

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Er^{3+} В ПОРОШКЕ КСЕРОГЕЛЯ ТИТАНАТА БАРИЯ И МИШЕНИ, СФОРМИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ

Н. В. Гапоненко^{1*}, Л. В. Судник², П. А. Витязь², А. Р. Лученок²,
М. В. Степихова³, А. Н. Яблонский³, Е. И. Лашковская¹, К. В. Шустикова¹,
Ю. В. Радюш⁴, В. Д. Живулько⁴, А. В. Мудрый⁴, Н. М. Казючиц⁵, М. С. Русецкий⁵

УДК 535.37:546.666

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-184-190>

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь; e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

² Институт порошковой металлургии им. академика О. В. Романа НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

³ Институт физики микроструктур Российской АН, Нижний Новгород, Россия

⁴ Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

⁵ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

(Поступила 26 ноября 2021)

Исследована фото- и катодолуминесценция видимого диапазона в легированных эрбием ксерогелях титаната бария, полученных в виде порошка и мишени, спрессованной из него методом взрывного прессования. Порошок и мишень демонстрируют ап-конверсионную люминесценцию ионов эрбия при возбуждении на длинах волн в областях 950–1000 и 1450–1550 нм, которая характеризуется интенсивными полосами 650 и 520–560 нм, а также слабой полосой ~820 нм, что соответствует переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ трехвалентного иона эрбия. Мишень демонстрирует также катодолуминесценцию при комнатной температуре и температуре жидкого азота с наиболее интенсивными полосами 650, 520 и 538 нм.

Ключевые слова: эрбий, ап-конверсионная люминесценция, катодолуминесценция, золь-гель, титанат бария, метод взрывного прессования.

The photo- and cathodoluminescence of the visible range from erbium-doped barium titanate xerogels obtained in the form of a powder and target pressed from it by explosive compaction method is investigated. The powder and target exhibit up-conversion luminescence of erbium ions under excitation at wavelengths in the regions of 950–1000 and 1450–1550 nm, which is characterized by intense bands at 650, 520–560 nm and a weak band at 820 nm, corresponding to the ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ transitions of the trivalent erbium ion. The target also demonstrates cathodoluminescence at room temperature and liquid nitrogen temperature with the most intensive bands at 650, 520, and 538 nm.

Keywords: erbium, upconversion luminescence, cathodoluminescence, sol-gel, barium titanate, explosive compaction method.

UPCONVERSION LUMINESCENCE OF Er^{3+} IONS FROM BARIUM TITANATE XEROGEL POWDER AND TARGET FABRICATED BY EXPLOSIVE COMPACTION METHOD

N. V. Gaponenko^{1*}, L. V. Sudnik², P. A. Vityaz², A. R. Luchanok², M. V. Stepikhova³,
A. N. Yablonskiy³, E. I. Lashkovskaya¹, K. V. Shustsikava¹, Yu. V. Radyush⁴, V. D. Zhivulko⁴,
A. V. Mudryi⁴, N. M. Kazuchits⁵, M. S. Rusetsky⁵ (¹ Belarusian State University of Informatics and
Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by; ² State Scientific Institution “Powder
Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman”, Minsk, Belarus; ³ Institute for Physics of
Microstructures of the Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; ⁴ Scientific-Practical
Materials Research Centre of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; ⁵ Belarusian State
University, Minsk, Belarus)

Введение. Легированные эрбием пленки и мишени представляют интерес для различных практических задач. Для разработки планарных волноводных усилителей в качестве волноводного канала и активной среды используются легированные эрбием пленки, демонстрирующие инверсию заселенности первого возбужденного состояния трехвалентного эрбия [1]. Ап-конверсионная люминесценция эрбия (преобразование длинноволнового излучения в коротковолновое) представляет интерес для визуализации и детектирования лазерного ИК-излучения, покрытий для повышения эффективности (к.п.д.) солнечных элементов за счет расширения спектрального диапазона чувствительности [2, 3], люминесцентных изображений для защиты изделий от подделки [4]. Люминесценция ионов эрбия исследуется в материалах, различающихся шириной запрещенной зоны, энергией фононов и оптическими потерями, — оксиде алюминия, оксиде кремния [5], оксиде индия [6], алюмоиттриевых гранатах [7], монокристаллическом, аморфном и пористом кремнии [8], титанате бария [9—11], ниобате лития [12] и др. Ап-конверсионная люминесценция ионов эрбия в титанате бария показана в [9—11]. Недавно нами была продемонстрирована ап-конверсионная люминесценция ионов Er³⁺ в порошках титаната бария с концентрацией эрбия >3 ат. %, сформированных золь-гель синтезом, и в покрытиях, нанесенных распылением суспензии, содержащей такой порошок [13], а также в многослойных пленках ксерогеля титаната бария на кремнии с рассеивающим слоем пористого титаната стронция [14].

