

СПЕКТРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭВТЕКТИКИ $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$

В. М. Марченко

УДК 535.34:541.12.017

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской АН,
119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия; e-mail: vmarch@kapella.gpi.ru

(Поступила 22 ноября 2018)

Спектры термического излучения эвтектики $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ (EAG), используемой в термофотовольтаике, интерпретированы методом разложения на спектры излучения оксидов Al_2O_3 и Er_2O_3 . Доля селективного излучения ионов Er^{3+} при температуре EAG 1500 К ~ 0.2 и максимальна в Er_2O_3 -покрытии.

Ключевые слова: спектр термического излучения, $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$, эвтектика.

The thermal emission spectra of the $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ (EAG) eutectics used in thermophotovoltaics are interpreted by decomposing on the emission spectra of Al_2O_3 and Er_2O_3 oxides. The part of selective emission of Er^{3+} ions at EAG temperature of 1500 K is about 0.2 and is maximal in the Er_2O_3 coating.

Keywords: spectra of thermal emission, $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$, eutectics.

В последнее время интенсивно ведутся комплексные исследования синтеза материалов для эмиттеров селективного излучения (СИ) в термофотовольтаических электрогенераторах (ТФВЭГ). По совокупности физико-химических свойств перспективным материалом для эмиттеров СИ в ТФВЭГ считается эвтектика $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ (EAG) [1—4]. Спектр СИ ионов Er^{3+} в эрбиевых керамиках в области $\lambda \approx 1.5$ мкм при $T \sim 1000$ —2000 К соответствует спектральной чувствительности фотовольтаических диодов GaSb и InGaAs. Энергетика ТФВЭГ зависит от эффективности конверсии тепловой энергии в СИ экранированных электронных состояний ионов Er^{3+} . Интенсивность термического излучения увеличивается с температурой, однако интенсивность СИ насыщается при $T > 1500$ К [4]. Этот эффект объясняется термически активированной безызлучательной релаксацией, вероятность которой увеличивается вследствие переноса энергии между ионами к “киллерам”.

В данной работе проведен анализ спектров термического излучения EAG в области 0.75—8.00 мкм [1, 2] методом разложения суммарного контура на спектры оксидов Al_2O_3 и Er_2O_3 .

На рис. 1 (кривая 1) показан спектр термического излучения EAG в области 0.75—8.00 мкм при измеренной термодпарой температуре $T_c = 1500$ К [1]. Спектр является суперпозицией полос излучения ионов Er^{3+} на переходах экранированной 4f-электронной оболочки и сплошного пьедестала. Термодинамически равновесный сплошной спектр черного излучения [5, 6] описывается функцией Планка $P(\nu, T) = a_1 \nu^3 / (\exp(a_2 \nu / T) - 1)$, где a_1 — варьируемая константа, $a_2 = hc/k$, h и k — постоянные Планка и Больцмана, c — скорость света, ν — волновое число. Максимум $P(\nu, T)$ при $T = 1500$ К после пересчета в спектр длин волн находится на $\lambda \approx 3$ мкм (кривая 2). Однако максимум вписанной в экспериментальный спектр функции $P(\nu, T)$ расположен при $\lambda \approx 1.88$ мкм (кривая 3) и соответствует $T \approx 2700$ К. Спектр 4 — разность экспериментального 1 и расчетного 3 спектров при одинаковой температуре $T \approx 2700$ К при термическом равновесии электронной оболочки ионов Er^{3+} и сплошного пьедестала.

Сравним спектры термического излучения на рис. 1 со спектрами Er_2O_3 и Al_2O_3 . Температурная зависимость спектров термического излучения Er_2O_3 исследовалась в [7—9]. Полосы излучения в области 0.75—1.80 мкм на рис. 1 соответствуют электронным переходам ионов Er^{3+} . На рис. 2

SPECTRA OF THERMAL EMISSION OF $Al_2O_3/Er_3Al_5O_{12}$ EUTECTICS

V. M. Marchenko (A. M. Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow, 119991, Russia; e-mail: vmarch@kapella.gpi.ru)

