

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 620.3

Лашковская
Екатерина Игоревна

Золь-гель синтез и оптические свойства многослойных периодических структур
 $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы»

Научный руководитель
Гапоненко Николай Васильевич
д.ф.-м.н., профессор

Минск 2024

ВВЕДЕНИЕ

Цветовая перестройка и усиление антистоксовой люминесценции широко изучаются в различных материалах, легированных лантанидами, с середины 1960-х годов. Легированные лантанидами ап-конверсионные наноматериалы позволяют получать антистоксово излучение при интенсивности накачки на несколько порядков ниже, чем требуется для традиционных нелинейно-оптических методов. Их исключительные свойства, а именно большие антистоксовы сдвиги, резкие спектры излучения и длительное время жизни возбужденного состояния, привели к появлению множества приложений. Недорогие покрытия с ап-конверсионной фотолюминесценцией лантанидов представляют интерес для обратной стороны панелей солнечных батарей в качестве спектральных преобразователей. В последнее десятилетие была исследована ап-конверсия эрбия в титанате бария. Люминесценция трехвалентного эрбия и других лантанидов усиливается в микрорезонаторах и в присутствии сенсibiliзирующих ионов, в частности иттербия для эрбия. Усиление люминесценции ионов редкоземельных элементов в микрорезонаторах связано с перераспределением плотности оптических мод в полостях. Усиление стоксовской люминесценции и сужение полос эрбиевой люминесценции наблюдалось в пористом кремнии и в микрорезонаторах Si/SiO₂. Также наблюдалось усиление люминесценции европия и ап-конверсионной люминесценции эрбия микрорезонаторах, полученных золь-гель методом. Недавно мы установили, что люминесценция эрбия при ап-конверсии из ксерогелей может быть усилена, если ксерогели изготовлены на мезопористых и макропористых слоях, например, на пористом ксерогеле титаната стронция. Изготовление многослойных покрытий повышает коэффициент качества микрорезонатора, но вместе с повышением требуемой температуры отжига увеличивает стоимость изделия. С этой точки зрения представляет интерес разработка различных недорогих пленочных технологий ап-конвертеров.

Другим перспективным типом структур, легированных лантанидами, являются перестраиваемые фотонные кристаллы. Практический интерес представляет разработка фотонных кристаллов с фотонной стоп-полосой, соответствующей полосе излучения введенной излучающей частицы, чтобы при смещении фотонной запрещенной зоны под воздействием внешних условий соответственно менялись люминесцентные характеристики введенной излучающей частицы. Разработка технологии синтеза перестраиваемых

фотонных кристаллов отвечает задаче подавления или усиления спонтанного излучения, оказывая влияние на лазерную физику, дисплейные технологии, светоизлучающие устройства и оптические датчики. Несколько перестраиваемых фотонных кристаллов, еще не легированных лантанидами, были получены из искусственных опалов, поры которых были заполнены VO_2 или BaTiO_3 . Такие материалы, как VO_2 и BaTiO_3 , демонстрируют фазовый переход при температуре Кюри. В результате при нагревании или охлаждении образцов опал/ VO_2 и опал/ BaTiO_3 наблюдался температурно-индуцированный сдвиг фотонной стоп-полосы.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации.

Многослойные периодические структуры – фотонные кристаллы и микрорезонаторы исследуются для применения в качестве брэгговских отражателей, сенсоров, преобразователей излучения для солнечных элементов, визуализаторов ИК-излучения, люминофоров с направленным излучением. Одним из способов формирования фотонных кристаллов и микрорезонаторов с низкой себестоимостью является золь-гель метод, который может обеспечить периодическое изменение показателя преломления слоев с одновременным их легированием люминесцирующими ионами. В настоящее время проводятся разработки различных золь-гелей и отрабатываются режимы формирования пленок ксерогелей, легированных лантаноидами, демонстрирующих как стоксову люминесценцию, так и ап-конверсию. Усиление ап-конверсионной люминесценции в микрорезонаторах представляет существенный практический интерес для преобразователей ИК-излучения в видимое для тыльной стороны солнечных элементов. Исследуются различные материалы и способы формирования многослойных структур, демонстрирующих интенсивную ап-конверсионную люминесценцию. Однако для практического применения микрорезонаторов и фотонных кристаллов, легированных лантаноидами, требуются дополнительные исследования закономерностей синтеза таких структур и исследования их оптических свойств в различных условиях.

Цели и задачи исследования. Целью магистерской диссертации является установление физико-химических закономерностей формирования пленочных структур диоксида кремния и титаната бария, легированного трехвалентными ионами эрбия и иттербия, демонстрирующих ап-конверсионную люминесценцию эрбия при комнатной температуре, а также исследование влияния термообработки и температуры окружающей среды на оптические свойства микрорезонаторов на их основе.