На основе тонких пленок титаната бария сформированы тонкопленочные электрооптические модуляторы [15, 16], многослойные интерференционные фильтры с ослаблением ИК-излучения [17], оптические микрорезонаторы с усилением люминесценции [18], фотонные кристаллы с перестраиваемой резонансной модой [19] и другие структуры фотоники. Для формирования указанных структур использованы как золь-гель синтез пленок, так и вакуумные технологии осаждения пленок из мишеней. Золь-гель синтез обеспечивает возможность контролировать соотношение компонентов в золе и, соответственно, в твердотельном материале — ксерогеле — и характеризуется сравнительно низкой себестоимостью. При этом метод недостаточно эффективно используется для разработки мишеней, предназначенных для последующего распыления и осаждения пленок в вакууме.

В данной работе показана возможность формирования методом взрывного прессования мишени из порошка ксерогеля титаната бария, легированного эрбием, и продемонстрирована ап-конверсионная фотолюминесценция (ФЛ) и катодолюминесценция ионов эрбия в мишени.

Методика эксперимента. Для формирования легированных эрбием ксерогелей титаната бария в качестве исходных компонентов использовали изопропоксид титана (Ti(OC₃H₇)₄), ацетат бария (Ba(CH₃COO)₂), гидрат ацетата эрбия (Er(CH₃COO)₃ · xH₂O), ацетилацетон (CH₃COCH₂COCH₃) и уксусную кислоту (CH₃COOH). Количество изопропоксида титана и ацетата бария выбрано таким, чтобы соотношение Ti/Ba соответствовало стехиометрическому составу титаната бария в пленках (Ti:Ba = 1:1). Смесь перемешивали в течение 1 ч на электромеханической мешалке до полного растворения всех компонентов, в результате формировался устойчивый пленкообразующий золь. В свежий золь BaTiO₃ добавляли гидрат ацетата эрбия Er(CH₃COO)₃ · H₂O и перемешивали до полного растворения.

Для получения порошка золь упаривали, затем сухой остаток прогревали в сушильном шкафу при 200 °С в течение 30 мин. Порошок ксерогеля формировался путем дальнейшей термообработки при 1000 °С длительностью 60 мин.

Импульсное прессование мишеней осуществлялось по схеме с генератором плоской ударной волны. Для прессования использовано аммиачно-селитренное соединение со скоростью детонации ~4000 м/с. Разработанная методика взрывного прессования обеспечивает формирование плоского детонационного фронта, что позволяет значительно снизить смещение верхних слоев и улучшить огранку формируемой мишени. Из порошка ксерогеля титаната бария сформирована мишень диаметром 48 мм и толщиной 4 мм. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 в монохроматическом CuK_α-излучении. Рентгеновские дифракционные спектры зарегистрированы по точкам с шагом 2θ = 0.04° и экспозицией 2 с в каждой точке. Элементный состав порошка и мишени исследован методом энергодисперсионного микроанализа на электронном микроскопе Hitachi-S4800, оснащенный приставкой для рентгеновского микроанализа.

Возбуждение ап-конверсионной люминесценции ионов эрбия в полученных образцах в условиях непрерывной оптической накачки осуществлялось сфокусированным излучением лазерного диода с λ = 980 нм мощностью 200 мВт. Длина волны этого излучения соответствует полосе поглощения при переходе электронов из основного состояния трехвалентных ионов эрбия ⁴I_{15/2} во второе возбужденное состояние ⁴I_{11/2}. В качестве детектора для регистрации ап-конверсионной люминесценции ви-

димого диапазона использован фотоэлектронный умножитель R9110 (Hamamatsu, Япония). Обработка сигналов проведена с помощью метода синхронного фазового детектирования. Спектры ап-конверсионной люминесценции мишени измерялись как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота (77 К) при погружении фрагмента мишени в азот.

