонам подзоны и сколько энергии несут в себе эти падающие фотоны для различных видов солнечных элементов с разной шириной запрещенной зоны.

Таблица 1 – Порог поглощения, доля фотонов подзоны и потери энергии для различных видов солнечных ячеек.

Тип солн. ячейки	Порог поглощения		Фотоны подзоны [%]	Мощность фотонов подзоны [%]
	[эВ]	[нм]		
c-Si	1.12	1110	36,3	19
GaAs	1.42	873	53.5	34
Перовскиты	1.5	827	58	39
Красители	≈1.65	≈750	≈65	≈46
a-Si	≈1.7	≈730	≈68	≈49
Органические	1.77-1.91	650-700	70-76	52-59

Как видно из рисунка 1.1 и таблицы 1 для солнечных элементов на основе кристаллического кремния (c-Si) потери энергии солнечного света составляют 19%, а для других видов (арсенида галлия, перовскитов, органических и др.) превышают 30% и могут достигать 50%. Использование апконверсионных материалов легированных трехвалентными лантаноидами в солнечных элементах, может уменьшить эти потери энергии путем преобразования двух или более фотонов с энергиями ниже пороговой в один высокоэнергетический фотон, который будет удовлетворять рабочему диапазону солнечного элемента. Поскольку большинство солнечных элементов являются оптически прозрачными для фотонов подзоны, то апконверсионный материал который будет преобразовывать энергию (апконвертер), может быть размещен на задней стороне солнечного элемента, а для наибольшей эффективности комбинированной структуры, снизу

располагают отражающий элемент – зеркало. Использование бифациального (двухстороннего) солнечного элемента является необходимым условием. Модель двухсторонней солнечной ячейки с апконверсом изображена на рисунке 1.2. Расположение апконверсионного материала на передней части комбинированной системы, является наименее эффективной системой, что было доказано Бадеску [7].

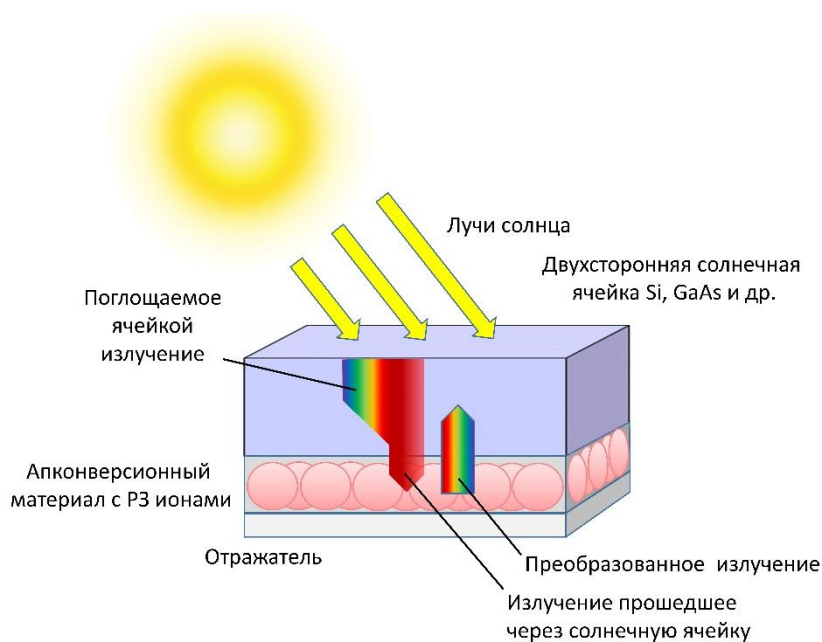


Рисунок 1.2 Модель двухсторонней солнечной ячейки с апконверсом легированным РЗ ионом расположенный на задней стороне ячейки

В 1961 году Шокли и Квиссер рассчитали теоретически возможный наивысший КПД солнечной ячейки равный 33.25% [8-9]. Однако авторы не учитывали возможность применения апконверсионных материалов для увеличения её эффективности. Первые проведенные Трушке и Грином теоретические исследования показали, что при возбуждении неконцентрированным солнечным светом (6000 К теплового излучения) фотоэлектрической ячейки с идеальным апконверсионным материалом, можно увеличить её эффективность до 47.6%. При использовании максимально возможного концентрированного солнечного света предел

эффективности составил 62.18%, а с учётом телесного угла 63.17% [10]. Беря во внимания более реалистичные условия и свойства кремниевого солнечного элемента, Джонсон и Конибер подсчитали теоретический предел эффективности кремниевого солнечного элемента с запрещенной зоной 1.2 эВ с использованием идеального апконвертера, освещенным неконцентрированным светом, который составил 40% по сравнению с пределом эффективности солнечного элемента без апконвертера равному 33.25% полученным ранее Шокли и Квиссером [8-9]. Хотя предельная эффективность уменьшилась при учитывании реальных условий, было установлено, что выгода от наличия апконвертера является очень значительной.

Анализ работ по данной тематике показал, что на сегодняшний день увеличение эффективности солнечных элементов составляет значения, значительно уступающие теоретическому пределу. Прежде всего это связано с низкими значениями квантового (UCQY) или энергетического выхода апконверсионной люминесценции, селективностью спектров поглощения материалов на основе РЗ ионов, используемых в качестве апконвертеров. Поэтому выбор наилучшего апконверсионного материала для использования в фотоэлектрических устройствах является важной задачей.

Как было сказано ранее, такими перспективными материалами являются соединения на основе трехвалентных лантаноидов. На рисунке 1.3 показаны наиболее подходящие ионы лантаноидов с известными возможными апконверсионными переходами. Самым эффективным и «популярным» редкоземельным ионом в апконверсионных материалах для применения в фотовольтаике является ион Er^{3+} , так как его спектр поглощения довольно хорошо соотносится со спектром излучения солнца в инфракрасной области спектра, а спектр люминесценции соотносится с чувствительностью кристаллических кремневых солнечных ячеек.

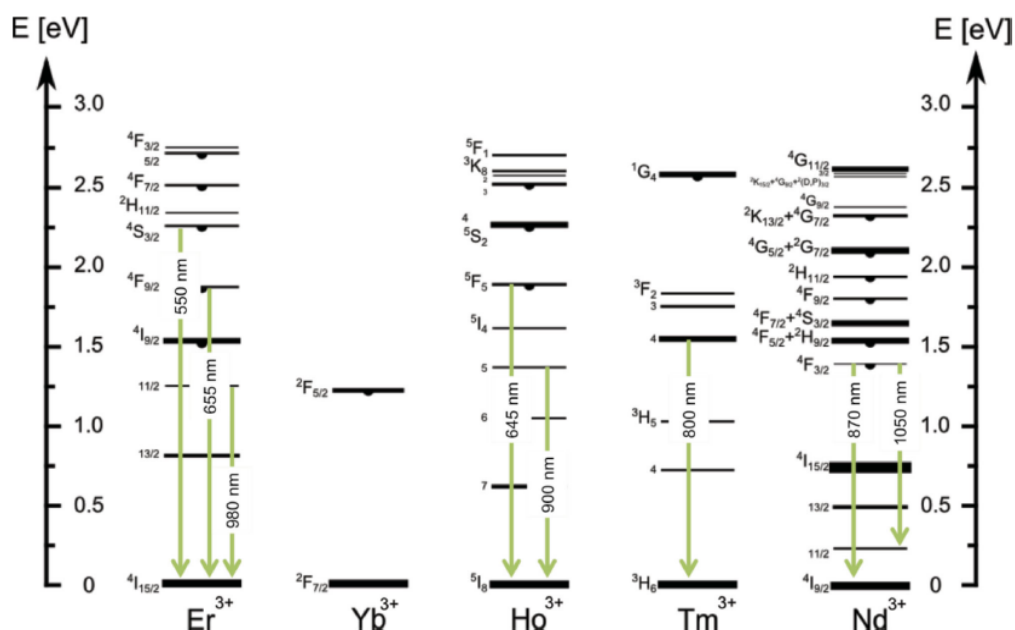


Рисунок 1.3 Диаграмма уровней энергии трехвалентных лантаноидов с обозначенными наиболее важными возможными апконверсионными переходами. Ионы Yb^{3+} используются в качестве сенсбилизатора и не могут сами генерировать апконверсионную люминесценцию, поэтому переходы не указаны. [11]

Матрица соединения также имеет важную роль и влияет на ширину, интенсивность и вероятность различных энергетических переходов. Под действием кристаллического поля окружающей среды уровни иона лантаноида расщепляются на $^{2S+1}L_J$ энергетических Штарковских подуровней [12-13]. Это приводит к уширению линий энергетических переходов. Более широкий спектр поглощения очень желателен для применений в фотовольтаике, поскольку большая часть солнечного спектра может использоваться для апконверсионного преобразования и, следовательно, может использоваться солнечным элементом. Необходимым условием для матрицы также является наличие низкой энергии фононов (в диапазоне $300\text{-}450\text{ см}^{-1}$). Это способствует уменьшению вероятности многофононной релаксации.

Концентрация РЗ иона, как и структура матрицы, сильно влияет на вероятность апконверсионных процессов. Их комбинация определяет среднее расстояние d между ионами Ln^{3+} . Вероятность апконверсионных процессов очень чувствительна к d и в диполь-дипольном приближении обратно пропорциональна d^6 [13-15]. Увеличение концентрации приводит к уменьшению d и увеличению вероятности процессов передачи энергии на верхние возбуждённые уровни основанных на межиионном взаимодействии.

Наиболее подходящими или часто исследуемыми апконверсионными материалами с РЗ ионами для применения в фотовольтаике являются: тетрафторид натрия (NaREF_4) в большинстве случаев с гексагональной кристаллической структурой (β -фаза) [16-19], оксиды редкоземельных ионов (RE_2O_3), оксисульфиды ($\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$) [19-21], фториды со структурой флюорита $\text{MF}_2:\text{RE}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [22-25], фториды со структурой шеелита и другие.

1.2. Исследование апконверсионной люминесценции при возбуждении в области 1.5 мкм

Ранее было отмечено, что антистоксовые материалы на основе ионов Er^{3+} являются наиболее эффективными для использования в фотовольтаике. Об этом также свидетельствуют значения апконверсионного квантового выхода люминесценции (UCQY), полученные из анализа литературных данных и научных статей, представленных ниже, которые на данный момент являются наиболее высокими из всех РЗ ионов. UCQY является важнейшей характеристикой апконверсионных материалов и подразделяется на внутренний (internal) и внешний (external). Подробнее об этой характеристике будет сказано в главе 2.

Из анализа научных публикаций было выявлено, что одним из часто исследуемых апконверсионных материалов для использования в фотовольтаике являются микрокристаллы $\beta\text{-NaYF}_4$ легированные ионами Er^{3+} . Научная группа Ричардса в работе [26] исследовала спектрально-люминесцентные свойства этого апконверсионного материала с концентрацией допированного иона в 20%. Они оценили внутренний квантовый выход в 16.7% при возбуждении монохроматическим излучением с плотностью мощности 2.40 Вт/см^2 на длине волны $\lambda=1523 \text{ нм}$. Это значение внутреннего квантового выхода соответствовало нормированному равному $0.07 \text{ см}^2/\text{Вт}$.

В 2010 году исследовательская группа Фишера в статье [27] сообщила для того же материала внешний квантовый выход равный 5.1%. Лазерное возбуждение апконверсионного образца производилось на той же длине волны $\lambda=1523 \text{ нм}$ с плотностью мощности пучка 0.188 Вт/см^2 . Для сравнения полученных ими характеристик с параметрами других исследователей этого материала они конвертировали внешний квантовый выход во внутренний

который получился равным 7.8% со соответствующим нормированным значением $0.41 \text{ см}^2/\text{Вт}$.

В следующей работе [19], Фишер и его научная группа, используя образцы с лучшим оптическим качеством, увеличили концентрацию примесного редкоземельного иона до 25% и получили значения $12 \pm 1,0\%$ и $0.30 \text{ см}^2/\text{Вт}$ для внутреннего квантового выхода и нормированного его значения соответственно, сохранив при этом длину волны возбуждения $\lambda=1523$ нм. Плотность мощности падающего на образец излучения составляла в данном исследовании $0.40 \text{ Вт}/\text{см}^2$. Интересен тот факт, что нормированное значение, рассчитанное в новом эксперименте, получилось меньше предыдущего. Причина этого в том, что нормированное значение внутреннего квантового выхода сильно зависит от плотности мощности падающего излучения и уменьшается с её увеличением. Используя аналогичную [27] плотность мощности со значением $0.19 \pm 0.01 \text{ Вт}/\text{см}^2$ в своём эксперименте, данные учёные получили внутренний квантовый выход со значением $9.5 \pm 0.8\%$ и его нормированное значение равное $0.49 \pm 0.05 \text{ см}^2/\text{Вт}$. Эти результаты оказались на 20% выше чем в их прошлом исследовании в работе [27] и согласуются с результатами эксперимента [28]. Для более низкой плотности мощности $0.016 \pm 0.001 \text{ Вт}/\text{см}^2$, ими также было рассчитано значение нормированного внутреннего квантового выхода равное $1.24 \pm 0.12 \text{ см}^2/\text{Вт}$ [19].

Научная группа Иватури исследовала оптические свойства порошков $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}$ (25%), внедряя их в полимер перфторцилобутана [17]. Авторы наблюдали как изменяется внешний и внутренний UCQY в зависимости от количества порошка в полимере. Ими была установлена оптимальная концентрация равная 84.9% порошка, при которой внутренний квантовый выход был максимальным и равнялся $8.4 \pm 0.7 \%$ с нормализованным значением $0.87 \pm 0.12 \text{ см}^2/\text{Вт}$ при плотности мощности $0.097 \pm 0.004 \text{ Вт}/\text{см}^2$ для длины волны возбуждения 1523 нм.