показаны спектр Al_2O_3 из работы [1] при $T_c = 1500$ К и его интерполяция суперпозицией функций Планка и Гаусса: $I = P(\nu, T) + a_3 \exp(-2((\nu - \nu_m)/w)^2)$, где a_3 — варьируемый множитель, $\nu_m = 1881$ см^{-1} и w — частота максимума и полуширина на полувысоте длинноволновой полосы с последующей конверсией в длинноволновые спектры. Сопоставление рис. 1 (кривая 3) и рис. 2 (кривая 2) показывает совпадение максимумов планковских функций. Следовательно, сплошной пьедестал термического излучения ЕАГ в области 4.1—6.6 мкм определяется центрами излучения сапфира [10].

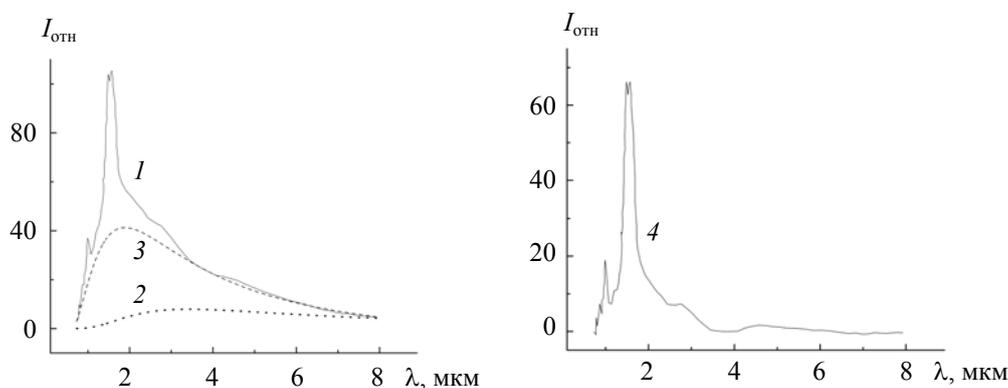


Рис. 1. Спектры термического излучения эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $T_c = 1500$ К (1), функции Планка $P(\lambda, T = 1500$ К) (2) и $P(\lambda, T \approx 2700$ К) (3); 4 — разность спектров 1 и 3

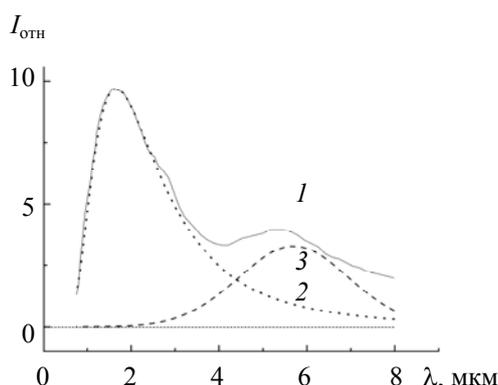


Рис. 2. Спектры термического излучения Al_2O_3 при $T_c = 1500$ К (1) [1], $P(\lambda, T \approx 2700$ К) (2) и интерполяция функцией Гаусса (3)

На рис. 3 приведены экспериментальные спектры термического излучения сапфира в области 3.4—25 мкм при $T = 1930$ К [11] и поглощения при нормальных условиях [12]. Полосы поглощения сапфира в этой области определяются переходами ионных осцилляторов кристаллической решетки в возбужденные состояния. Сдвинутые в коротковолновую область полосы термического излучения сапфира появляются в результате переходов ионных осцилляторов из возбужденных состояний в основные.

В запрещенной зоне сапфира отсутствуют возбужденные электронные состояния [13], $h\nu < E_g = 6.7$ эВ, поэтому спектры поглощения сапфира в области 1—4 мкм не зарегистрированы и термическое излучение не объясняется внутризонными переходами. Зависимость электропроводности σ монокристаллов сапфира при $T = 1273$ —1723 К от температуры и давления кислорода в окружающей атмосфере исследовалась в работах [14, 15]. Внутренняя электронная электропроводность сапфира $\sigma \approx \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где $\sigma_0 = 3 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, энергия активации $E_a = E_g/2$. В связи с этим в [10] высказано предположение, что планковская форма коротковолновой полосы термического излучения сапфира в воздухе определяется взаимодействием электронов и ионов в зоне проводимости кристаллической решетки.