Исследование спектров ап-конверсионной ФЛ при импульсной накачке, а также спектров возбуждения ФЛ осуществлялось с использованием параметрического генератора света (ОРО, “Солар-ЛС”), возбуждаемого третьей гармоникой (355 нм) излучения импульсного YAG:Nd-лазера. Длительность импульсов составляла 5 нс, частота повторения 10 Гц, средняя мощность возбуждения ~5 мВт. При регистрации спектров возбуждения ап-конверсионной ФЛ длина волны излучения накачки непрерывно перестраивалась в диапазоне 900—1600 нм. Регистрация ап-конверсионной люминесценции видимого диапазона осуществлялась с помощью решеточного монохроматора Acton 2300i, фотоэлектронного умножителя и цифрового осциллографа LeCroy.

Для возбуждения катодолуминесценции при комнатной температуре и температуре 77 К использовалась электронная пушка с энергией 10 кэВ и плотностью тока 0.05 мА/см², регистрация спектров осуществлялась с помощью фотоумножителя в диапазоне 200—900 нм со спектральным разрешением 0.2 нм [20]. Для проведения низкотемпературных измерений фрагмент мишени закреплялся на медном хладопроводе криостата, охлаждаемом жидким азотом.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены участки рентгеновских дифракционных спектров исходного порошка ксерогеля титаната бария, легированного эрбием, и мишени, полученной взрывным спеканием данного порошка; обозначены индексы перовскита кубической модификации. Однако мы не можем однозначно отнести данные дифрактограммы к кубической или тетрагональной модификации перовскита. Линии дифрактограммы порошка асимметричны. Соотношение интенсивностей пиков 111 и 200 соответствует соотношению пиков образцов с тетрагональной структурой (PDF 83-1880, 89-1428), а линии 100, 200, 210 и 211 имеют ожидаемые в тетрагональной структуре наплывы слева, что свидетельствует о тетрагональном искажении кристаллической решетки порошка. При этом оценить параметры тетрагональной ячейки не представляется возможным.

Дифракционные линии образца, спрессованного взрывом, немного смещены в область меньших углов и уширены. Для линий 100, 110, 111 и 200 полуширина на полувысоте равна 0.25, 0.24, 0.20 и 0.34 соответственно. Одиночные для тетрагональной модификации линии 110 и 111 имеют сопоставимую с другими линиями полуширину на полувысоте. Это может указывать как на кубическую модификацию титаната бария, так и на тетрагональную модификацию с мало различающимися параметрами a и c . Параметры решетки, рассчитанные в кубическом приближении, составляют 4.005 и 4.015 Å для порошка и мишени. Порошок сформированного ксерогеля имеет зернистую структуру с размером зерна ~0.1—0.2 мкм (рис. 2).

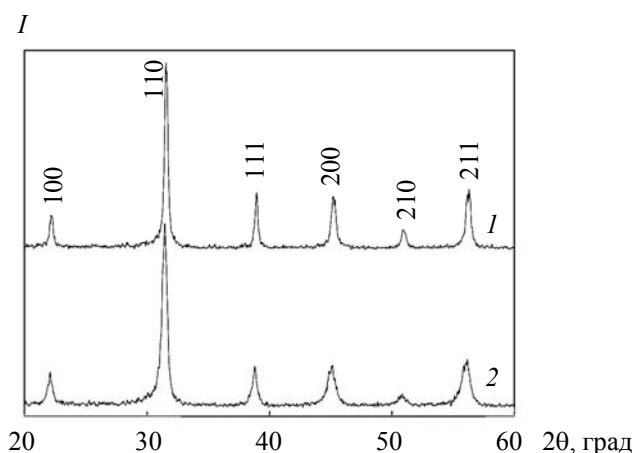


Рис. 1. Дифрактограммы легированного эрбием порошка ксерогеля титаната бария, полученного из золя составов 60 мг/мл BaTiO_3 и 13.0 мг/мл Er_2O_3 (1), и мишени (2), приготовленной из этого порошка