Другими эффективными апконверсионными материалами, подходящими для использования в фотовольтаике, являются оксисульфиды RE_2O_2S ($RE = Gd, La, Y$), легированные трёхвалентными редкоземельными ионами [20-21,29]. В работе [21] авторами был исследован микрокристаллический образец $Gd_2O_2S:Er$ (10%). Возбуждение происходило на длине волне $\lambda=1510$ нм лазерным излучением с плотностью мощности $0.07 \pm 0,006$ Вт/см². Значения внутреннего квантового выхода апконверсионной люминесценции и нормированного его значения составили $12,0 \pm 1,0\%$ и $1,7 \pm 0,2$ см²/Вт соответственно. Они оказались на 35% выше, чем у микрокристаллов $\beta-NaYF_4:Er$ (25 %), которые исследовались для сравнения с оксисульфидом при той же плотности мощности.

Похожие результаты для оксисульфида $Gd_2O_2S: Er$ (10 %) были получены и статье [19]. Внутренний UCQY составил $15,1 \pm 1,4\%$, что соответствует нормированному значению $0,37 \pm 0,04$ см²/Вт для длины волны возбуждения 1511 нм при плотности мощности $0,41 \pm 0,02$ Вт/см². Для сравнения с фторидом $\beta-NaYF_4:Er$ (25%) авторы также рассчитали внутренний UCQY при плотности мощности $0,19 \pm 0,01$ Вт/см² уже использованной выше в работах [19,27]. Он составил $13,8 \pm 1,2\%$, с нормированным значением $0,73 \pm 0,08$ см²/Вт. По получившимся результатам можно сказать, что данный оксисульфид зарекомендовали себя с лучшей стороны и оказался наиболее эффективным. Стоит отметить, что в работе [19] также было показано, что внешний UCQY микрокристаллов $Gd_2O_2S:Er$ (10 %) и $\beta-NaYF_4:Er$ (25 %) оказывается практически одинаковым ($8,6$ % при $\lambda=1523$ нм для $\beta-NaYF_4:Er$ (25 %) и $8,5\%$ при $\lambda=1511$ нм для $Gd_2O_2S:Er$ (10 %)) при плотности мощности $0,35$ Вт/см².

Интересными объектами для исследования являются апконверсионные монокристаллические материалы и стеклокерамика. Данные материалы, легированные ионами лантаноидов, показывают высокие значения UCQY. Однако, несмотря на большое количество исследований таких материалов, в

которых изучались спектроскопические, генерационные, кинетические свойства и характеристики [30-35], было найдено очень мало работ, в которых авторы определяли абсолютный квантовый выход апконверсионной люминесценции.

В 1991 году авторы работы [30] сообщили о высоком внутреннем UCQY превышающим 10% для стекла $\text{BaF}_2\text{ThF}_4:\text{Er}$ (4%) при возбуждении на длине волны 1500 нм и интенсивностью излучения 400 Вт/см^2 .

В работе [32] для ZBLAN: Er (5%) был зафиксирован внутренний UCQY 12,7% при плотности мощности падающего возбуждения 105 Вт/см^2 на длине волны 1530 нм. Хотя внутренние значения UCQY удивительно высоки, интенсивность падающего излучения является слишком большой для практических фотоэлектрических применений. Значения нормализованных величин составили $2.5 * 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вт}$ и $2 * 10^{-6} \text{ см}^2/\text{Вт}$ соответственно.

Эффективность преобразования энергии 11,5% и 16,7% была получена при монохроматическом возбуждении на длине волны 1540 нм и плотностью мощности 100 Вт/см^2 для ZBLAN: Er (4.7%) составом 54,0 моль% ZrF_4 – 26.6 моль% BaF_2 – 2.8 моль% LaF_3 – 4.8 моль% AlF_3 – 6.6 моль% NaF – 0.5 моль% InF_3 – 4.7 моль% ErF_3 и неупорядоченного кристалла $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ легированного 5% ионов Er^{3+} соответственно. Переводя эти значения во внутренний UCQY, можно получить 6,9% для ZBLAN: Er (4.7%) и 10,2% для кристалла $\text{CaF}_2\text{-YF}_3:\text{Er}$ (5%). Из-за высокой интенсивности падающего излучения нормализованные значения внутреннего UCQY также получились довольно низкие ($1.2 * 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вт}$ и $6.9 * 10^{-4} \text{ см}^2/\text{Вт}$ соответственно), как и в исследованиях выше [36].

В качестве апконверсионного материала для фотоэлектрических систем не так давно был исследован твердый раствор BaY_2F_8 , легированный 30% ионов Er^{3+} [37]. Рассчитанные авторами [28] значения внутреннего UCQY и внешнего UCQY составили $10.1 \pm 1.6 \%$ и $9.5 \pm 1.6 \%$ соответственно, при возбуждении на длине волны 1520 нм с плотностью мощности 0.47 ± 0.03

Вт/см². Очень высокое значение внешнего UCQY может быть объяснено исключительно высоким коэффициентом поглощения кристалла BaY₂F₈:Er (30%), в области длины волны возбуждения [37-38]. Кроме этого, средняя энергия фононов BaY₂F₈ достаточно низкая и составляет около 350 см⁻¹, что является почти аналогичным значением материалов β-NaYF₄ и Gd₂O₂S рассмотренных ранее, которые также показали свою эффективность для использования в фотовольтаике. В совокупности, сильное поглощение, высокий внешний UCQY, широкий спектр поглощения благодаря моноклинной кристаллической структуре и стабильность (химическая, механическая, а также оптическая) монокристалла BaY₂F₈:Er, являются идеальными свойствами апконверсионного материала в контексте фотоэлектрических систем.

1.3. Исследование апконверсионной люминесценции при возбуждении в области 980 нм

Оптические характеристики рассмотренных выше апконверсионных материалов, легированных ионами Er^{3+} , были исследованы при возбуждении лазерным излучением в области 1500 нм. При этом возбуждении апконверсионные материалы наиболее интенсивно люминесцируют в области 980 нм. Излучение в этом диапазоне отлично подходит для использования этих материалов в солнечных ячейках из кристаллического кремния, с целью повышения их эффективности (рис. 1.1). В данном пункте будут рассмотрены апконверсионные материалы при возбуждении на длине волны около 980 нм с наиболее интенсивной люминесценцией в видимой области спектра. С помощью таких апконверсионных материалов можно увеличить эффективность фотоэлектрических преобразователей с шириной запрещенной зоны, превышающей ширину запрещенной зоны кристаллического кремния, таких как аморфный кремний, арсенид галлия, перовскиты и других. Одними из таких материалов являются антистоксовы материалы на основе совместно легированных ионах Er^{3+} и Yb^{3+} . В таких структурах ионы Yb^{3+} выступают в роли сенсibilизатора для ионов Er^{3+} , поглощая фотоны инфракрасной области спектра с длиной волны около 980 нм и передавая энергию возбуждения ионам Er^{3+} . Далее за счет механизмов последовательной передачи энергии и поглощения с возбужденного состояния, происходит заселение более высоких энергетических уровней, отвечающих за видимое излучение [39-43]. Как правило, наиболее сильное апконверсионное излучение возникает в зеленой (550 нм) и красной (650 нм) областях спектра [16,39-47].

В работе [45] Пейджем и соавторами были исследованы различные образцы порошков и монокристаллов, легированных Er^{3+} и Yb^{3+} . Самое высокое значение внутреннего выхода апконверсионной люминесценции в 4% (нормированное значение равно $0.004 \text{ см}^2/\text{Вт}$) было получено для образца β -

NaYF₄:Yb(18%), Er(2%) при плотности мощности возбуждающего пучка 10 Вт/см².

Другими авторами в статье [16] для образца β-NaYF₄:Yb(20%), Er(2%) был оценен внутренний квантовый выход зеленой области спектра. По результатам эксперимента его значение составило $3,0 \pm 0,3\%$ при плотности мощности 20 Вт/см².

Авторы работы [20] исследовали образцы оксисульфидов RE₂O₂S (где RE = Gd, La, Y), легированных различными концентрациями Er³⁺ и Yb³⁺. Максимальный внутренний квантовый выход апконверсионной люминесценции был обнаружен для микрокристаллов La₂O₂S:Yb(1%), Er(1%) и составил $6.2 \pm 0.9\%$ при плотности мощности 22 ± 3 Вт/см². Однако данный результат оказался ниже чем у микрокристаллов β-NaYF₄:Yb(20%), Er(2%) с которыми решили сравнить авторы. Их внутренний квантовый выход составил $7.8 \pm 1.2\%$ при той же плотности мощности. Наилучшее значение нормированного внутреннего квантового выхода 0.005 ± 0.001 см²/Вт наблюдалось у образца Gd₂O₂S:Yb(3%), Er(7%) которое было зарегистрировано с использованием меньшей плотности мощности 9 ± 2 Вт/см².

Интересную зависимость внутреннего квантового выхода люминесценции микрокристаллов β-NaYF₄:Yb(20%), Er(2%) от размеров зёрен продемонстрировали авторы статьи [48]. Внутренний квантовый выход изначальных образцов с размером микрокристаллов 300 нм составлял $0,05 \pm 0,02$ %. Далее в процессе отжига при 700 °C наблюдался рост кристалликов (> 4 мкм) и поверхность становилась шероховатой. Кроме этого отжиг привел к постепенному фазовому переходу от β- к α- фазе и увеличению внутреннего квантового выхода до значения $2,5 \pm 0,5$ % рассчитанного при той же плотности мощности 50 Вт/см² что и в первый раз. Также авторы сообщили о еще более высоком внутреннем выходе апконверсионной люминесценции 4.8

± 1.0 % рассчитанном при тех же условиях возбуждения для частиц с начальным размером 700 нм, которые были отожжены при 400 °С [48].

Можно высказать мнение, что системы с одновременным легированием нескольких редкоземельных ионов менее эффективны чем аналогичные системы, легированные исключительно только ионами Er^{3+} . Однако, упомянутые результаты были получены для различных условий возбуждения (возбуждение 980 нм и ≈ 1500 нм), поэтому реальное сравнение затруднительно. Тем не менее, необходимо проводить дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию систем с двойным легированием со слабо интенсивным возбуждением.

1.4. Реальное применение апконверсионных материалов в кремневых кристаллических солнечных элементах

В настоящее время, многими научными группами были проведены эксперименты по исследованию некоторых апконверсионных материалов, которые были закреплены на фотоэлектрических преобразователях. Такие реальные испытания являются наилучшей проверкой их эффективности. Первый такой эксперимент был предпринят Гиббартом в 1996 году который прикрепил стеклокерамику, легированную ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , к солнечному элементу из GaAs [112]. С тех пор был достигнут значительный прогресс. Далее будут описаны последние достигнутые результаты в этой области с использованием солнечных элементов на основе кристаллического кремния (c-Si). С помощью этой информации можно напрямую оценить, какие материалы могут обеспечить существенное увеличение производительности данного типа солнечных батарей.

В 2003 году Шэлав со своей научной группой, впервые использовали апконверсионные микрокристаллы $\beta\text{-NaYF}_4: \text{Er}(20\%)$ вместе с двухсторонней кристаллической кремниевой солнечной ячейкой [49]. В 2005 году эта же группа значительно улучшила свои результаты, применяя более оптимизированный подход, смешивая данный апконверсионный материал с акриловой адгезивной средой [50]. Внешняя апконверсионная квантовая эффективность (EQE_{UC}) комбинированной системы составила $2.5 \pm 0.2 \%$ при возбуждении на длине волны 1523 нм. Плотность мощности возбуждающего пучка составила 0.2 Вт/см^2 . Как и квантовый выход апконверсионной люминесценции (UCQY), EQE_{UC} тоже может быть нормирована путем деления на плотность мощности, в результате чего нормализованное значение будет равно $0,125 \text{ см}^2/\text{Вт}$. В следующей своей работе [26] авторы решили увеличить плотность мощности до 2.4 Вт/см^2 , что привело к увеличению EQE_{UC} до 3.4%, но уменьшению его нормированного значения до $0.014 \text{ см}^2/\text{Вт}$.

В 2010 году Фишер и др. сообщили о внешней апконверсионной квантовой эффективности в 0.34% для микрокристаллов β -NaYF₄:Er(20%), которые крепились к кремниевой солнечной батарее с помощью клейкой жидкости, с таким же показателем преломления как и у ячейки. Поскольку они использовали гораздо более низкую интенсивность излучения 1.09 Вт/см², при возбуждении на длине волны 1523 нм, нормированная EQE_{UC} составила меньшее значение и равнялась 0.03 см²/Вт [27].

Авторы статьи [51], перед проведением эксперимента по измерению EQE_{UC} микрокристаллов β -NaYF₄:Er(20%), сначала улучшили пропускание солнечного элемента на рабочих длинах волн. Они разместили двухслойное просветляющее покрытие (пленку на основе аморфного нитрида кремния (a-SiNx) толщиной 40 нм и оксида кремния (SiO₂) толщиной 80 нм) на переднюю сторону ячейки для наилучшего пропускания в области 1.5 мкм и однослойное просветляющее покрытие (пленку на основе аморфного нитрида кремния (a-SiNx) толщиной 120 нм) на заднюю сторону ячейки для наилучшего пропускания в области 980 нм. Далее, используя этот «оптимизированный» кристаллический кремниевый фотоэлектрический элемент, ими была измерена EQE_{UC} равная 1.69%, при возбуждении на длине волны 1508 нм с плотностью мощности 0.109 Вт/см². Нормированное значение EQE_{UC} составило 0.15 см²/Вт.