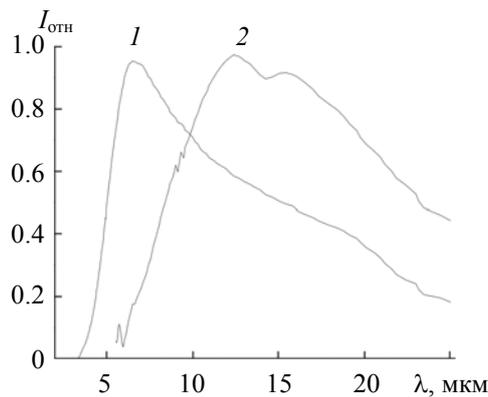


Рис. 3. Спектры излучения (1) при $T = 1930$ К [11] и поглощения (2) [12] Al_2O_3

Таким образом, анализ спектров подтверждает, что эвтектика EAG является двухфазным композитом микрокристаллов Er_2O_3 и Al_2O_3 . Доля интегральной интенсивности термического излучения сапфира $I(\text{Al}_2\text{O}_3)/I(\text{EAG}) \approx 0.8$. Можно ожидать уменьшения соответствующей доли в эрбиевых керамиках с большей концентрацией Er^{3+} и минимума в слоях Er_2O_3 . Насыщение интенсивности селективного излучения при $T > 1500$ К в [4] связано с увеличением интенсивности планковского излучения сапфира, т. е. с уменьшением коэффициента конверсии тепловой энергии в селективное излучение. Полученные результаты могут использоваться в термометрии для анализа энергобаланса и кинетики термического излучения широкозонных оксидов в термофотовольтаических электрогенераторах [16] и для радиационного охлаждения гиперзвуковых моделей [17].

- [1] **H. Sai, H. Yugami, K. Nakamura, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Sh. Maruyama.** Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) 1957—1967
- [2] **N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku, H. Yugami.** J. Eur. Ceram. Soc., **25** (2005) 1285—1291
- [3] **M. C. Mesa, P. B. Oliete, R. I. Merino, V. M. Orera.** J. Eur. Ceram. Soc., **33** (2013) 2587—2596
- [4] **P. B. Oliete, A. Orera, M. L. Sanjuán, R. I. Merino.** Sol. Energy Mater. Solar Cell, **174** (2018) 460—468
- [5] **Макс Планк.** Введение в теоретическую физику. Теория теплоты, Москва, КомКнига (2006)
- [6] **Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.** Теоретическая физика. Статистическая физика. Ч. I. 3-е изд., Москва, Наука (1976)
- [7] **G. E. Guazzoni.** Appl. Spectrosc., **26** (1972) 60—65
- [8] **В. М. Марченко, Л. Д. Исхакова, М. И. Студеникин.** Квант. электрон., **43**, № 9 (2013) 859—864
- [9] **Wang Hu Jun, Ye Hong, Zhang Yu Zhi.** Sci. China, Technol. Sci., **57** (2014) 332—338
- [10] **V. M. Marchenko.** Phys. Wave Phenom., **26** (2018) 285—288
- [11] **R. M. Sova, M. J. Linevsky, M. E. Thomas, F. F. Mark.** Johns Hopkins APL Technical Digest, **13** (1992) 368—378
- [12] **M. Saniger.** Mater. Lett., **22** (1995) 109—113
- [13] **А. Н. Магунов.** Спектральная пирометрия, Москва, Физматлит (2012)
- [14] **E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, V. Pishchik.** Sapphire, Springer Science+Business Media, LLC (2009)
- [15] **K. Kitazawa, R. L. Coble.** J. Am. Ceram. Soc., **57** (1992) 245—250
- [16] **H. Daneshvar, R. Prinja, N. P. Kherani.** Appl. Energy, **159** (2015) 560—575
- [17] **В. И. Алферов, В. М. Марченко.** Теплофиз. выс. температур, **50** (2012) 550—554