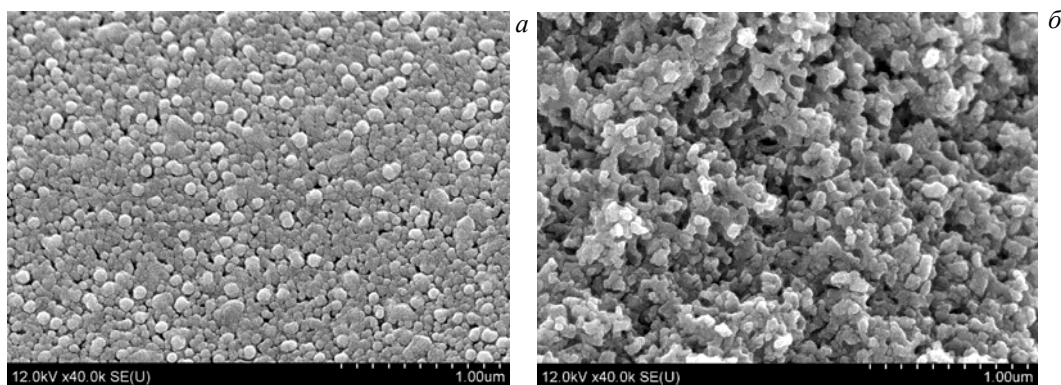


Рис. 2. РЭМ-изображения легированного эрбием порошка (а) и мишени (б) ксерогеля титаната бария

Т а б л и ц а 1. Средние концентрации элементов (ат.%) и среднее квадратичное отклонение, полученные по результатам энергодисперсионного микроанализа легированного эрбием порошка ксерогеля титаната бария (объем выборки 5)

Элемент	Среднее значение, ат.%	Среднее квадратичное отклонение
Ba	13.46	2.25
C	10.07	3.06
Er	3.75	0.81
O	58.57	5.70
Ti	14.16	3.78

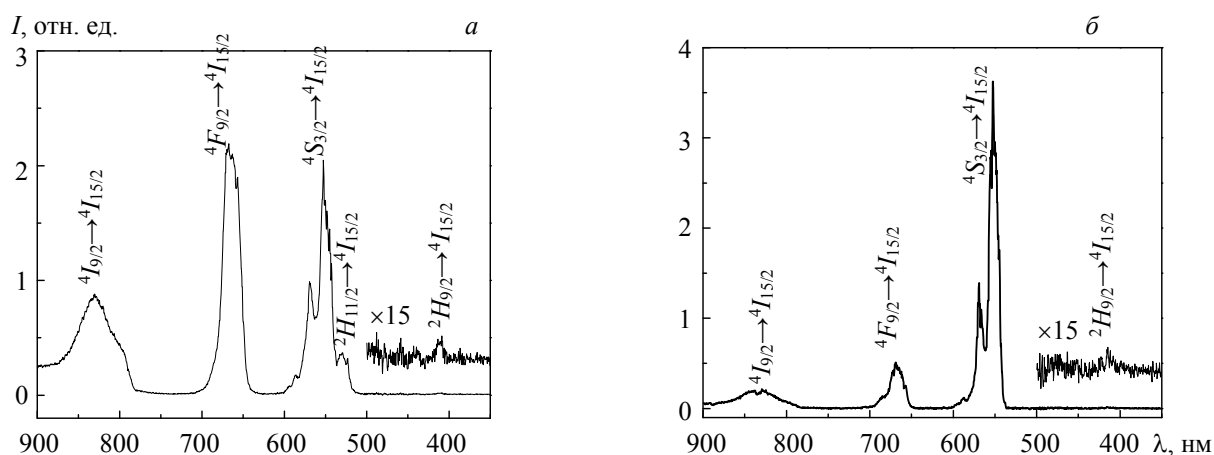


Рис. 3. Спектры ап-конверсионной ФЛ ионов эрбия в мишени, спрессованной из порошка ксерогеля титаната бария, при температурах 300 (а) и 78 К (б), при возбуждении непрерывным ИК-излучением на $\lambda = 980$ нм

Энергодисперсионный анализ порошка и мишени указывает на соответствие атомных концентраций элементов мишени и порошка в пределах среднее квадратичное отклонение. Концентрации элементов Ba, C, Er, O, Si для порошка приведены в табл. 1. Концентрация эрбия >3 ат.% в порошке и мишени.