Увеличение концентрации Er³⁺ до 25 % в [52-54], еще больше увеличило достигнутые значения EQE_{UC}. В работе [52] микрокристаллы β -NaYF₄:Er(25%) были внедрены в перфторциклобутан (PF₄CB). Их концентрация была равной 84,9 %, которая была признана наилучшей в работе [17]. При лазерном возбуждении на длине волны 1523 нм с плотностью мощности 0.45 ± 0.02 Вт/см², внешняя апконверсионная квантовая эффективность составила 5.72 ± 0.17 %, что соответствует нормированному значению 0.126 ± 0.007 см²/Вт [52].

Более высокий показатель нормированной EQE_{UC} 0.179 ± 0.014 см²/Вт был описан в работе [53] при возбуждении на длине волны 1508 нм. Это

достигалось за счет использования меньшей плотности мощности равной 0.100 ± 0.006 Вт/см².

В статье [54], исследуя EQ_{EUC} комбинированной системы с апконверсионный материалом $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}(25\%)$, авторы заметили что EQ_{EUC} можно увеличить путем размещения вторичной линзы между солнечным элементом и апконвертером. Однако достигнутые результаты были в ограничены из-за использования солнечного элемента без просветляющих покрытий. Внешняя апконверсионная квантовая эффективность составила 0.075 %, при возбуждении на длине волны 1522 нм с плотностью мощности 0.022 Вт/см². Нормированное значение EQ_{EUC} составило 0.034 см²/Вт.

В пункте 1.2 в работах [19,21], была представлена информация по внутреннему квантовому выходу микрокристаллов оксисульфидов $Gd_2O_2S\text{:Er}$ (10%), в связи с чем можно сказать, что данный материал является потенциальной альтернативой $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Er}(25\%)$. В испытаниях с кремниевыми кристаллическими солнечными элементами, достойные значения EQ_{EUC} для этого материала были получены авторами работы [52]. При облучении на длине волны 1511 нм с плотностью мощности пучка 0.50 ± 0.03 Вт/см² солнечного элемента, была достигнута внешняя апконверсионная квантовая эффективность 4.09 ± 0.13 % с нормированным значением 0.082 ± 0.005 см²/Вт. После внедрения $Gd_2O_2S\text{:Er}(10\%)$ в перфторциклобутан (PFCB) с концентрацией 84.9%, EQ_{EUC} составила 7.5 ± 0.2 % имеющая нормированное значение 0.150 ± 0.011 см²/Вт.

Другой группой материалов, выступавших в роли апконвертера в кристаллических кремниевых солнечных элементах, являются монокристаллы, стекла и стеклокерамика [37-38,55-56]. Поскольку данные материалы как правило прозрачны, они позволяют проводить достаточно простые эксперименты по выявлению возможности увеличения эффективности солнечных ячеек с их помощью. Простота заключается в том, что эти материалы можно располагать поверх обычных односторонних

солнечных элементов. Необходимость прикреплять их к задней части двухсторонних элементов для качественной оценки эффективности не требуется.

Авторы работы [37] впервые предложили использовать монокристалл $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}$ (30%) в качестве апконвертера для фотоэлектрических элементов. В эксперименте кристалл располагался перед односторонним кремниевым солнечным элементом, а возбуждение комбинированной системы происходило на длине волны 1557 нм. Плотность мощности была достаточно большой и равнялась 8.5 Вт/см^2 . Само значение внешней апконверсионной квантовой эффективности составляло 6.5%, а её нормированное значение $0.008 \text{ см}^2/\text{Вт}$. В следующей своей работе [38], при возбуждении на длине волны 1511 нм, авторы уже использовали двухсторонние кремниевые солнечные элементы и EQE_{UC} была увеличена до рекордного $3.6 \pm 0.1\%$ (нормированное значение составляло $0.36 \pm 0.02 \text{ см}^2/\text{Вт}$), при плотности мощности всего лишь $0.100 \pm 0.005 \text{ Вт/см}^2$. Увеличивая интенсивность падающего излучения до $0.45 \pm 0.02 \text{ Вт/см}^2$, EQE_{UC} увеличилась до $8.0 \pm 0.2\%$ с нормированным значением $0.177 \pm 0.010 \text{ см}^2/\text{Вт}$. Стоит отметить, что данные значения EQE_{UC} оказались выше всех ранее приведенных материалов.

В статье [55] авторы исследовали оптические свойства фтороцирконатного стекла с 9,1% ионов Er^{3+} . Используя высокую интенсивность падающего излучения с плотностью мощности 107 Вт/см^2 , авторы получили значение EQE_{UC} равное 1.6% с довольно низким нормированным значением $10^{-9} \text{ см}^2/\text{Вт}$.

Фторидное стекло, содержащее 2.25% ионов Er^{3+} и 0.1% ионов Yb^{3+} , исследовалось авторами работы [56]. Возбуждение происходило на длине волны 1480 нм, а значение EQE_{UC} составляло 0.4% (нормированное значение $6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{Вт}$) при плотности мощности 67 Вт/см^2 . Авторами было установлено что увеличение количества совместного легирования ионов Yb^{3+}

фактически уменьшало апконверсионное излучение при возбуждении на длине волны около 1500 нм.

В работе [36] к задней части двухстороннего кремниевого солнечного элемента закрепляли фторидное стекло ZBLAN:Er (4,7%). Возбуждали комбинированную систему на длине волны 1540 нм с интенсивностью пучка 141 Вт/см². Значение внешней апконверсионной квантовой эффективности составило 1.4%. Аналогичное исследование, при тех же условиях, проводилось для неупорядоченного кристалла CaF₂-YF₃:Er (5%) EQE_{UC} которого составила 2.4%. Из-за высокой интенсивности излучения результирующие нормализованные значения EQE_{UC} получились довольно низкие: 1,21*10⁻⁴ см²/Вт и 1,7*10⁻⁴ см²/Вт соответственно.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ОПИСАНИЯ УСТАНОВОК И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1 Объекты исследования

В данной работе исследовались твердые растворы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ и $\text{LiLiF}_4\text{:Er}$ имеющие структуру флюорита и шеелита соответственно (табл. 2). Для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ концентрация ионов Er^{3+} изменялась в пределах 0.5-2%. Для кристаллов $\text{LiLiF}_4\text{:Er}$ концентрация ионов Er^{3+} изменялась в пределах 5-15%. Для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ концентрация ионов Ho^{3+} изменялась в пределах 0.5-3%.

Таблица 2 – Объекты исследования.

Твердые растворы имеющие структуру флюорита		Твердые растворы со структурой шеелита
$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ (0.5%)	$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (0.5%)	$\text{LiLiF}_4\text{:Er}$ (5%)
$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ (1%)	$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (1%)	$\text{LiLiF}_4\text{:Er}$ (10%)
$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ (1.5%)	$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (1.5%)	$\text{LiLiF}_4\text{:Er}$ (15%)
$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ (2%)	$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (2%)	-
-	$\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (3%)	-

Все исследуемые монокристаллы были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумной камере в графитовых тиглях с графитовым нагревателем сопротивления и графитовыми тепловыми экранами [57]. Исследуемые образцы со структурой флюорита, были выращены в Институте общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук. Твердые растворы со структурой шеелита были выращены в Казанском федеральном университете.

2.2 Описание установок и методов для регистрации спектров поглощения и люминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в монокристаллах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}^{3+}$ и $\text{LiLiF}_4\text{:Er}$

Спектры поглощения ионов Er^{3+} и Ho^{3+} исследуемых монокристаллов регистрировались на сканирующий двулучевой спектрофотометр с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 (рисунок 2.1). В качестве источников излучения использовались дейтериевая (175-320 нм) и галогенной лампы накаливания (320-3300 нм). Разрешение данного спектрофотометра составляет 0.2 нм для инфракрасной (ИК) области спектра и 0.05 для видимой и ультрафиолетовой (УФ). Для регистрации спектра в видимой и УФ области (175-860 нм) используется фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в качестве детектора излучения, а для ИК области (860-3300 нм). стабилизированный по температуре PbS-детектор.

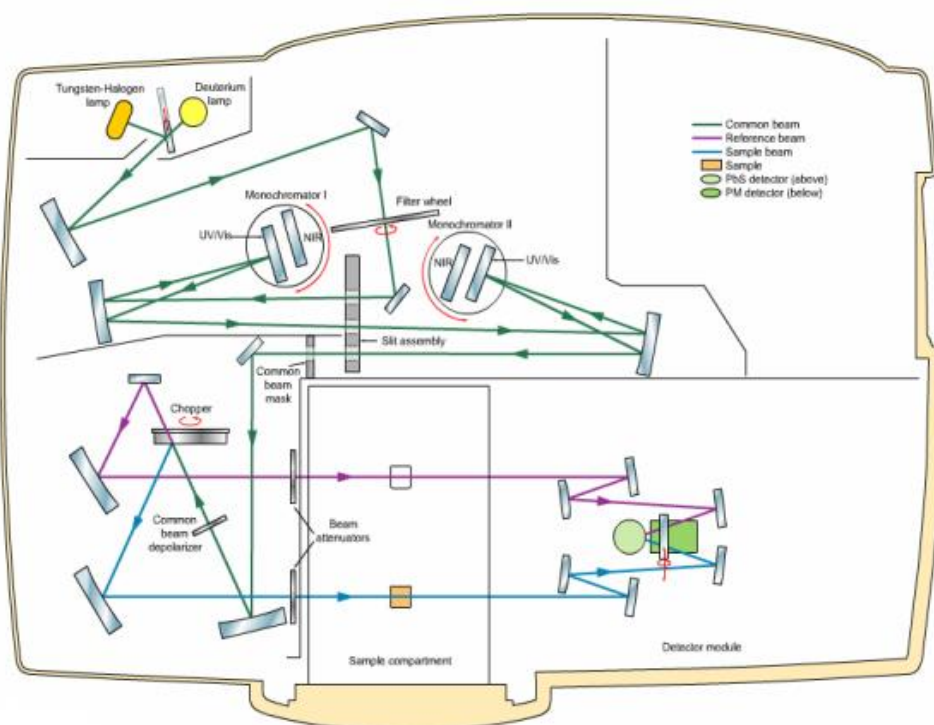


Рисунок 2.1 Оптическая схема спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950

Регистрация спектров поглощения осуществлялась по двулучевой схеме. С одной и той же скоростью при сканировании в заданной области спектра регистрировалась следующая величина:

$$Lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \tau_0(\lambda) + D(\lambda), \quad (1.1)$$

где $I(\lambda)$ интенсивность света после прохождения через кристалл, $I_0(\lambda)$ интенсивности света в отсутствии кристалла, $\tau_0(\lambda)$ потери на френелевское отражение от поверхностей образца и рассеяние в кристаллической матрице, $D(\lambda)$ – оптическая плотность твердого раствора.

Исключение величины $\tau_0(\lambda)$ осуществлялось следующим образом. Строилась кривая зависимости $Lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = f(\lambda)$. Выражая оптическую плотность из выражения (1.1) получаем $D(\lambda) = Lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) - \tau_0(\lambda)$. Таким образом, оптическая плотность, обусловленная поглощением редкоземельного иона в кристалле, находилась при условии, что величина $Lg\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)$ отсчитывалась от уровня $\tau_0(\lambda)$, где $D(\lambda) = 0$.

Далее, исходя из закона Бугера строилась зависимость коэффициента поглощения от длины волны:

$$k(\lambda) = \frac{D(\lambda) * Ln(10)}{l}, \quad (1.2)$$

где l – толщина исследуемого кристаллического образца. А с учетом концентрации примесного иона по формуле 1.3 определялись зависимости сечения поглощения для предполагаемых возбуждаемых переходов ионов Er^{3+} и Ho^{3+} .

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{N}, \quad (1.3)$$

где λ – длина волны, $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения, N – концентрация в штуках.

Регистрация спектров люминесценции фторидов производилась с помощью установки на базе спектрофотометра Horiba FHR 1000. Перед регистрацией спектров излучения кристаллов спектральная установка была откалибрована по длинам волн. Калибровка спектральной чувствительности была проведена с помощью эталонного источника [58-59]. В качестве эталона выступала лампа ТРШ 1045-2200. Исходя из справочных данных строился график излучательной способности вольфрама для выбранного участка спектральной области. С другой стороны, по формуле Планка имеющей вид:

$$\varepsilon = \frac{\pi c^2}{\lambda^5} \frac{h}{e^{k\lambda T} - 1}, \quad (1.4)$$

строился график излучения абсолютно черного тела. Эталонный график спектрального распределения энергии калибровочной вольфрамовой лампы накаливания получается после перемножения этих зависимостей. В выбранном ранее участке спектральной области регистрировалось излучение калибровочной лампы. Поправочный коэффициент находился при делении значений интенсивностей в эталонном спектре на значения интенсивностей в спектре, зарегистрированном экспериментально. Калибровка спектральной установки была проведена в диапазоне длин волн 380-1100 нм. При умножении каждой точки экспериментальной кривой измеряемой величины на соответствующий коэффициент поправочной функции был получен истинный спектр измеряемой величины в указанном спектральном диапазоне [58].

2.3 Методика определения внутреннего и внешнего энергетического выхода апконверсионной люминесценции

Важнейшей характеристикой антистоксовых материалов является апконверсионный квантовый выход (upconversion quantum yield или UCQY). Выделяют два вида UCQY: внутренний (internal) и внешний (external).

