

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭРБИЯ В ПЛЕНКАХ КСЕРОГЕЛЕЙ ТИТАНАТА БАРИЯ

Ю.Д. Корнилова, Е.И. Лашковская, Н.В. Гапоненко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, г. Минск, Республика Беларусь*

E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

В настоящее время синтез материалов, демонстрирующих явление ап-конверсии, в частности, преобразование длинноволнового ИК-излучения в видимое, исследуется для различных применений. Ап-конверсионная люминесценция в различных соединениях, легированных эрбием исследуется для разработки дистанционных сенсоров высоких температур [1], в качестве оптических датчиков, а также светоизлучающих частиц для дисплейных устройств и для технологий, применяемых в безопасности [2]. Активно изучается антистоксова люминесценция эрбия, а также факторы усиления ап-конверсии [2, 3]. Дополнительное легирование иттербием может повысить эффективность ап-конверсии эрбия. Синтез пленок золь-гель методом, используемый в данной работе, не требует больших затрат и позволяет изменять размер зерна, фазовый состав, концентрацию легирующих примесей титаната бария.

Методика проведения эксперимента.

Все структуры были синтезированы на подложках кремния КДБ-10. Для получения пленок титаната бария (ВАТ) использовался золь на основе тетраизопророксида титана и ацетата бария, которые последовательно растворяли в смеси уксусной кислоты и ацетилацетона, массовая концентрация для золь составляла 60 мг/мл [4, 5]. В золе были дополнительно растворены легирующие компоненты ацетата эрбия $\text{Er}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times 4,2\text{H}_2\text{O}$ и ацетата иттербия в соотношении $\text{Er}:\text{Yb} = 1:5$ для получения пленок состава $\text{Ba}_{0,76}\text{Er}_{0,04}\text{Yb}_{0,20}\text{TiO}_3$. Полученные золи методом центрифугирования со скоростью 2700 об/мин наносились на подложки (образец №1) и подложку SiO_2/Si (образец №2). После нанесения каждого слоя проводилась сушка в течение 10 мин при 200 °С и последующий отжиг в течение 30 минут при 450 °С или 800 °С. Были изготовлены образцы с двухслойными пленками титаната бария. После чего образцы прошли дополнительную термообработку 5 часов при 450 °С.

С использованием данных золь была получена многослойная структура 4 пары(ВАТ/ SiO_2)/ВАТ:Er,Yb/4 пары(SiO_2 /ВАТ) - образец №3. Режим термообработки каждого слоя состоял из сушки в течение 10 мин при 200 °С и последующего отжига в течение 30 минут при 450 °С. Для пленок оксида кремния был приготовлен золь на основе этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), тетраэтилортосиликата ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$), дистиллированной воды (H_2O) и соляной кислоты (HCl).

Возбуждение ап-конверсионной люминесценции эрбия в полученных образцах осуществлялась сфокусированным излучением лазерного диода на длине волны ~ 980 нм с мощностью ~ 200 мВт в непрерывном режиме. Длина волны этого излучения соответствует полосе поглощения при переходе электронов из основного состояния трехвалентных ионов эрбия $^4\text{I}_{15/2}$ в возбужденное состояние $^4\text{I}_{11/2}$. В качестве детектора для регистрации ап-конверсионной люминесценции видимого диапазона использовался фотоэлектронный умножитель R9110 ("Hamamatsu", Япония). Обработка сигналов с фотодетектора проводилась с помощью метода синхронного фазового детектирования с автоматической компьютерной регистрацией и обработкой спектров.

Результаты и обсуждения.

На рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции полученных пленок. Двухслойные пленки ВАТ:Er,Yb на подложках кремния и оксида кремния, полученные при температуре 450 °С, не показывают ап-конверсию, которую может зафиксировать измерительное оборудование. Увеличение температуры термообработки до 800 °С привело к появлению видимой глазом ап-конверсионной люминесценции эрбия на длине волны

возбуждения ~ 980 нм, которая характеризуется полосой в области 520-560 нм, соответствующей излучательным переходам иона эрбия $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, а также интенсивной полосой в области 650 нм, связанной с переходом $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (рисунок 1, а). Следует заметить, что ранее полученные нами тонкие пленки титаната бария при температурах термообработки от 450 до 1000 °С, легирующим лантадоидом в которых был только эрбий, не показали эффективной ап-конверсии, которую можно зарегистрировать [6].

На рисунке 1,б представлен спектр ап-конверсионной люминесценции образца №3. Образец №3 представляет собой многослойную структуру чередующихся слоев титаната бария и оксида кремния, средний слой в которой является двойным слоем титаната бария, солегированного эрбием и иттербием. Ранее было показано, что многослойные структуры такого типа (распределенный брэгговский отражатель) могут усиливать интенсивность люминесценции за счет перераспределения оптических мод [7,8]. В отличие от образцов №1 и №2, полученных при 450 °С, образец №3 при такой же температуре термообработки показал видимую невооруженным глазом ап-конверсионную люминесценцию эрбия.

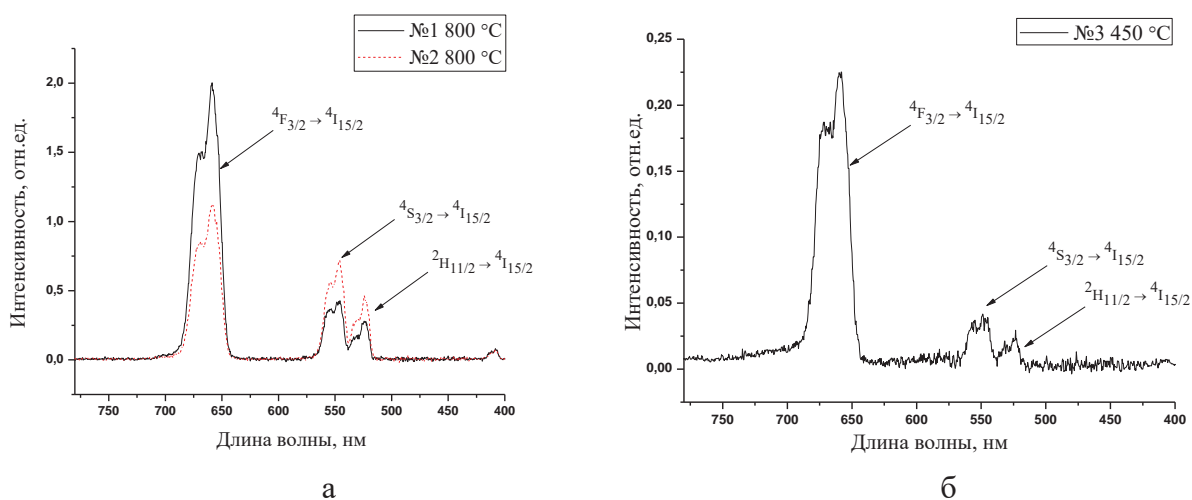


Рисунок 1 – Спектр ап-конверсии а) двухслойных пленок ВАТ:Er,Yb на кремнии (№1) и SiO₂/Si (№2) при термообработке 800 °С, б) многослойной структуры (образец №3) 4 пары(ВАТ/SiO₂)/ВАТ:Er,Yb/4 пары(SiO₂/ВАТ) с температурой термообработки 450 °С