Для достижения цели, поставленной в данной магистерской диссертации, необходимо решить следующие задачи:

- Провести анализ литературы по условиям формирования многослойных периодических структур, используемых для управления излучением и его усиления;
- Разработать пленкообразующие золи диоксида кремния и титаната бария, содержащий эрбий и иттербий, и сформировать на их основе многослойные периодические структуры $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$;

- Исследовать морфологию, элементный состав, оптические свойства (ап-конверсионная люминесценцию эрбия, пропускание, отражение) в зависимости от температуры термообработки;
- Исследовать закономерности изменения спектров отражения микрорезонаторов в зависимости от температуры окружающей среды;
- Провести анализ полученных результатов и сделать заключение о влиянии внешних условий (температуры термообработки и температуры окружающей среды) и легирования редкоземельными ионами эрбия и иттербия на оптические свойства многослойных периодических структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$.

Объектом исследования являются ксерогели титаната бария, легированные эрбием и иттербием.

Предметом исследования являются закономерности синтеза и оптические свойства многослойных периодических структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$, легированных эрбием и иттербием.

Область исследования: содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы».

Научная новизна диссертационной работы заключается в использовании макропористого слоя титаната стронция или резонатора из слоёв $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ в комбинации с высокотемпературным отжигом в диапазоне температур 450 – 800°C для усиления ап-конверсионной люминесценции эрбия в слоях ксерогеля титаната бария с содержанием Er около 0,6 ат. % и соотношением эрбия и иттербия, равным 1 к 5.

Положение, выносимое на защиту

1. Для слоя ксерогеля титаната бария, легированного эрбием (около 0,6 ат. %) и иттербием (соотношение Er:Yb=1:5), наблюдается ап-конверсионная люминесценция эрбия, интенсивность которой возрастает: 1) при формировании слоя ксерогеля на поверхности рассеивающей среды, например, слоя пористого титаната стронция *или* 2) при формировании слоя $\text{BaTiO}_3:1\text{Er}:5\text{Yb}$ в качестве полуволнового слоя микрорезонатора (между двумя брэгговскими отражателями) *и* 3) при увеличении температуры термообработки микрорезонатора, при этом повышение температуры термообработки микрорезонатора приводит к увеличению интенсивности люминесценции в 30 и 360 раз для температур 600 и 800 °C соответственно по сравнению с температурой обработки 450 °C.

Личный вклад магистранта заключается в проведении анализа литературы, синтезе золь и формировании многослойных периодических и непериодических структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$.

Апробация и внедрение результатов исследования

Результаты исследования были представлены на конференциях: 59-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, 17-21 апреля 2023 г. БГУИР; VII Международная научно-практическая конференция, посвященная 120-летию со дня рождения академика Антона Никифоровича Севченко, 18–19 мая 2023 г.; the 12th Global Conference on Materials Science and Engineering (CMSE 2023), October 27 – 30, 2023, Shenzhen, China; XIV Международная научно-техническая конференция, Минск, 21–23 ноября 2023 г.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, четырех глав и заключения, библиографического списка. Общий объем диссертации – 56 страниц. Работа содержит 1 таблицу, 24 рисунка, 1 приложение. Библиографический список включает 83 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описано современное состояние проблемы, связанной с цветовой перестройкой и усилением антистоксовой люминесценции в различных материалах, легированных лантанидами; кратко описаны возможные способы усиления с использованием микрорезонаторов, фотонных кристаллов и пористых структур; дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы цели и задачи диссертационной работы, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлено положение, выносимое на защиту, приведены сведения об апробации результатов диссертационной работы.

В **первой** главе рассматриваются общие сведения об одномерных фотонных кристаллах, интерференционных светофильтрах и оптических микрорезонаторах, а также ап-конверсионной люминесценции.

Во **второй** главе рассматриваются получение и методы исследования многослойных периодических и непериодических структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$. Описаны синтез золь-гелей с использованием золь-гель метода, рассмотрены морфология и элементный состав многослойных периодических и непериодических структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$.