Внутренний квантовый выход определяется как отношение потока апконверсионных фотонов, испущенных образцом (P_{lum}), к потоку фотонов, поглощенных образцом (P_{abs}):

$$internal UCQY = \frac{P_{lum}}{P_{abs}} \quad (1.5)$$

Внутренний UCQY описывает эффективность апконверсионного процесса, протекающего при возбуждении инфракрасным излучением. Однако данная характеристика ограничена и не может превышать 50% т.к. чтобы получить один высокоэнергетический фотон входящий в P_{lum} должны быть поглощены как минимум два низкоэнергетических фотона которые входят в P_{abs} .

Внешний UCQY определяется как отношение потока апконверсионных фотонов, испущенных образцом (P_{lum}) к потоку фотонов, падающих на образец (P_{inc}):

$$external UCQY = \frac{P_{lum}}{P_{inc}} \quad (1.6)$$

Внешний UCQY является лучшей характеристикой для оценки эффективности апконверсионных материалов. Между внешним и внутренним UCQY существует связь, осуществляемая через коэффициент A_{UC} , который называется поглощающей способностью апконверсионного материала:

$$external UCQY = internal UCQY * A_{UC} \quad (1.7)$$

Помимо перечисленных выше характеристик авторы научных работ часто используют ещё одну величину, называемую эффективностью преобразования энергии (energy conversion efficiency). Она представляет собой отношение энергии апконверсионных фотонов, испущенных образцом (E_{lum}) к поглощенной (E_{abs}) или падающей (E_{inc}) на образец энергии фотонов:

$$\text{internal energy conversion efficiency} = \frac{E_{lum}}{E_{abs}} \quad (1.8)$$

$$\text{external energy conversion efficiency} = \frac{E_{lum}}{E_{inc}} \quad (1.9)$$

По своей природе эту величину можно назвать энергетическим выходом апконверсионной люминесценции. Сравнивая с UCQY можно отметить, что данная характеристика всегда будет иметь большую величину чем квантовый выход, поскольку энергия одного испускаемого апконверсионного фотона выше энергии одного падающего фотона. В данной работе для характеристики эффективности процесса апконверсионного преобразования антистоксовых материалов был определён внутренний энергетический выход апконверсионной люминесценции который обозначался как $B_{эн}$ и рассчитывался по формуле 1.8.

В фотовольтаике, для характеристики полноценной комбинированной системы, включающей в себя солнечную ячейку и апконверсионный материал (апконвертер) используют величину называемую внешней апконверсионной квантовой эффективностью (external upconversion quantum efficiency или EQE_{UC}). Она определяется как отношение дополнительного тока короткого замыкания $\Delta I_{SC,UC}$ (short-circuit current due to upconversion), возникающего из-за наличия апконвертера, деленного на элементарный заряд q к потоку падающих фотонов на комбинированную систему (P_{inc}):

$$EQE_{UC} = \frac{\Delta I_{SC,UC}}{q * P_{inc}} \quad (1.10)$$

EQE_{UC} часто определяют, используя монохроматическое лазерное излучение для возбуждения комбинированной системы. Результаты таких исследований дают только первое представление о её эффективности. Наиболее значимыми исследованиями являются работы с использованием широкополосного освещения получаемого с помощью солнечных имитаторов. Такие значения $EQE_{UC}(\lambda_{inc})$ являются самыми достоверными показателями эффективности комбинированной системы [6].

Корректное сравнение перечисленных выше характеристик, определенных при различных интенсивностях возбуждения, возможно только с помощью их нормированных значений. Впервые, такое решение предложили Азель и Песиль для UCQY [60-61]. Для этого исходное значение характеристики нужно разделить на плотность мощности возбуждающего пучка [$\text{Вт}/\text{см}^2$] и тем самым получить нормированное значение этой величины.

Существуют различные методики определения апконверсионного квантового выхода люминесценции (UCQY) [62], однако, как правило, для сбора всего света, который испускается, передается или отражается образцом, и для учета пространственно-неоднородного распределения света используется интегрирующая сфера. Даже в настоящее время существует проблема с точным и надежным определением квантовых выходов люминесценции [62-63]. Наиболее часто выделяют три метода для характеристики апковерсионных материалов, которые в свою очередь подразделяются на абсолютный и относительные.

При абсолютном методе измерения квантового выхода используется точно откалиброванная система с учетом спектральной чувствительности экспериментальной установки. Калибровка системы происходит с помощью источника света с точно известными спектрами излучения и плотностью потока фотонов. Такой метод является наиболее надежным.

При относительном методе сигнал от исследуемого образца сравнивается с сигналом эталонного образца с известным квантовым выходом. Точность определения квантового выхода таким методом зависит от точности измерения квантового выхода эталонного образца. В работе [64] сообщался квантовый выход 0.048% для часто используемого эталонного красителя IR26, однако в работе [65] тот же краситель имел квантовый выход 0.11% что составляет несоответствие в 2,3 раза с предыдущим исследованием. Вследствие этого достоверность значений UCQY, определенных с помощью относительного метода вызывает сомнения у многих ученых.

Третий метод определения UCQY следует из результатов измерения электрических характеристик солнечной ячейки с апконверсионным материалом и без него [26,28]. Необходимо учитывать коэффициент пропускания солнечного элемента для фотонов подзоны и КПД самой ячейки. Однако, метод может иметь довольно большие неопределенности, например, нет гарантий что все испущенные апконвертером фотоны будут собираться на солнечном элементе.

Методы измерения энергетического выхода аналогичны методам измерения квантового выхода. В настоящем исследовании использовался абсолютный метод для определения внутреннего апконверсионного энергетического выхода ($B_{эн}$). Схема используемой для эксперимента установки изображена на рисунке 2.2. Калибровка системы осуществлялось при помощи эталонного источника галогенного излучения с известной спектральной мощностью. В качестве источника возбуждения (1) для материалов, легированных ионами Er^{3+} , использовался волоконный лазер, излучающий на длине волны 1532 нм. Источником излучения для материалов легированных ионами Ho^{3+} являлся твердотельный лазер на основе $LiYF_4:Tm$ излучающий на длине волны 1912 нм. Излучение лазера, с помощью оптической системы, попадало на образец монокристалла (2) находившегося в интегрирующей сфере OL IS-670-LED (3). Наблюдалась апконверсионная люминесценция, спектральная мощность которой (P_{lum}) регистрировалась с помощью спектрорадиометра OL-770 VIS/NIR (4). Вывод полученной информации осуществлялся с помощью компьютера (5).

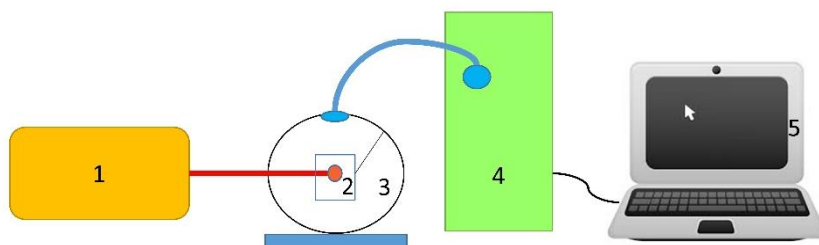


Рисунок 2.2 Установка для регистрации энергетического выхода апконверсионной люминесценции концентрационной серии монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}^{3+}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}^{3+}$ и $\text{LiLiF}_4\text{:Er}$

Поглощенная мощность (P_{abs}) определялась разностью падающего (P_{inc}) и прошедшего (P_{ch}) через образец возбуждающего излучения с помощью измерителя мощности UP19K–110F–H9–D0:

$$P_{abs} = P_{inc} - P_{ch} \quad (1.11)$$

Применяя найденные величины и используя формулу 1.8 были рассчитаны значения внутренних апконверсионных выходов для всех исследуемых монокристаллов. Результаты расчетов можно наблюдать в главе 3.

2.4 Методика определения координат цветности и коррелированной цветовой температуры

Помимо энергетического выхода с помощью интегрирующей сферы были рассчитаны координаты цветности и цветные температуры изучаемых образцов монокристаллов. Для их определения использовался стандартный колориметрический наблюдатель МКО 1931 (X, Y) [66].

Основными свойствами исследуемых объектов, ответственными за его цвет, являются спектральные коэффициенты пропускания $\tau(\lambda)$ для прозрачных объектов и отражения $\beta(\lambda)$ для не прозрачных. В данном исследовании исследовались прозрачные монокристаллы, поэтому регистрировался коэффициент пропускания $\tau(\lambda)$. Произведение коэффициента пропускания $\tau(\lambda)$ на величину $S(\lambda)\Delta\lambda$, определяющую спектральный лучистый поток среды, падающий на единицу поверхности объекта внутри малого интервала длин волн $\Delta\lambda$, определяет относительное спектральное распределение энергии $\varphi(\lambda)\Delta\lambda$ исследуемых образцов, которое в свою очередь определяет цвет и достигает глаза наблюдателя:

$$\varphi(\lambda)\Delta\lambda = \tau(\lambda)S(\lambda)\Delta\lambda \quad (1.12)$$

Координаты цвета каждого спектрального стимула с длиной волны λ в равноэнергетическом спектре задаются с помощью удельных координат $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ (функций сложения) которые определяют стандартного колориметрического наблюдателя МКО 1931 г.. Однако спектральные компоненты $\varphi(\lambda)\Delta\lambda$ исследуемых объектов не будут образовывать равноэнергетического спектра. Они будут образовывать спектр, компоненты которого существенно изменяются с изменением длины волны. Поэтому для того чтобы получить удельные координаты цвета спектральных компонентов, нужно просто взять произведения для всех длин волн: $\varphi(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda$, $\varphi(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda$, $\varphi(\lambda)\bar{z}(\lambda)\Delta\lambda$.

Суммировав соответствующие координаты для всех длин волн можно получить координаты цвета для полного спектра $\varphi(\lambda)\Delta\lambda$ исследуемых образцов. Такой метод называется «методом взвешенных ординат».

$$X = k \sum_{\lambda}^n \varphi(\lambda)\bar{x}(\lambda)\Delta\lambda \quad (1.13)$$

$$Y = k \sum_{\lambda}^n \varphi(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda \quad (1.14)$$

$$Z = k \sum_{\lambda}^n \varphi(\lambda)\bar{z}(\lambda)\Delta\lambda \quad (1.15)$$

где k - нормирующий коэффициент, значения которого для несамосветящихся объектов удобно принять следующими:

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda}^n s(\lambda)\bar{y}(\lambda)\Delta\lambda} \quad (1.16)$$

Метод расчета координат цвета называется «методом взвешенных ординат», поскольку каждая ордината кривой (1.12) отложенная при заданном значении длины волны λ взвешена ординатами функций сложения $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ для этой длины волны.

Рассчитав координаты цвета цветового стимула можно легко определить координаты цветности по формулам (1.17) и (1.18):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (1.17)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (1.18)$$

Суть определения коррелированных цветовых температур (КЦТ) состоит в следующем [66-67]. Когда происходит нагрев чёрного тела его спектр меняется и его цветность очерчивает определённую траекторию на цветовой системе координат (равноконтрастной диаграмме МКО 1960 г.). Данная траектория называется линией чёрного чёрного тела (ЛЧТ). Среди всех точек этой линии, будет одна, расстояние между которой и цветностью (соответствующей, излучению одного из образцов исследуемого монокристалла) будет наименьшим. В этом случае, мы условно припишем данной цветности значение цветовой температуры соответствующее ближайшей к ней точке ЛЧТ, это и будет коррелированной

цветовой температурой исследуемого образца. Следствием данного определения является тот факт, что точки лежащие на перпендикуляре к линии чёрного тела будут иметь одни и те же значения КЦТ. В колориметрии данные перпендикуляры получили название линий постоянной коррелированной температуры или изотерм.

В настоящее время есть много методов для точного определения коррелированных цветовых температур. Например, «метод треугольника» Йоши Оно состоит в следующем. Рассчитываются расстояния между цветностью испытуемого излучения и цветностями черного тела, которые берут из таблицы Йоши Оно (табл. 3):

Таблица 3 – Таблица Йоши Оно (сокращенный вариант).