Закключение

Получены тонкие пленки ВаTiO₃:Er,Yb толщиной 150 нм на подложках кремния. Показано, что двухслойные пленки ВаTiO₃:Er,Yb полученные при температуре 450 °С. не показывают апконверсию, которую может зафиксировать измерительное оборудование. Увеличение температуры термообработки пленок с 450 °С до 800 °С позволило наблюдать видимую глазом апконверсионную люминесценцию эрбия, обусловленную полосами в области 520-560 нм и полосой 650 нм. Формирование пленки Ва_{0,76}Er_{0,04}Yb_{0,20}TiO₃ в качестве дефектного слоя в многослойной структуре типа распределенного брэгговского отражателя усиливает ап-конверсионную люминесценцию эрбия и позволяет зафиксировать его спектр, начиная с температуры термообработки образца 450 °С. Данная технология применима к формированию кремниевых солнечных элементов и детекторов излучения и представляет интерес для формирования тыльной стороны полупроводниковых фоточувствительных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu., Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G. Upconversion luminescence and ratiometric temperature sensing behavior of Er³⁺/Yb³⁺-codoped CaY₂Ge₃O₁₀ germanate // Mendeleev Communications, 2021. V. 31. No. 1. P. 113–115. DOI:10.1016/j.mencom.2021.01.035

2. Lu Liu, Dong Yan, Li Xu, Ziwen Zhou, Xianhao Sun, Yu Liu, Xuanyu Zong, Enming Zhao, Jing Ren, Jianzhong Zhang, Hanyang Li. Intense and color-tunable upconversion through 980 and 1530 nm excitations // *Journal of Luminescence*, 2020. V. 224. P. 117306 (6 pages). DOI:10.1016/j.jlumin.2020.117306

3. Hao Dong, Ling-Dong Sun, Chun-Hua Yan. Upconversion emission studies of single particles // *Nano Today*, 2020. V. 35. P. 100956 (23 pages). DOI: 10.1016/j.nantod.2020.100956

4. Холов, П. А. Конденсаторные структуры на основе пленок титаната бария, сформированных золь-гель методом / П. А. Холов, Н. В. Гапоненко, К. В. Шейдакова, В. И. Крымский, В. А. Филипеня, Т. В. Петлицкая, В. В. Колос, А. Н. Петлицкий // *Доклады БГУИР*, 2020. № 18 (1). С. 74 – 80. DOI:10.35596/1729-7648-2020-18-1-74-80

5. Karnilava, Yu. D. Sol-Gel Fabrication and luminescence properties of multilayer Eu-doped BaTiO₃/SiO₂ xerogel nanostructures / Yu. D. Karnilava, P. A. Kholov, N. V. Gaponenko, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov, I. L. Martynov, E. V. Osipov, A. A. Chistyakov, N. I. Kargin // *International Journal of Nanoscience*, 2019. V. 18. N 3-4. P. 1940044 (4 pages). DOI:10.1142/S0219581X19400441

6. Гапоненко, Н. В. Излучательные свойства ап-конверсионных покрытий, формируемых на основе ксерогелей титаната бария, легированных эрбием / Н.В. Гапоненко, Ю.Д. Корнилова, Е.И. Лашковская, В.Д. Живулько, А.В. Мудрый, Ю.В. Радюш, Б.А. Андреев, М.В. Степихова, А.Н. Яблонский, С.А. Гусев, R. Subasri, D.S. Reddy // *Физика и техника полупроводников*, 2021. Т. 55. № 9. С. 713-718. DOI:10.1134/S1063782621090062

7. Gaponenko, N.V., Kholov P.A., Raichenok T.F., Prislowski S.Ya. Enhanced luminescence of europium in sol-gel derived BaTiO₃/SiO₂ multilayer cavity structure / N.V. Gaponenko, // *Optical Materials*, 2019. V. 96. P. 109265 (5 pages). DOI:10.1016/j.optmat.2019.109265

8. Lashkovskaya E.I., Gaponenko N.V., Stepikhova M.V., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Zhivulko V.D., Mudryi A.V., Martynov I.L., Chistyakov A.A., Kargin N.I., Labunov V.A., Raichenok T.F., Tikhomirov S.A., Timoshenko V.Yu. Optical Properties and Upconversion Luminescence of BaTiO₃ Xerogel Structures Doped with Erbium and Ytterbium / *Gels*, 2022. V. 8. P. 347 (15 pages). DOI:10.3390/gels8060347