Порошок и мишень демонстрируют ап-конверсионную люминесценцию ионов Er³⁺ при возбуждении непрерывным ИК-излучением на $\lambda = 980$ нм. Спектры ап-конверсионной люминесценции мишени приведены на рис. 3. Люминесценция ионов эрбия в порошке и мишени титаната бария характеризуется полосами в диапазоне 400—850 нм и наиболее интенсивными полосами в диапазоне 520—560 нм и вблизи 650 нм. Наблюдаемые полосы ФЛ относятся к переходам ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ трехвалентного иона Er³⁺. Следует отметить, что

для порошка ксерогеля с меньшей концентрацией эрбия (~1 ат. %) при тех же условиях возбуждения ап-конверсионная ФЛ не наблюдалась [13], поэтому можно полагать, что преобразование ИК-излучения в видимое осуществляется в результате кооперативной ап-конверсии — взаимодействия соседних ионов эрбия, сопровождающегося передачей энергии одного возбужденного иона другому с переводом последнего на более высокий энергетический уровень (рис. 4).

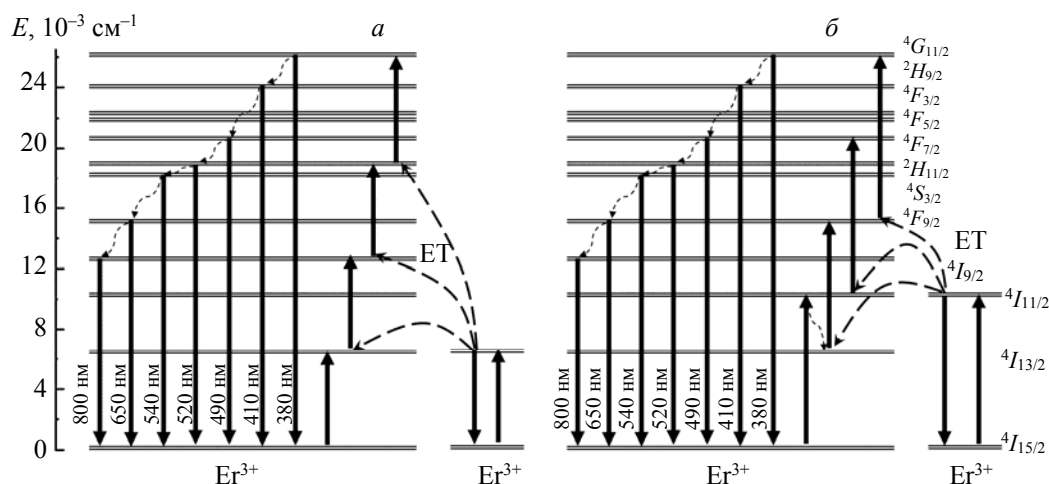


Рис. 4. Энергетическая диаграмма и схемы процессов возбуждения и релаксации ионов Er^{3+} в условиях возбуждения на $\lambda_{\text{возб}} = 1500$ (а) и 980 нм (б); маленькими волнообразными стрелками обозначены процессы безызлучательной релаксации иона Er^{3+} , большими пунктирными стрелками (ET — energy transfer) — процессы кооперативной ап-конверсии с передачей энергии одного возбужденного иона другому и переводом последнего на более высокий энергетический уровень