В **третьей** главе описаны оптические свойства полученных структур. Рассмотрены влияние пористого подслоя титаната стронция, солегирование иттербием на ап-конверсионную люминесценцию эрбия; механизмы возбуждения ап-конверсионной люминесценции в ксерогеле $\text{BaTiO}_3:\text{Er}$ и $\text{BaTiO}_3:\text{Er}:\text{Yb}$. Рассмотрено влияние температуры термообработки и температуры окружающей среды на ап-конверсионную люминесценцию эрбия, пропускание и отражение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведён анализ литературы и определены условия формирования многослойных периодических структур, используемых для управления излучением и его усиления. Разработаны пленкообразующие золи диоксида кремния и титаната бария, содержащего эрбий (около 3 ат. %) или эрбий (около 0,6 ат. %) и иттербий (около 2,8 ат. %) в соотношении 1 к 5. На основе золь-гелей сформированы многослойные периодические структуры $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ распределённых брэгговских отражателей и микрорезонаторов. Также получены многослойные непериодические структуры титаната бария, легированного эрбием или эрбием и иттербием, на подложке монокристаллического кремния с промежуточным слоем пористого титаната стронция.

Исследованы морфология и элементный состав полученных структур методами РЭМ-, РСМА- и ВИМС-анализа. Полученные многослойные структуры имеют толщину от 0,6 до 1,5 мкм. Результаты РСМА-анализа порошков ксерогеля титаната бария демонстрируют наличие в нём около 3 ат. % эрбия в случае легирования только эрбием и около 0,6 ат. % эрбия и 2,8 ат. % иттербия в случае легирования эрбием и иттербием. Из данных ВИМС-анализа брэгговского отражателя видно, что каждый слой BaTiO_3 обогащен Er и Yb, причем концентрация Yb больше, чем Er. Проникновение Er и Yb в SiO_2 незначительно.

Исследованы оптические свойства полученных структур.

Установлено, что ап-конверсионная люминесценция эрбия в ксерогеле титаната бария усиливается в присутствии пористого титаната стронция. Причиной усиления ап-конверсионной люминесценции может быть многократное рассеяние возбуждающего излучения в присутствии пористого слоя титаната стронция. Сенсибилизирующий ион Yb, имеющий эффективное сечение поглощения, также приводит к усилению люминесценции. Эти пленочные структуры могут быть использованы в качестве преобразователей инфракрасного излучения в видимое, формируемых на тыльной стороне солнечного элемента или фотодетектора на кремнии и других полупроводниках для использования фотонов субполосы, а также для технологии защиты от подделок для получения видимого люминесцентного изображения при возбуждении в ИК-области.

В структурах ксерогеля $\text{Ba}_{0.76}\text{Er}_{0.04}\text{Yb}_{0.20}\text{TiO}_3$, полученных золь-гель методом, при непрерывном возбуждении на длине волны 980 нм и наносекундном импульсном возбуждении при 980 и 1540 нм при комнатной

температуре наблюдалась сильная ап-конверсионная люминесценция трехвалентных ионов эрбия. Спектры ап-конверсионной люминесценции содержат несколько полос на 410, 523, 546, 658, 800 и 830 нм, которые соответствуют переходам $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в трехвалентных ионах эрбия.

На подложке кварца была сформирована многослойная микрорезонаторная структура $BaTiO_3:(Er, Yb)/SiO_2$, в которой каждый слой титаната бария был легирован ионами эрбия и иттербия, с модой резонатора в диапазоне длин волн 650-680 нм, соответствующим одной из полос ап-конверсионной люминесценции. Спектральное положение моды резонатора зависит от температуры отжига, а также от температуры образца во время измерений. Учитывая, что полученная микрорезонаторная структура демонстрирует интенсивную ап-конверсионную люминесценцию при комнатной температуре (после отжига при 600°C), а также заметный сдвиг моды резонатора (на 10 нм) при нагреве структуры от 20°C до 130°C, мы считаем такие структуры перспективными с точки зрения оптического мониторинга, поэтому температурная зависимость ап-конверсионной люминесценции в таких структурах станет предметом дальнейших исследований.

Также на подложке кремния была сформирована микрорезонаторная структура $BaTiO_3:(Er, Yb)/SiO_2$ с такой же модой резонатора, но легирование эрбием и иттербием проводилось только для дефектного слоя титаната бария. Данная структура продемонстрировала значительное увеличение ап-конверсионной фотолюминесценции по сравнению с двойным слоем $BaTiO_3:(Er, Yb)$, который был изготовлен непосредственно на кремнии. Усиление ап-конверсионной фотолюминесценции также наблюдалось в данной структуре, отожженной при 800 °C. Спектры отражения микрорезонатора $BaTiO_3:(Er, Yb)/SiO_2$, отожженных при 800 °C, показали отклонение максимумов спектров отражения в пределах 15 % для температурного диапазона 26-120 °C.