$T_i(K)$	u_i	v_i	d_i	i
1000.00	0.448011	0.354625	0.230361	1
1010.00	0.445681	0.354826	0.228073	2
1020.10	0.443353	0.355026	0.223504	3
1030.30	0.441028	0.355223	0.223504	4
...
4404.38	0.218633	0.329547	0.002536	m-1
4448.42	0.218016	0.329042	0.002328	m
4492.91	0.217407	0.328537	0.002377	m+1
...
19592.54	0.183990	0.277410	0.060959	300
19788.47	0.183939	0.277254	0.061115	301
19986.35	0.183888	0.277100	0.061270	302
20186.21	0.183838	0.276948	0.061423	303

Далее по найденному минимальному расстоянию определяют самую близкую в расчетной таблице цветность. Две соседние к ней цветности (рис. 2.3 соответствуют температурам T_{m-1} и T_{m+1}) и цветность испытуемого излучения образуют треугольник.

$$l = \sqrt{(u_{m+1} - u_{m-1})^2 + (v_{m+1} - v_{m-1})^2} \quad (1.19)$$

$$x = \frac{d_{m-1}^2 - d_{m+1}^2 + l^2}{2l} \quad (1.20)$$

$$T_x = T_{m-1} + (T_{m+1} - T_{m-1}) * \frac{x}{l} \quad (1.21)$$

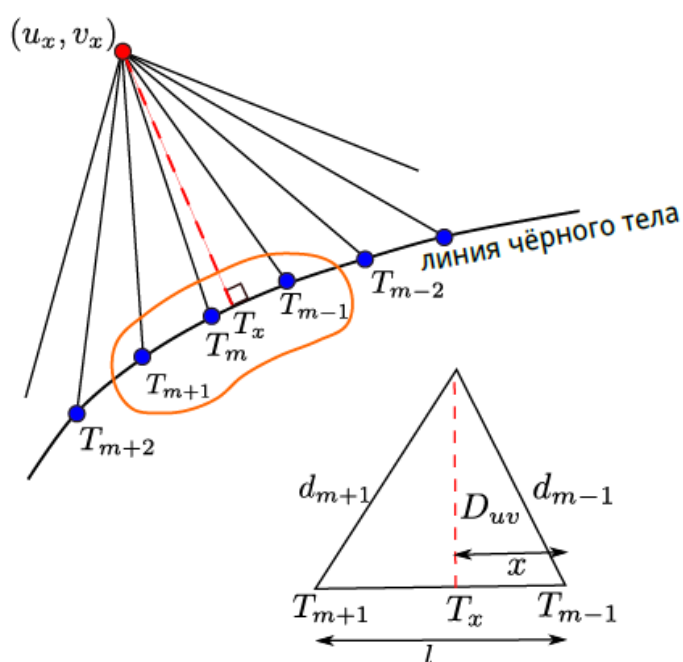


Рисунок 2.3 «Метод треугольника» Йоши Оно

Если предположить, что температура по основанию этого треугольника распределена равномерно, то для нахождения искомой температуры можно воспользоваться линейной интерполяцией. Но поскольку это не совсем так, то Йоши Оно для шага температур в 1% вводит поправочный множитель равный значению 0.99991.

$$T_{x,cor} = T_x * 0.99991 \quad (1.22)$$

ГЛАВА 3. АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ И $\text{LiLuF}_4\text{:Er}$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИНФРАКРАСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

3.1 Апконверсионная люминесценция монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+}

Знание абсорбционных и люминесцентных свойств апконверсионных материалов позволяет в первую очередь оценить возможность их применения для повышения эффективности солнечных элементов.

Для изучения абсорбционных свойств концентрационного ряда монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ легированных ионами Er^{3+} были зарегистрированы спектры поглощения. На рисунке 3.1 представлен обзорный спектр поглощения твердого раствора $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}(2\%)$ в единицах оптической плотности. Изображенные полосы поглощения обусловлены переходами с основного уровня $^4\text{I}_{15/2}$ на уровни $^2\text{I}_{11/2}$, $^4\text{D}_{7/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , при температуре 300 К.

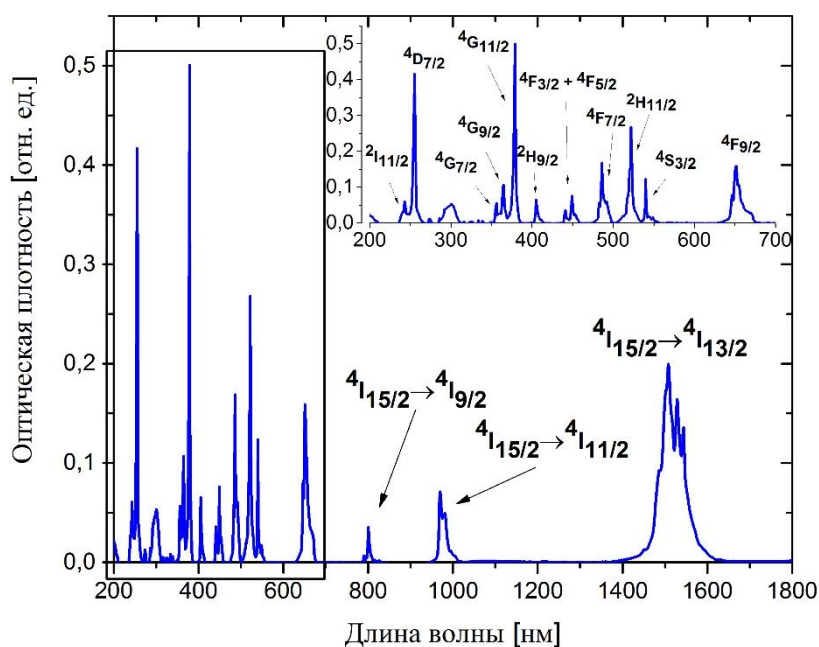


Рисунок 3.1 Обзорный спектр поглощения монокристалла $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}(2\%)$, при $T=300\text{ K}$

Особый интерес представляет собой переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ соответствующий диапазону длин волн от 1400 до 1625 нм. Излучение солнца в этом промежутке не способна поглотить на данный момент ни одна солнечная батарея (рис 1.1). Спектральные зависимости сечений поглощения для данного перехода ионов Er^{3+} приведены на рисунке 3.2. Максимальные сечения поглощения кристаллов $CaF_2-SrF_2:Er$ для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} были зафиксированы на длине волны 1508 нм и составили $7.1 \cdot 10^{-21}$, $6 \cdot 10^{-21}$, $6.5 \cdot 10^{-21}$ и $6.6 \cdot 10^{-21}$ cm^2 для концентраций ионов Er^{3+} 0.5%, 1%, 1.5% и 2 % соответственно. Небольшая разница в пиках поглощения на рисунке 3.2 может быть объяснена флуктуацией концентрации ионов Er^{3+} .

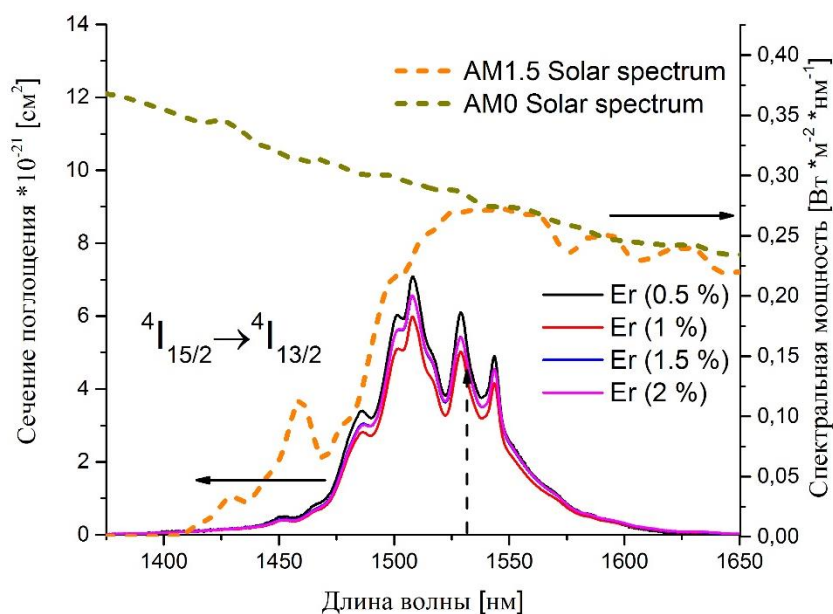


Рисунок 3.2 Спектральная зависимость сечений поглощения для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} для кристаллов $CaF_2-SrF_2:Er$ и спектр солнечного излучения над атмосферой (спектр Солнца AM0) и на поверхности (спектр Солнца AM1.5), $T=300$ К [68-71]

Из анализа поглощения кристаллов $CaF_2-SrF_2:Er$ и спектров солнечного излучения над атмосферой и на поверхности земли можно сделать вывод, что данный люминофор потенциально способен преобразовывать низкоэнергетические фотоны в широком спектральном диапазоне 1400-1625 нм.

При лазерном возбуждении кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ волоконным лазером на длине волны 1531,8 нм, была выявлена апконверсионная люминесценция в видимом ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^5\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и инфракрасном ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) спектральном диапазоне (рис. 3.3а). Увеличение концентрации ионов Er^{3+} не привело к значительным изменениям интенсивности люминесценции в видимом спектральном диапазоне длин волн, но спектральная мощность в инфракрасной области выросла. Наиболее интенсивным свечением в зеленой и инфракрасной области длин волн, обладал образец с концентрацией 2 % ионов Er^{3+} . Монокристалл с 1.5 % ионов Er^{3+} лучше всего люминесцировал в красном диапазоне длин волн. Апконверсионное излучение кристалла $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ хорошо согласуется со спектральной чувствительностью кристаллических кремниевых солнечных элементов (рис 3.4).

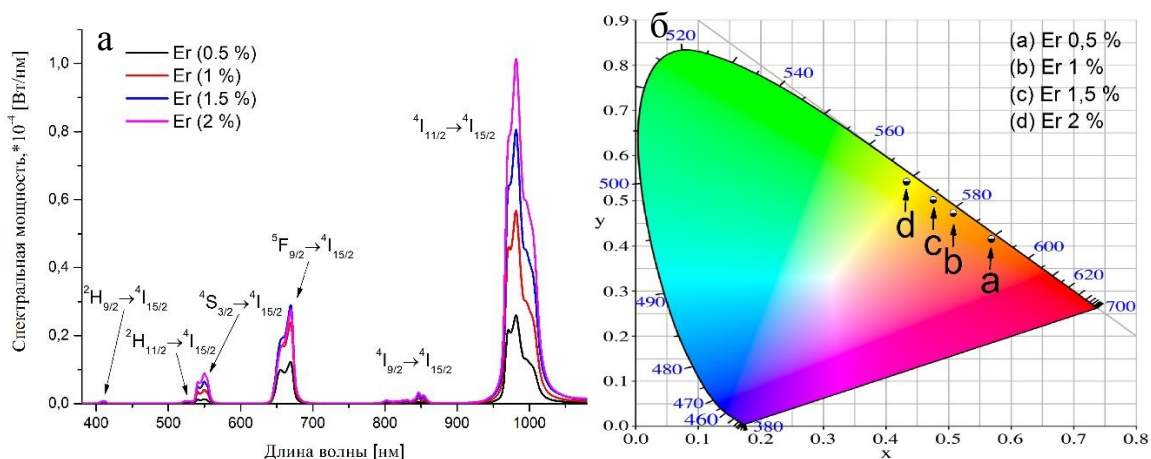


Рисунок 3.3 а) Спектры люминесценции монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ для всех концентраций б) Диаграмма цветности твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$, при $T=300\text{ K}$

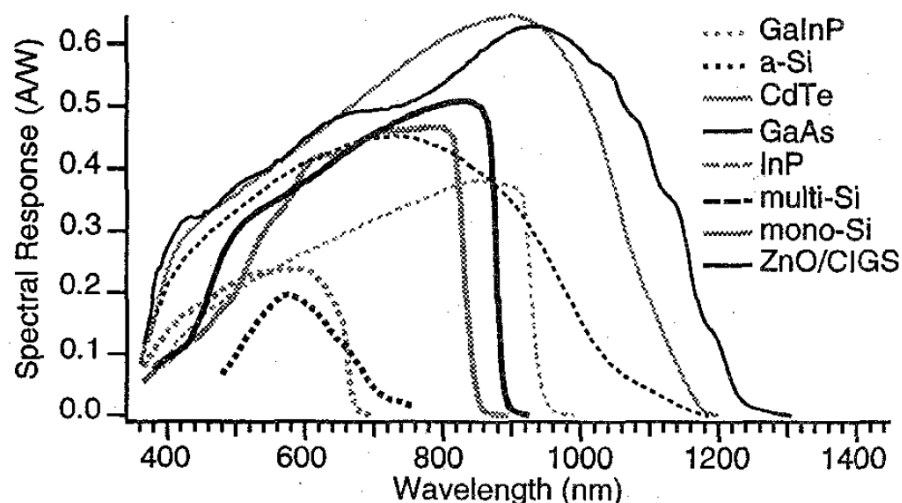


Рисунок 3.4 Спектральная чувствительность различных типов солнечных ячеек [72-73]

Так как антистоксова люминесценция представляет собой многофотонный процесс, то её интенсивность зависит от плотности мощности возбуждающего излучения и в отсутствие насыщения определяется как: $I_{\text{апконверсии}} \sim P^n$, где n – количество поглощенных фотонов, которые необходимы для заселения верхнего энергетического уровня. Для изучения механизмов ответственных за возникновение апконверсионной люминесценции были определены значения тангенса угла наклона (n) зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от плотности мощности падающего возбуждения (табл. 4). Анализируя полученные значения и литературные данные было выявлено, что механизмы межзонного взаимодействия ответственны за возникновения антистоксовой люминесценции в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$. Уменьшение значений тангенса объясняется конкуренцией следующих процессов: межзонные апконверсионные механизмы взаимодействия, многофононная безызлучательная релаксация и излучательная релаксация.

Таблица 4 – Значения тангенса угла наклона зависимости интенсивности ан- тистоксовой люминесценции от падающей мощности возбуждения для кри- сталлов CaF₂-SrF₂:Er

Монокристалл	n		
	549 нм	669 нм	981 нм
CaF ₂ -SrF ₂ :Er (0.5%)	1.8	1.4	0.9
CaF ₂ -SrF ₂ :Er (1%)	1.7	1.2	0.8
CaF ₂ -SrF ₂ :Er (2%)	1.4	1	0.8

С помощью спектрорадиометра и интегрирующей сферы были рассчитаны цветовые координаты и температуры (табл. 5). На диаграмме цветности изображенной на рисунке 3.3б, можно увидеть, как при увеличении концентрации легирующего компонента менялся цвет свечения монокристаллов. Цветовые температуры изменялись в диапазоне 1737 – 3904К.