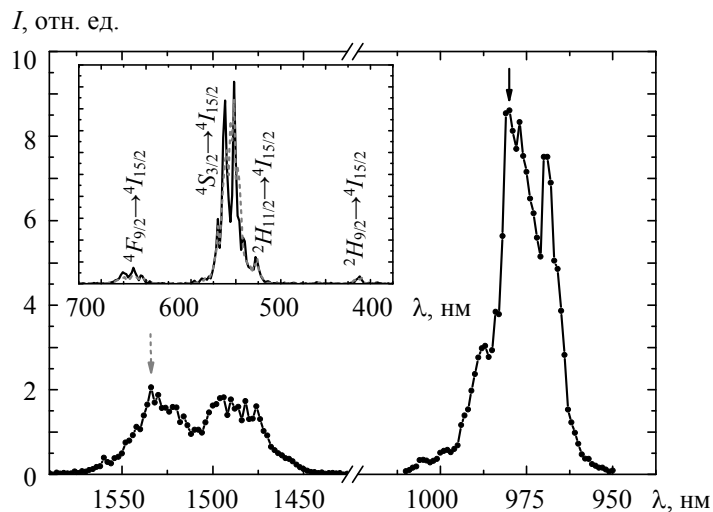


Рис. 5. Спектр возбуждения ап-конверсионной ФЛ ионов Er^{3+} ($\lambda = 550$ нм) в порошке ксерогеля титаната бария в ближнем ИК-диапазоне; длительность импульсов излучения накачки 5 нс, частота повторения 10 Гц; на вставке — нормированные спектры ап-конверсионной ФЛ при возбуждении импульсным излучением на $\lambda_{\text{возб}} = 980$ и 1534 нм (отмечены стрелками на спектре возбуждения ФЛ) с указанием соответствующих излучательных переходов иона Er^{3+}

На рис. 5 приведены спектры возбуждения ап-конверсионной ФЛ (на $\lambda = 550$ нм) в порошке ксерогеля титаната бария, легированного эрбием, измеренные в ближнем ИК-диапазоне. Наблюдаются две относительно широкие полосы в областях 980 и 1530 нм, соответствующих переходам трехвалентного иона эрбия из основного ($^4I_{15/2}$) во второе ($^4I_{11/2}$) и первое ($^4I_{13/2}$) возбужденные состояния.

Таким образом, возбуждение ап-конверсионной ФЛ в полученных образцах может осуществляться при поглощении ИК-излучения в диапазонах 960—995 и 1455—1555 нм.

На вставке к рис. 5 приведены спектры ап-конверсионной ФЛ, полученные при импульсном оптическом возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 980$ и 1534 нм, соответствующих максимумам в спектрах возбуждения ФЛ. Различие в соотношении интенсивностей различных полос в спектрах ап-конверсионной ФЛ, полученных в условиях непрерывного и импульсного оптического возбуждения (ср. рис. 3 и рис. 5, вставка), может быть объяснено существенно большей плотностью мощности возбуждения в условиях импульсной накачки. Как известно [11, 21, 22], увеличение мощности возбуждения приводит к перераспределению интенсивностей между красной и зеленой полосами ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} , соответствующих переходам ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Мишень демонстрирует также катодолюминесценцию в видимой области при комнатной температуре и температуре 77 К с наиболее интенсивными полосами в зеленом диапазоне, соответствующими переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, и менее интенсивной полосой ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (рис. 6). Деградация мишени и ослабления катодолюминесценции с течением времени не обнаружено. В спектре катодолюминесценции при температуре 77 К наблюдается дополнительная полоса люминесценции с максимумом 383 нм, относящаяся к переходу ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} .

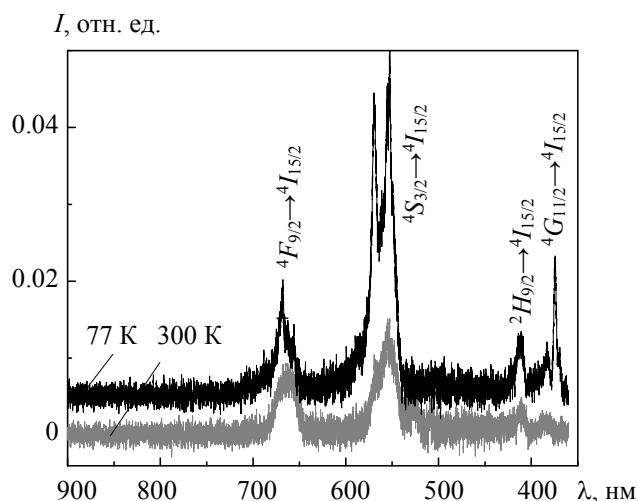


Рис. 6. Спектры катодолюминесценции мишени титаната бария, легированного эрбием

Заключение. Адаптирована технология золь-гель синтеза для получения порошка титаната бария, легированного эрбием, и мишени, сформированной из порошка методом взрывного прессования. Показана ап-конверсионная люминесценция эрбия в порошке титаната бария и мишени при возбуждении в областях 980 и 1534 нм. Наряду с ап-конверсионной люминесценцией мишень демонстрирует катодолюминесценцию эрбия в видимом диапазоне. С учетом интереса к пленкам титаната бария предложенный метод формирования легированной эрбием мишени титаната бария можно использовать для распыления в вакууме и формирования компонентов микрорезонаторов, оптических фильтров, планарных волноводов и люминесцентных покрытий [23].