Обнаружено, что эффект смещения резонансной моды из слоев ксерогелей $BaTiO_3/SiO_2$ при изменении температуры регистрации их спектров отражения изменяется от 4 до 9 нм и зависит от температуры термообработки микрорезонатора при его формировании: после температуры обработки микрорезонатора 450, 500 и 600°C смещение моды резонатора более выражено, чем после обработки при более высокой температуре – 800°C.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Lashkovskaya, E.I. Optical properties and upconversion luminescence of BaTiO₃ xerogel structures doped with erbium and ytterbium / E. I. Lashkovskaya, N. V. Gaponenko, M. V. Stepikhova, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, V. D. Zhivulko, A.V. Mudryi, I. L. Martynov, A. A. Chistyakov, N. I. Kargin, V. A. Labunov, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov and V. Yu. Timoshenko // Gels. – 2022. – 8 (6). – P. 347.
2. Gaponenko, N. V. Upconversion luminescence from sol-gel-derived erbium- and ytterbium-doped BaTiO₃ film structures and the target form / N. V. Gaponenko, N. I. Staskov, L. V. Sudnik, P. A. Vityaz, A. R. Luchanok, Yu. D. Karnilava, E. I. Lashkovskaya, M. V. Stepikhova, A. N. Yablonskiy, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, I. L. Martynov, A. A. Chistyakov, N. I. Kargin, V. A. Labunov, Yu. V. Radyush, E. B. Chubenko, V. Yu. Timoshenko // Photonics. – 2023. – 10 (4). – P. 359.
3. Rudenko, M. V. Erbium upconversion luminescence from sol–gel derived multilayer porous inorganic perovskite film / M. V. Rudenko, N. V. Gaponenko, E. B. Chubenko, E. I. Lashkovskaya, K. V. Shustsikava, Yu. V. Radyush, V. D. Zhivulko, A. V. Mudryi, M. Wang, E. V. Monaico, M. V. Stepikhova, A. N. Yablonskiy // J. Adv. Dielectr. – 2021. – 12 (2). – P. 2150031.
4. Гапоненко, Н. В. Ап-конверсионная люминесценция ионов Er³⁺ в порошке ксерогеля титаната бария и мишени, сформированной методом взрывного прессования / Н. В. Гапоненко, Л. В. Судник, П. А. Витязь, А. Р. Лученок, М. В. Степихова, А. Н. Яблонский, Е. И. Лашковская, К. В. Шустикова, Ю. В. Радюш, В. Д. Живулько, А. В. Мудрый, Н. М. Казючиц, М. С. Русецкий // ЖПС. – 2022. – 89 (2). – С. 184.
5. 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 // ФТП. – 2021. – 55 (9). – С. 713 – 718.
6. Ап-конверсионная фотолюминесценция в многослойных структурах BaTiO₃:(Er,Yb), сформированных золь-гель методом / Е.И. Лашковская, Ю.Д. Корнилова, Н.В. Гапоненко // Радиотехника и электроника: сборник материалов 59-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, апрель 2023 / Белорусский государственный

- университет информатики и радиоэлектроники. – Минск, 2023. – С. 176–177.
7. Upconversion Luminescence from Sol-Gel-Derived Erbium- and Ytterbium-Doped BaTiO₃ Film Structures / N. V. Gaponenko// The 12th Global Conference on Materials Science and Engineering (CMSE 2023) October 27-30. – Shenzhen, China, 2023.
 8. Распределение эрбия по толщине золь-гель пленок титаната бария / Стаськов Н. И. , Лашковская Е. И., Гапоненко Н. В. , Корнилова Ю. Д. , Омельченко А. А. , Пилипенко В. А., Чудаков Е. А. , Сотский А. Б., Сотская Л. И. , Бойко А. А. , Семченко А. В. // Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния : материалы VII Междунар. науч.-практ. конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Антона Никифоровича Севченко, 18–19 мая 2023 г., Минск / НИУ «Ин-т приклад. физ. проблем им. А. Н. Севченко» БГУ ; [редкол.: Ю. И. Дудчик (гл. ред.), И. М. Цикман, И. Н. Кольчевская]. – Минск, 2023. – С. 375 – 377.
 9. Оптические характеристики отожженных золь-гель пленок оксида кремния, чистых и легированных лантаноидами пленок титаната бария на кремниевых подложках / Н. И. Стаськов, Е. А. Чудаков, А. Б. Сотский, Л. И. Сотская, Н. В. Гапоненко, Е. И. Лашковская, А. К. Лаврентьев // Квантовая электроника: материалы XIV Междунар. науч.-техн. конференции, Минск, 21–23 ноября 2023 г. – Минск, 2023. – С. 128 – 132.
 10. Ап-конверсионная люминесценция ионов Er³⁺ в ксерогелях титаната бария / Е. И. Лашковская, А.В. Гога, Д.А. Парафинюк // Радиотехника и электроника: сборник тезисов докладов 58-й научной конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Минск, апрель 2022 / Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – Минск, 2022. – С. 58–60.