Таблица 5 – Анконверсионный энергетический выход люминесценции, цве- товые координаты и температуры концентрационной серии монокристаллов CaF₂-SrF₂:Er

Образец	V _{эн} , %	X	Y	T, K
CaF ₂ -SrF ₂ :Er(0.5%)	5.1	0.5681	0.4195	1737
CaF ₂ -SrF ₂ :Er(1%)	9.1	0.5073	0.4770	2585
CaF ₂ -SrF ₂ :Er(1.5%)	9.9	0.4756	0.5067	3136
CaF ₂ -SrF ₂ :Er(2%)	11.4	0.4331	0.5464	3904

Энергетический выход монокристаллов CaF₂-SrF₂:Er определялся при плотности мощности 283 Вт/см². Максимальное значение 11.4% было получено для образца CaF₂-SrF₂:Er(2%) в диапазоне длин волн спектральной чувствительности кристаллического кремневого элемента 380-1100 нм (табл.

5). Для 380-780 нм максимальное значение энергетического выхода составило 2.1% для образца $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}(1\%)$.

Таким образом, проведенное исследование показало, что кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией обусловленной электронными переходами ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^5\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением в области 1.5 мкм. Для исследованных составов с концентрациями ионов Er^{3+} 0.5%, 1%, 1.5% и 2% наблюдается свечение с коррелированными цветовыми температурами в диапазоне 1737 К, 2585 К, 3136 К и 3904 К, соответственно. Изменение плотности мощности возбуждения в диапазоне 100-300 Вт/см² не приводит к изменению КЦТ излучения люминофоров. Максимальное значение энергетического выхода антистоксовой люминесценции в спектральных диапазонах 380-1100 нм и 380-780 нм составило 11.4% и 2.1%, соответственно.

Кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ обладают широкими полосами поглощения в инфракрасной спектральной области и способны поглощать широкий спектральный диапазон излучения солнца как на поверхности земли, так и над атмосферой. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что кристаллические соединения $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ могут быть использованы для увеличения эффективности работы солнечных батарей.

3.2 Апконверсионная люминесценция монокристаллов LiLuF₄:Er при возбуждении на уровень ⁴I_{13/2} ионов Er³⁺

На рисунке 3.5 представлен спектр поглощения ионов Er³⁺ в монокристалле LiLuF₄. Изображенные полосы поглощения обусловлены переходами с основного уровня ⁴I_{15/2} на уровни ²I_{11/2}, ⁴D_{7/2}, ⁴G_{7/2}, ⁴G_{9/2}, ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2}, ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2} ионов Er³⁺, при температуре 300 К.

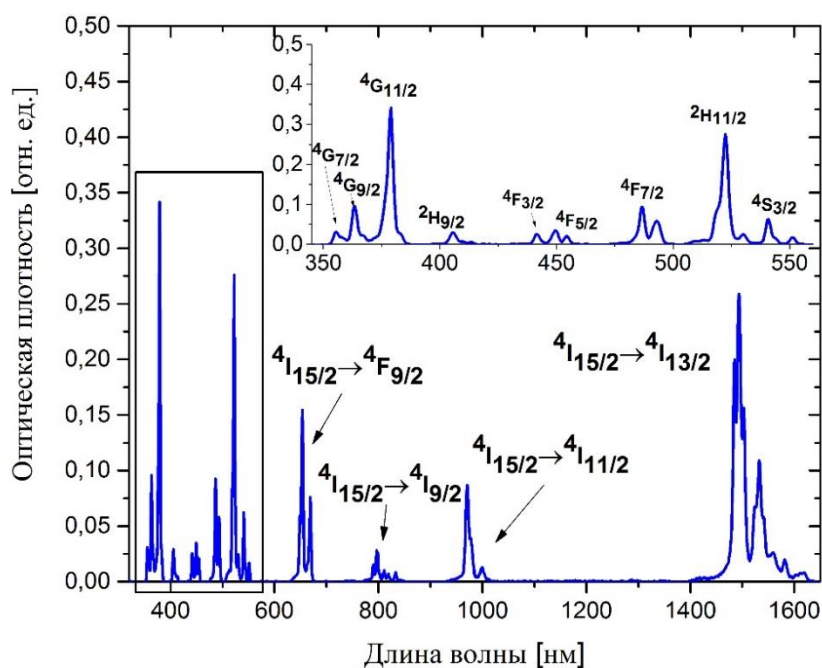


Рисунок 3.5 Спектр поглощения монокристалла LiLuF₄:Er (5 %) для диапазона длин волн 350-1650 нм, при T=300 К

В отличие от монокристаллов CaF₂-SrF₂:Er обладающих многоцентровой структурой флюорита, твердые растворы LiLuF₄:Er обладают структурой шеелита и являются одноцентровыми кристаллами, что сказывается на более высоких пиковых значениях сечений поглощения и люминесценции. Кроме этого, в отличие от флюоритов они обладают анизотропией оптических свойств. Спектральные зависимости сечений поглощения для перехода ⁴I_{15/2}→⁴I_{13/2} ионов Er³⁺ приведены на рисунке 3.6.

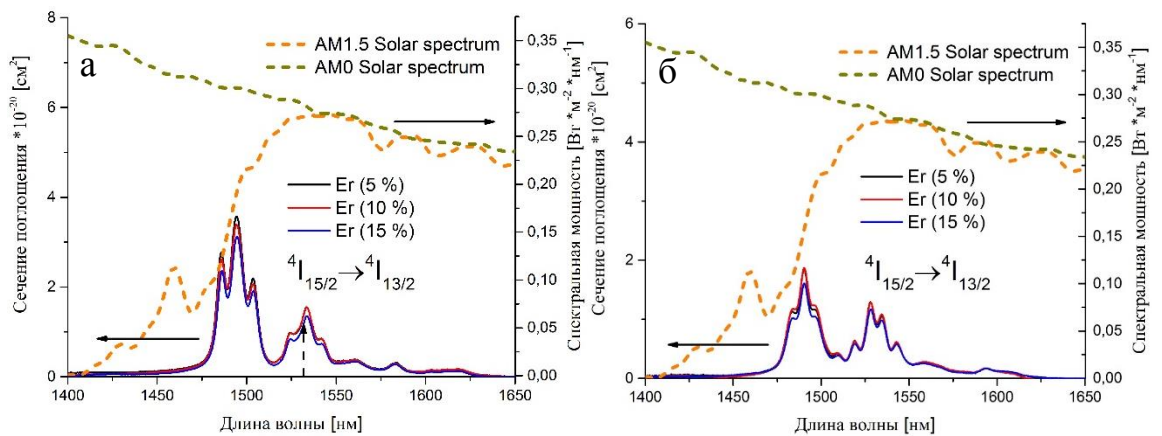


Рисунок 3.6 Спектральная зависимость сечений поглощения для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} для π – поляризации (а) и σ – поляризации (б) кристаллов $LiLuF_4:Er$ и спектр солнечного излучения над атмосферой (AM0) и на поверхности (AM1.5)

Максимальные значения сечений поглощения для кристаллов $LiLuF_4$ легированных 5 мол.%, 10 мол.% и 15 мол.% ионов Er^{3+} для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} наблюдались на длине волны 1494 нм и составили $3,6 \times 10^{-20}$, $3,4 \times 10^{-20}$ и $3,1 \times 10^{-20}$ cm^2 для π – поляризации. Для σ – поляризации они составили $1,9 \times 10^{-20}$, $1,9 \times 10^{-20}$ и $1,6 \times 10^{-20}$ cm^2 и наблюдались на длине волны 1490 нм. Небольшой разброс в пиковые значения сечения поглощения может быть объяснён точностью определения концентрации ионов Er^{3+} . Значения сечения поглощения ионов Er^{3+} в кристаллах $LiLuF_4$ на порядок выше сечения ионов Er^{3+} в кристаллах CaF_2-SrF_2 . Из анализа рисунка 3.6 можно сделать вывод, что данные монокристаллы можно потенциально использовать для преобразования солнечного излучения в диапазоне 1450-1625 нм.

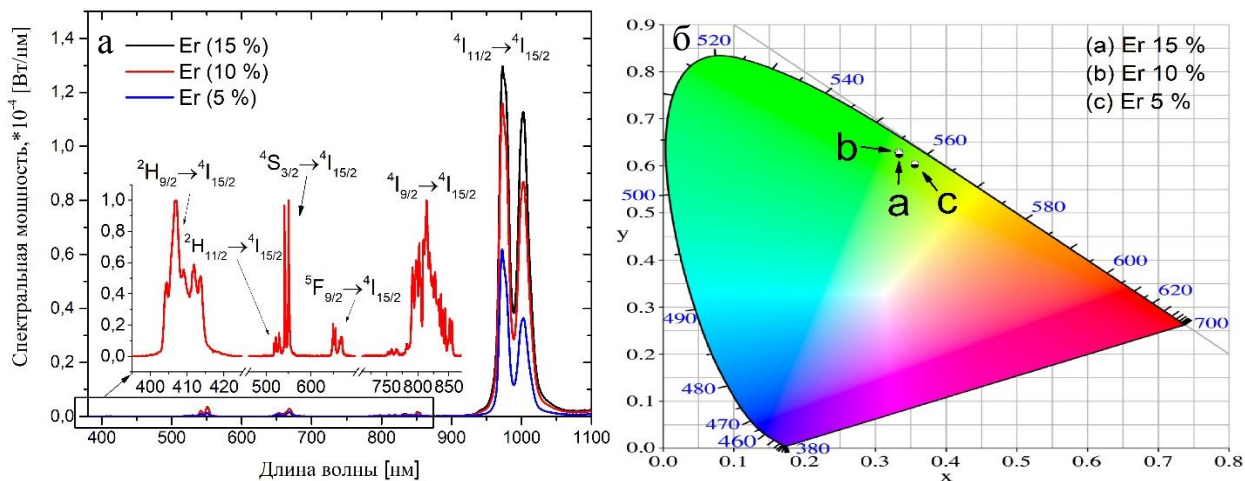


Рисунок 3.7 (а) Спектр апконверсионной люминесценции монокристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$ в видимой и инфракрасной области спектра при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} лазерным излучением с длиной волны 1531.8 нм. (б) Диаграмма цветности твердых растворов $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$.

Спектры люминесценции кристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$ были зарегистрированы при монохроматическом возбуждении волоконным лазером на длине волны 1531.8 нм (рис. 3.7а). Апконверсионный характер излучения наиболее сильно проявлялся в спектральном диапазоне 900-1100 нм соответствующему переходу $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Интенсивность излучения в инфракрасной области возрастала с увеличением концентрации. В видимой области спектра, зеленая люминесценция доминировала по сравнению с красной и синей для всех образцов. Апконверсионное излучение кристалла $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$ хорошо согласуется со спектральной чувствительностью кристаллических кремниевых солнечных элементов (рис. 3.4).

Значения тангенса угла наклона n зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от плотности мощности падающего возбуждения для концентрационной серии монокристаллов $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$ представлены в таблице 6. Анализ значений тангенса угла наклона n зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от плотности мощности падающего возбуждения показал, что механизмы межионного взаимодействия ответственны за возникновения антистоксовой люминесценции в кристаллах $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$

Таблица 6 – Значения тангенса угла наклона зависимости интенсивности ан-тистоксовой люминесценции от падающей мощности возбуждения для твер-дых растворов LiLuF₄:Er

Монокристалл	n		
	549 нм	669 нм	981 нм
LiLuF ₄ :Er (5%)	1.4	1.2	1
LiLuF ₄ :Er (10%)	0.9	1	1
LiLuF ₄ :Er (15%)	0.8	1	0.9

Анализ координат цветности показал, что апконверсионная люминесценция твердых растворов LiLuF₄:Er характерна для цветовых температур указанных в таблице 7. На диаграмме цветности (рис. 3.7б) видно, что при увеличении концентрации легирующего P3 иона цвет свечения принимает более зеленый оттенок.

Таблица 7 – Анконверсионный энергетический выход люминесценции, цве-товые координаты и температуры концентрационной серии монокристаллов LiLuF₄:Er

Образец	B _{эн} , %	X	Y	T, K
LiLuF ₄ :Er (5%)	6.3	0.3560	0.6077	5138
LiLuF ₄ :Er (10%)	10.4	0.3343	0.6297	5482
LiLuF ₄ :Er (15%)	10.4	0.3334	0.6333	5496

Наибольшее значение энергетического выхода для диапазона 380-1100 нм составило значение 10.4% и наблюдалось при плотности падающей мощности 292 Вт/см² для образцов с концентрацией 10% и 15%.

Таким образом, при возбуждении излучением с длиной волны 1532 нм кристаллы LiLuF:Er обладают апконверсионной люминесценции в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Наблюдаемая люминесценция

соответствует переходам ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Данные соединения обладают зеленым свечением, которое соответствует изменению цветовой температуры 5138 К, 5482 К и 5496 К для концентраций 5%, 10% и 15% ионов Er^{3+} , соответственно. Изменение концентраций ионов Er^{3+} не приводит к значительным изменениям отношения интенсивности люминесценции в красном и зеленом спектральном диапазоне длин волн. Максимальный энергетический выход люминесценции для диапазона 380-1100 нм составил 10 % и соответствовал кристаллу $\text{LiLuF}_4:\text{Er}(10\%)$. Широкие полосы поглощения, высокое значение сечения поглощения и энергетического выхода делают монокристаллы $\text{LiLuF}_4:\text{Er}(10\%)$ перспективными кандидатами для использования в солнечных батареях.