Работа выполнена при поддержке совместного гранта Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (РФФИ 20-52-00039 Бел_a, БРФФИ X203-388).

- [1] J. D. B. Bradley, M. Pollnau. *Laser Photon. Rev.*, **5**, N 3 (2011) 368—403
- [2] A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1**, N 9 (2007) 829—842
- [3] J. C. Goldschmidt, S. Fischer. *Adv. Opt. Mater.*, **3**, N 11 (2015) 1487—1497
- [4] L. Liu, D. Yan, L. Xu, Z. Zhou, X. Sun, Y. Liu, X. Zong, E. Zhao, J. Ren, J. Zhang, H. Li. *J. Lumin.*, **224** (2020) 117306—117311
- [5] A. Polman. *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 1—39

- [6] A. Podhorodecki, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, N. V. Gaponenko, D. A. Tsyркunov. *Opt. Mat.*, **28** (2006) 685—687
- [7] E. Garskaite, M. Lindgren, M.-A. Einarsrud, T. Grande. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** (2010) 1707—1715
- [8] N. V. Gaponenko. *Acta Phys. Polonica A*, **112** (2007) 737—749
- [9] Chen Lei, Wei Xian-hua, Fu Xu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **22** (2012) 1156—1160
- [10] A. Meneses-Franco, M. Campos-Vallette, S. Octavio Vásquez, E. A. Soto-Bustamante. *Materials*, **11** (2018) 1950—1961
- [11] Hyeongyu Bae, Eunsang Lee, Kang Taek Lee. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 14587—14591
- [12] A. J. Kenyon. *Prog. Quantum Electron.*, **26** (2002) 225—284
- [13] 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*, **55**, № 9 (2021) 713—718
- [14] 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. Dielectrics* (2021) 2150031
- [15] A. Petraru, J. Schubert, M. Schmid, Ch. Buchal. *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1375—1377
- [16] A. Karvounis, F. Timpu, V.V. Vogler-Neuling, R. Romolo Savo, R. Grange. *Adv. Opt. Mater.*, **8** (2020) 2001249—2001271
- [17] R. Subasri, D. S. Reddy, K. R. C. Soma Raju, K. S. Rao, P. Kholov, N. Gaponenko. *Res. Chem. Intermediat.*, **45**, N 8 (2019) 4179—4191
- [18] N. V. Gaponenko, P. A. Kholov, T. F. Raichenok, S. Ya. Prislopski. *Opt. Mat.*, **96** (2019) 109265—109269
- [19] Н. В. Гапоненко, П. А. Холов, Ю. Д. Корнилова, Е. И. Лашковская, В. А. Лабунюв, И. Л. Мартынов, Е. В. Осипов, А. А. Чистяков, Н. И. Каргин, Т. Ф. Райченко, С. А. Тихомиров. *ФТП*, **55**, № 10 (2021) 912—915
- [20] N. M. Kazuchits, M. S. Rusetsky, V. N. Kazuchits, A. M. Zaitsev. *Diamond Rel. Mater.*, **74** (2017) 41—44
- [21] T. C. Rich, D. A. Pinnow. *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 2357—2365
- [22] И. А. Ходасевич, А. А. Корниенко, П. П. Першукевич, В. А. Асеев, М. А. Ходасевич, А. С. Грабчиков. *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 6 (2017) 905—914 [I. A. Khodasevich, A. A. Kornienko, P. P. Pershukevich, V. A. Aseev, M. A. Khodasevich, A. S. Grabtchikov. *J. Appl. Spectr.*, **84**, (2017) 986—994]
- [23] E. F. Schubert, A. M. Vredenberg, N. E. J. Hunt, Y. H. Wong, P. C. Becker, J. M. Poate, D. C. Jacobson, L. C. Feldman, G. J. Zydzik. *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 1381—1383