3.3 Апконверсионная люминесценция монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}

Ранее мы рассматривали различные апконверсионные материалы, легированные только РЗ ионами Er^{3+} . Отчасти, это обусловлено тем фактом, что данный ион уже продемонстрировал свою эффективность для применения в солнечной энергетике исходя из анализа научных работ и статей по данной тематике. Поиск иных РЗ-ионов эффективных для применения в фотовольтаике является важной задачей, поскольку преобразование энергии солнца с помощью ионов Er^{3+} происходит лишь в области 1.5 мкм. Рассматривая спектр солнечного свечения на поверхности земли представленным на рисунке 1.1 можно наблюдать и другие диапазоны излучения солнца (например, в области 1.2 мкм и 2 мкм) которые не входят в спектральный диапазон работы любых солнечных элементов. Обнаруженная апконверсионная люминесценция ионов Ho^{3+} при возбуждении двухмикронным излучением открыла возможность использовать апконверсионные материалы, легированные данным ионом и в области фотовольтаики. В связи с этим в данном пункте приводятся результаты исследования апконверсионной люминесценции монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм.

Спектр поглощения монокристалла $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (1%) в диапазоне длин волн 250-2250 нм изображен на рисунке 3.8. Он обусловлен переходами $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_2 + ^3\text{K}_8$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_3$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{S}_2(^5\text{F}_4)$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_4$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_5$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Подробный спектр поглощения для двухмикронного перехода $^5\text{I}_8 \leftrightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} твердого раствора $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (3%) наложенный на спектры солнечного излучения в этом диапазоне показан на рисунке 3.9. Спектр поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ частично перекрывается со спектром излучения солнца на поверхности земли и хорошо согласуется с ее излучением над атмосферой. (рис.1.1).

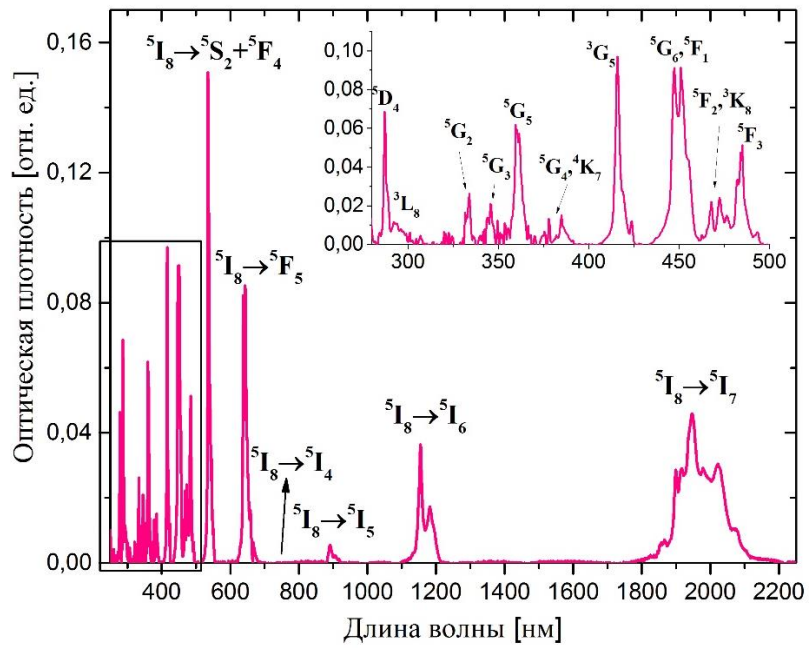


Рисунок 3.8 Обзорный спектр поглощения твердого раствора $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (1%)

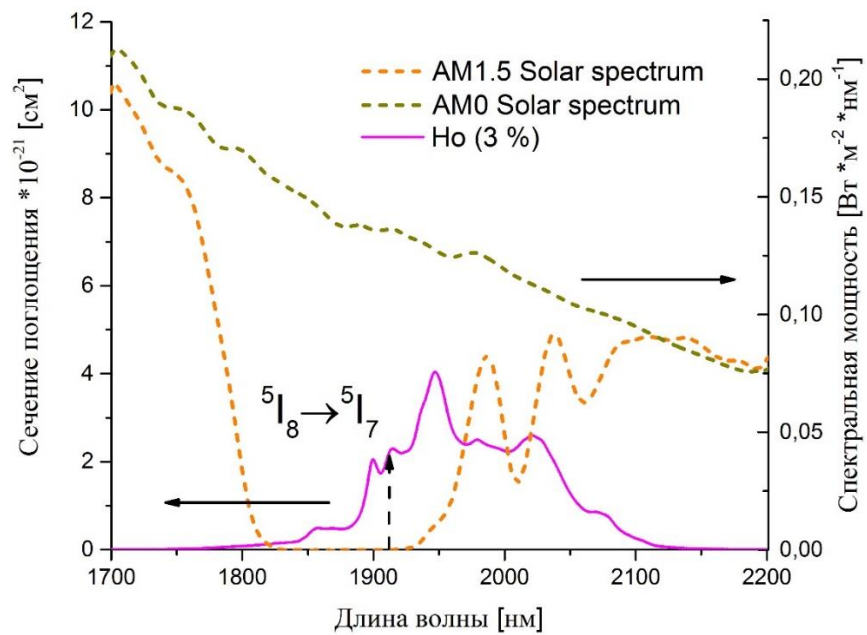


Рисунок 3.9 Спектральная зависимость сечения поглощения перехода $5\text{I}_8 \rightarrow 5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} для кристалла $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (3%) и спектр солнечного излучения над атмосферой (спектр Солнца AM0) и на поверхности (спектр Солнца AM1.5)

Для регистрации спектров люминесценции концентрационной серии монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ использовался твердотельный лазер на основе монокристалла $\text{YLiF}_4\text{:Tm}$. При возбуждении на длине волны 1912 нм была обнаружена апконверсионная люминесценция обусловленная энергетическими переходами $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_7$, $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} (рис. 3.10а). Наиболее интенсивное излучение наблюдалось для образца с максимальной исследуемой концентрацией легирующего иона в 3%. Доминирующая люминесценция проявлялась в красной области спектра около 650 нм. В целом, спектр излучения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ хорошо совпадал со спектральной чувствительностью кристаллических кремниевых солнечных элементов (рис. 3.4).

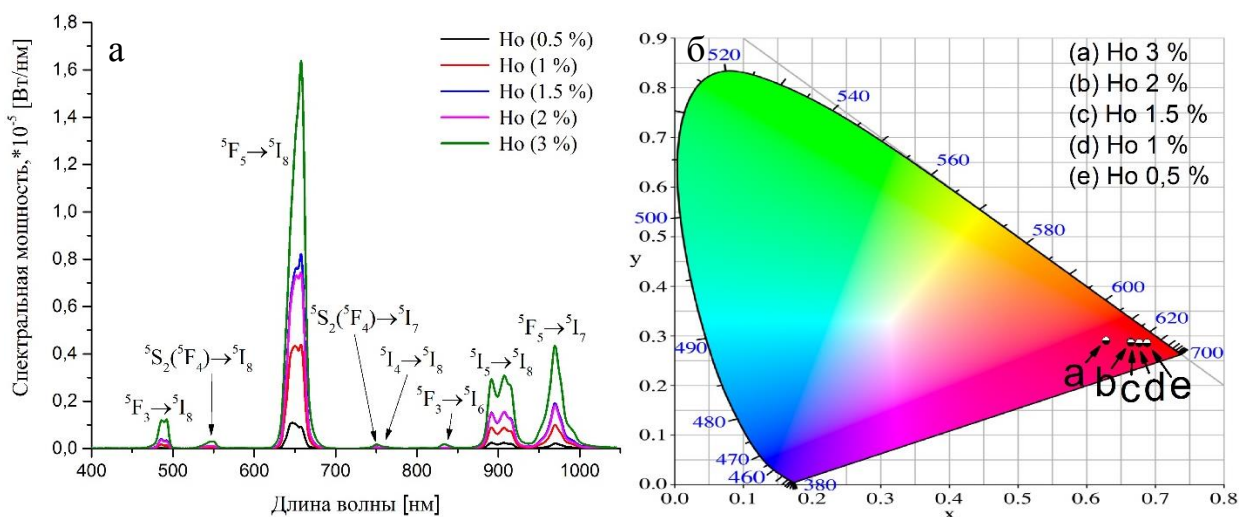


Рисунок 3.10 а) Спектр люминесценции и б) диаграмма цветности твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$

Исследование механизмов ответственных за антистоксову люминесценцию монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ (табл. 8) показало, что доминирующими механизмами являются процессы межионного взаимодействия: кооперативный процесс и процесс последовательной передачи энергии.

Таблица 8 – Значения тангенса угла наклона зависимости интенсивности ан-тистоксовой люминесценции от падающей мощности возбуждения для твердых растворов CaF₂-SrF₂:Ho

Монокристалл	n		
	492 нм	657 нм	970 нм
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho (1%)	2.7	1.9	1.8
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho (3%)	2.5	1.8	1.7

Красный цвет свечения кристаллов идентифицировался с диаграммой цветности, которая изображена на рисунке 3.10б. Однако при увеличении концентрации свечение принимало более оранжевый оттенок. В таблице 9 приведены координаты цветности твердых растворов CaF₂-SrF₂:Ho и соответствующие им значения цветовых температур.

Таблица 9 – Анконверсионный энергетический выход люминесценции, цветовые координаты и температуры концентрационной серии монокристаллов CaF₂-SrF₂:Ho

Образец	V _{эн} , %	X	Y	T, K
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho(0.5%)	0.1	0.6912	0.2891	6827
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho(1%)	0.1	0.6806	0.2890	6586
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho(1.5%)	0.7	0.6682	0.2902	6172
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho(2%)	0.4	0.6678	0.2913	6069
CaF ₂ -SrF ₂ :Ho(3%)	0.4	0.6378	0.2929	5112

Значения энергетического выхода люминесценции были рассчитаны при возбуждающем излучении с плотностью мощности 3 кВт/см² (табл. 9). Наибольшее значение 0.7% принадлежало твердому раствору CaF₂-SrF₂:Ho(1.5%). Для видимого диапазона длин волн 380-780 энергетический выход составил 0.4%.

Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность преобразования кристаллами $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Ho}$ излучения в области 2 мкм в излучение видимого и ИК диапазонов длин волн. Комбинирование апковнерсионных материалов, легированных ионами Er^{3+} и Ho^{3+} , может потенциально увеличить КПД солнечных батарей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовалась апконверсионная люминесценция фторидных кристаллов со структурой флюорита и шеелита, легированных ионами Er^{3+} и Ho^{3+} , при возбуждении инфракрасным лазерным излучением.

В работе получены следующие основные результаты:

1) Предложен способ увеличения КПД двухсторонних солнечных батарей на основе кристаллического кремния за счет дополнительного апконверсионного преобразования солнечного излучения в области 1.4-2.1 мкм.

2) Проведенное исследование показало, что кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией обусловленной электронными переходами ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^5\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением в области 1.5 мкм. Для исследованных составов с концентрациями ионов Er^{3+} 0.5%, 1%, 1.5% и 2% наблюдается свечение с коррелированными цветовыми температурами в диапазоне 1737 К, 2585 К, 3136 К и 3904 К, соответственно. Изменение плотности мощности возбуждения в диапазоне 100-300 Вт/см² не приводит к изменению КЦТ излучения люминофоров. Максимальное значение энергетического выхода антистоксовой люминесценции в спектральных диапазонах 380-1100 нм и 380-780 нм составило 11.4% и 2.1%, соответственно.

3) Кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ обладают широкими полосами поглощения в инфракрасной спектральной области и способны поглощать широкий спектральный диапазон излучения солнца как на поверхности земли, так и над атмосферой. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что кристаллические соединения $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Er}$ могут быть использованы для увеличения эффективности работы солнечных батарей.

4) При возбуждении излучением с длиной волны 1532 нм кристаллы $\text{LiLuF}_4:\text{Er}$ обладают апконверсионной люминесценции в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Наблюдаемая люминесценция соответствует переходам ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Данные соединения обладают зеленым свечением, которое соответствует изменению цветовой температуры 5138 К, 5482 К и 5496 К для концентраций 5%, 10% и 15% ионов Er^{3+} , соответственно. Изменение концентраций ионов Er^{3+} не приводит к значительным изменениям отношения интенсивности люминесценции в красном и зеленом спектральном диапазоне длин волн.

5) Максимальный энергетический выход люминесценции для диапазона 380-1100 нм составил 10 % и соответствовал кристаллу $\text{LiLuF}_4:\text{Er}(10\%)$. Широкие полосы поглощения, высокое значение сечения поглощения и энергетического выхода делают монокристаллы $\text{LiLuF}_4:\text{Er}(10\%)$ перспективными кандидатами для использования в солнечных батареях.

6) Кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией, которая соответствует переходам ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Процессы межионного взаимодействия доминируют в загрузке верхних энергетических уровней ионов Ho^{3+} в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ при возбуждении на уровень ${}^5\text{I}_7$ этих ионов. Красное свечение кристаллов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2:\text{Ho}$ характеризуется коррелированными цветовыми температурами в диапазоне 5112 К – 6827 К. Наблюдаемые спектры люминесценции располагаются близко к области максимальной спектральной чувствительности кристаллического кремния из которого изготавливают солнечные элементы.

7) Максимальное значение энергетический выхода люминесценции в области 380-1100 нм составило 0.7%. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что кристаллы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2:\text{Ho}$ способны эффективно поглощать

излучение солнца в области 2 мкм над атмосферой земли и преобразовывать его в излучение, которое хорошо поглощается кремниевой солнечной панелью.

Список используемой литературы

1. Upconverter silicon solar cell devices for efficient utilization of sub-band-gap photons under concentrated solar radiation / S. Fischer [et al.]; IEEE Journal of Photovoltaics., 2014. – Vol. 4. – P. 183.
2. Enhancement of dye sensitized solar cell efficiency through introducing concurrent upconversion/downconversion core/shell nanoparticles as spectral converters / T. Chen [et al.]; Electrochimica Acta., 2018. – Vol. 282. – P. 743.
3. Near-IR triggered photon upconversion: imaging, detection, and therapy / D. Burbano [et al.]; Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths., 2015. – Vol. 47. – P. 273-347.
4. NIR-to-NIR two-photon excited $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles: multifunctional nanoprobes for highly penetrating fluorescence bio-imaging / N. Dong [et al.]; ACS Nano., 2011. – Vol. 5. – P. 8665-8671.
5. Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy / F. Wang [et al.]; Analyst., 2010. – Vol. 135. – P. 1839-1854.
6. Upconversion for photovoltaics – a review of materials, devices and concepts for performance enhancement / J. Goldschmidt [et al.]; Adv. Optical Materials., 2015. – Vol. 3. – P. 510-537.
7. An extended model for upconversion in solar cells / V. Badescu [et al.]; J. Appl. Phys., 2008. – Vol. 104. – P. 113120.
8. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H. J. Queisser; J. Appl. Phys., 1961. – Vol. 32. – P. 510-519.
9. Limiting efficiency of generalized realistic c-Si solar cells coupled to ideal upconverters / C. M. Johnson [et al.]; J. Appl. Phys., 2012. – Vol. 112. – P. 103108.
10. Improving solar cell efficiencies by up-conversion of sub-band-gap light / T. Trupke [et al.]; J. Appl. Phys., 2002. – Vol. 92. – P. 4117-4122.

11. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths / G. H. Dieke [et al.]; Appl. Opt., 1963. – Vol. 2. – P. 675-686.
12. New regularities in the spectra of the alkane earths / H. N. Russell, F. Saunders; Astrophys. J., 1925. – Vol. 61. – P. 38.
13. Spectroscopy and electronic structure of inorganic solid / B. Henderson [et al.]; Optical spectroscopy of inorganic solids, Oxford University Press, Oxford, UK, 2006.
14. Zwischenmolekulare energiewanderung and fluoreszenz / T. Forster; Ann. Phys., 1948. – Vol. 66. – P. 55.
15. A theory of sensitized luminescence in solids / D. L. Dexter; J. Chem. Phys., 1953. – Vol. 21. – P. 836-850.
16. Absolute quantum yield measurements of colloidal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ upconverting nanoparticles / J-C Boyer, F. C. J. M. van Veggel; Nanoscale., 2010. – Vol. 2. – P. 1417-1419.
17. Optimizing infrared to near infrared upconversion quantum yield of $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Er}^{3+}$ in fluoropolymer matrix for photovoltaic devices / A. Ivaturi [et al.]; J. Appl. Phys., 2013. – Vol. 114. – P. 013505.
18. Broadband photoluminescent quantum yield optimisation of Er^{3+} -doped $\beta\text{-NaYF}_4$ for upconversion in silicon solar cells / S.K.W. MacDougall [et al.]; J. Appl. Phys., 2014. – Vol. 128. – P. 18-26.
19. Upconversion quantum yield of Er^{3+} -doped $\beta\text{-NaYF}_4$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: The effects of host lattice, Er^{3+} doping, and excitation spectrum bandwidth / S. Fisher [et al.]; J. Lumin., 2014. – Vol. 153. – P. 281-287.
20. Highly efficient NIR to NIR and VIS upconversion in Er^{3+} and Yb^{3+} doped in $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ (M = Gd, La, Y) / M. Pokhrel [et al.]; J. Mater. Chem., 2013. – Vol. 1. – P. 11595-11606.
21. Highly Efficient IR to NIR Upconversion in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ for Photovoltaic Applications / R. Martín-Rodríguez [et al.]; Chem. Mater., 2013. – Vol. 25. – P. 1912-1921.

22. Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level / A.A. Lyapin [et al.]; J. Lumin., 2015. – Vol. 167. – P. 120-125.
23. Visualiser of two-micron laser radiation based on Ho:CaF₂ crystals / A.A. Lyapin [et al.]; Quantum Electron., 2014. – Vol. 44. – P. 602-605.
24. Site-selective energy upconversion in CaF₂:Ho³⁺ / S. R. Bullock [et al.]; J. Opt. Soc. Am. B., 1997. – Vol. 14. – P. 553-559.
25. Site-selective spectroscopy of CaF₂:Ho³⁺ / M. B. Seelbinder, J. C. Wright; Phys. Rev. B., 1979. – Vol. 20. – P. 4308-4320.
26. Enhancing the near-infrared spectral response of silicon optoelectronic devices via up-conversion / B. S. Richards, A. Shalav; IEEE Trans Electron Devices., 2007. – Vol. 54. – P. 2679-2684.
27. Enhancement of silicon solar cell efficiency by upconversion: Optical and electrical characterization / S. Fischer [et al.]; J. Appl. Phys., 2010. – Vol. 108. – P. 044912.
28. Absolute upconversion quantum yield of β-NaYF₄ doped with Er³⁺ and external quantum efficiency of upconverter solar cell devices under broad-band excitation considering spectral mismatch corrections / S. Fischer [et al.]; Sol. Energy Mater. Sol. Cells., 2014. – Vol. 122. – P. 197–207.
29. Intense visible and near infrared upconversion in M₂O₂S:Er (M=Y, Gd, La) phosphor under 1550 nm excitation / G. A. Kumar [et al.]; Mater. Lett., 2012. – Vol. 68. – P. 395–398.
30. Intensity-dependent upconversion efficiencies of Er³⁺ ions in heavy-metal fluoride glass / D. C. Yeh [et al.]; J. Appl. Phys., 1991. – Vol. 69. – P. 1648–1653.
31. Neodymium-doped fluorochlorozirconate glasses as an upconversion model system for high efficiency solar cells / B. Ahrens [et al.]; Phys. Status Solidi A., 2008. – Vol. 205. – P. 2822–2830.

32. Strong 1.53 μm to NIR–VIS–UV upconversion in Er-doped fluoride glass for high-efficiency solar cells / S. Ivanova, F. Pellé; *J. Optical Soc. Am. B.*, 2009. – Vol. 26. – P. 1930–1938.
33. Ho³⁺-doped nanophase glass ceramics for efficiency enhancement in silicon solar cells / F. Lahoz; *Opt. Lett.*, 2008. – Vol. 33. – P. 2982–2984.
34. Dopant distribution in a Tm³⁺–Yb³⁺ codoped silica based glass ceramic: An infrared-laser induced upconversion study / F. Lahoz [et al.]; *J. Chem. Phys.*, 2004. – Vol. 120. – P. 6180–6190.
35. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in Er³⁺-doped fluorindate glasses / C. B. deAraujo [et al.]; *Appl. Phys. Lett.*, 1996. – Vol. 68. – P. 602–604.
36. Upconversion of 1.54 μm radiation in Er³⁺ doped fluoride-based materials for c-Si solar cell with improved efficiency / F. Pellé [et al.]; *EPJ Photovoltaics.*, 2011. – Vol. 2. – P. 20601.
37. BaY₂F₈ doped with Er³⁺: An upconverter material for photovoltaic application / A. Boccolini [et al.]; *J. Appl. Phys.*, 2013. – Vol. 114. – P. 064904.
38. Record efficient upconverter solar cell devices with optimized bifacial silicon solar cells and monocrystalline BaY₂F₈:30% Er³⁺ upconverter / S. Fischer [et al.]; *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2015. – Vol. 136. – P. 127-134.
39. Rare-earth-doped oxysulfides for GaAs-pumped luminescent devices / P. Yocom [et al.]; *Metallurg. Trans.*, 1971. – Vol. 2. – P. 763-767.
40. Infrared-to-visible conversion by rare-earth ions in crystals / L. Johnson [et al.]; *J. Appl. Phys.*, 1972. – Vol. 43. – P. 1125-1137.
41. NaLnF₄.Yb³⁺,Er³⁺ (Ln:Y,Gd,La): efficient green-emitting infrared-excited phosphors / T. Kano [et al.]; *J. Electrochem. Soc.*, 1972. – Vol. 119. – P. 1561-1564.
42. NaYF₄:Yb,Er-an efficient upconversion phosphor* / N. Menyuk [et al.]; *Appl. Phys. Lett.*, 1972. – Vol. 21. – P. 159-161.

43. Influence of host lattice on the infrared-excited visible luminescence in Yb^{3+} , Er^{3+} -doped fluorides / L. Sommerdijk; J. Lumin., 1973. – Vol. 6. – P. 61-67.
44. Upconversion spectroscopy and properties of NaYF_4 doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and/or Yb^{3+} / J. F. Suyver [et al.]; J. Lumin., 2006. – Vol. 117. – P. 1-12.
45. Upconversion-pumped luminescence efficiency of rare-earth-doped hosts sensitized with trivalent ytterbium / R. Page [et al.]; J. Optical Soc. Am., 1998. – Vol. 15. – P. 996.
46. Highly efficient near-infrared to visible up-conversion process in $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}; \text{Yb}^{3+}$ / J. F. Suyver [et al.]; J. Lumin., 2005. – Vol. 114. – P. 53-59.
47. Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion / J. F. Suyver [et al.]; Optical Mater., 2005. – Vol. 27. – P. 1111-1130.
48. Size-dependent maximization of upconversion efficiency of citrate-stabilized β -phase $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}; \text{Er}^{3+}$ crystals via annealing / N. C. Dyck [et al.]; ACS Appl. Mater. Inter., 2013. – Vol. 5. – P. 11661-11667.
49. The application of up-converting phosphors for increased solar cell conversion efficiencies / B. S. Richards [et al.]; resented at Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan., 2003.
50. Application of $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}$ up-converting phosphors for enhanced near-infrared silicon solar cell response / A. Shalav [et al.]; Appl. Phys. Lett., 2005. – Vol. 86. – P. 13505.
51. Bifacial n-type silicon solar cells for upconversion applications / M. Rüdiger [et al.]; Sol. Energ. Mat. Sol. C., 2014. – Vol. 128. – P. 57-68.
52. Dissertation Albert-Ludwigs Universität Freiburg / S. Fisher; 2014. - (ISBN 978-3-8396-0785-5) .
53. Upconverter silicon solar cell devices for efficient utilization of sub-band-gap photons under concentrated solar radiation / S. Fischer [et al.]; IEEE J. Photovoltaics., 2014. – Vol. 4. – P. 183-189.

54. Enhanced up-conversion for photovoltaics via concentrating integrated optics / G. E. Arnaoutakis [et al.]; *IEEE J. Photovoltaics.*, 2014. – Vol. 22. – P. A452-A464.
55. Upconverted fluorescence in Er-doped ZBLAN glasses for high efficiency solar cells / B. Henke [et al.]; *Nanoscale Photonic and Cell Technologies for Photovoltaics II*, San Diego, California, USA., 2009. – Vol. 7411. – P. 74110.
56. Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using upconversion process in fluorindate glasses exciting at 1480 nm / M. A. Hernandez-Rodriguez [et al.]; *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2013. – Vol. 116. – P. 171-175.
57. Структура, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики CaF₂:Tm / П. А. Рябочкина [и др.]; *Квантовая электроника.*, 2012. – Т. 42. – С. 853-857.
58. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm³⁺ / Ф. А. Большиков [и др.]; *Диссертация кандидата физико-математических наук.*, 2010. – С. 117.
59. Справочник по лазерам. Т. 1. // М.: Советское радио. - 1978.
60. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids / F. Auzel [et al.]; *Chem. Rev.*, 2004. – Vol. 104. – P. 139-173.
61. Absolute efficiency for IR to blue conversion materials and theoretical prediction for optimized matrices / F. Auzel, D. Pecile; *J. Lumin.*, 1976. – Vol. 11. – P. 321-330.
62. Critical review of the determination of photoluminescence quantum yields of luminescent reporters / C. Würth [et al.]; *Anal. Bioanal. Chem.*, 2014. – Vol. 407. – P. 59-78.
63. Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples / C. Würth [et al.]; *Nature Protocols.*, 2013. – Vol. 8. – P. 1535-1550.

64. Absolute photoluminescence quantum yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe quantum dots / O. E. Semonin [et al.]; *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010. – Vol. 1. – P. 2445-2450.
65. Absolute photoluminescence quantum yields of IR26 and IR-emissive Cd_{1-x}Hg_xTe and PbS quantum dots – Method- and material-inherent challenges / S. Natami [et al.]; *Nanoscale.*, 2015. – Vol. 7. – P. 133-143.
66. Джадд Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки - М.: Мир, 1978.
67. Прытков С. В Основы светотехники и колориметрии: лабораторный практикум / С. В. Прытков. – Саранск: Издатель В. С. Афанасьев, 2020. — 72 с. ISBN 978-5-907131-62-0
68. Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance / C. Gueymard; *Solar Energy.*, 2001. – Vol. 71. – P. 325-346.
69. The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models / C. Gueymard; *Solar Energy.*, 2004. – Vol. 76. – P. 423-453.
70. World Radiation Center (WRC) / C. Wehrli, 1985, Publication No. 615.
71. Improved Data of Solar Spectral Irradiance from 0.33 to 1.25 μ / H. Neckel, D. Labs; *Solar Physics.*, 1981. – Vol. 74. – P. 231-249.
72. High Efficiency Silicon Solar Cells / M. Green; Seventh E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference., 1987. – P. 681-687.
73. Solar cell spectral response measurement errors related to spectral band width and chopped light waveform / H. Field; 26rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference., 1997. – P. 471-474.