

УДК 535.37; 621.383

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭРБИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ TiO_2 И SrTiO_3

М.В. РУДЕНКО¹, Л.С. ХОРОШКО¹, Н.В. ГАПОНЕНКО¹, А.В. МУДРЫЙ², Т.Ф. РАЙЧЁНОК³

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
Республика Беларусь

³Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 28 сентября 2017

Аннотация. Золь-гель методом синтезированы тонкие пленки диоксида титана и титаната стронция, легированные эрбием, на кварцевом стекле, монокристаллическом кремнии и структуре пористый анодный оксид алюминия/кремний. Исследованы морфология поверхности и оптические свойства пленок. В спектрах фотолюминесценции тонких пленок наблюдается интенсивная полоса с максимумом в области $\sim 1,53$ мкм, обусловленная внутрицентровыми электронными переходами ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) на трехвалентных ионах эрбия.

Ключевые слова: люминесценция, эрбий, титанат стронция, диоксид титана, тонкие пленки, золь-гель метод.

Abstract. Erbium doped titania and strontium titanate thin films were synthesized by the sol-gel method on the quartz glass, monocrystalline silicon and porous anodic alumina/silicon structures. Morphology of the surface and optical properties of the films were investigated. Luminescence spectra of the thin films show an intense band at 1.53 μm corresponding to the electronic transitions ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) of the erbium trivalent ions.

Keywords: luminescence, erbium, strontium titanate, titania, thin films, sol-gel method.

Doklady BGUIR. 2017, Vol. 109, No. 7, pp. 88-92

Erbium luminescence in the TiO_2 and SrTiO_3 thin films

M.V. Rudenko, L.S. Khoroshko, N.V. Gaponenko, A.V. Mudryi, T.F. Raichyonok

Введение

Золь-гель метод активно применяется для синтеза материалов микро- и оптоэлектроники. Преимущество золь-гель метода заключается в высокой химической однородности получаемых золь и гелей, что позволяет существенно снизить температуру и продолжительность синтеза. Кроме того, золь-гель метод позволяет осуществлять контроль размера частиц и пористости материалов на разных стадиях синтеза.

Введение в состав золь растворимых соединений различных катионов позволяет проводить легирование соответствующих ксерогелей и управляемо изменять их свойства. В частности, введение лантаноидов в кристаллическую матрицу титаната стронция не только позволяет наблюдать интенсивную фото- и радиолуминесценцию лантаноидов [1], но и оказывает влияние на его электрофизические и оптические параметры. Ксерогели, синтезируемые в порах матрицы анодного оксида алюминия, могут демонстрировать более интенсивную люминесценцию лантаноидов [2], чем пленки того же состава на гладких подложках, за счет многократного рассеяния и оптической анизотропии сформированных структур ксерогель/пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) [3, 4].

Ксерогели и композиты, содержащие в качестве легирующей добавки ионы эрбия Er^{3+} , являются перспективными для ряда оптических приложений благодаря электронным переходам ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ на трехзарядных ионах эрбия, соответствующих длине волны в области $\sim 1,5$ мкм [5–7], находящейся в минимуме поглощения кварцевого оптоволокна. Поскольку инфракрасная люминесценция в области 1,5 мкм возникает из-за переходов в 4f-оболочке, экранированной внешними заполненными оболочками, длина волны люминесценции практически не зависит от материала матрицы и температуры. Ожидается, что полупроводниковые лазерные диоды и оптические усилители, работающие на электронных переходах ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , будут менее чувствительны к температурным изменениям, чем приборы, использующие межзонную рекомбинацию [8, 9].

В данной работе описана технология создания тонких пленок на основе ксерогелей оксида титана и титаната стронция, легированных эрбием и сформированных на монокристаллическом кремнии и в матрице пористого анодного оксида алюминия. В работе приведен анализ их морфологических характеристик и оптических свойств.

Методика эксперимента

Легированные эрбием ксерогели оксида титана и титаната стронция получали золь-гель методом. Для синтеза золь использовали изопропоксид титана, азотнокислые соли стронция и эрбия. В качестве растворителя использовали уксусную кислоту либо монометиловый эфир этиленгликоля и ацетон. В качестве стабилизатора в золи добавляли ацетилацетон. Использование золь на основе уксусной кислоты позволяет получать тонкие пленки оксида титана нанометровой толщины. Соотношение металлов в золях оксида титана составляло $\text{Ti:Er} = 10:3$ и $\text{Ti:Er} = 2:1$. Соотношение металлов в золях титаната стронция составляло $\text{Sr:Er} = 10:1$, $\text{Ti:Er} = 10:1$.

Золи наносили на подложки монокристаллического кремния, кварца и ПАОА, сформированного на кремнии, центрифугированием (2700 об./мин, 30 с), затем следовала промежуточная термообработка при температуре 200 °С после нанесения каждого слоя. Заключительная термообработка проводилась при 1000 °С в течение 30 мин.

Морфологический анализ пленок проводился с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Для исследования люминесцентных свойств полученных ксерогелей использовался однолучевой дифракционный монохроматор МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива $f \sim 0,6$ м, оснащенный дифракционной решеткой 600 штр/мм. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось при возбуждении твердотельным лазером с диодной накачкой DPSS серии KLM-532/h-500 на длине волны 532 нм с мощностью до 500 мВт (ЗАО «Оptronик», Россия), указанная длина волны соответствует эффективному возбуждению ФЛ эрбия на 1,53 мкм [9]. В качестве детектора оптических сигналов использовался InGaAs *p-i-n* фотодиод серии G8370-03 (фирма «Hamamatsu», Япония). Модуляция светового сигнала осуществлялась на частоте 20 Гц с использованием механического прерывателя. Два переменных синусоидальных сигнала с детекторов, включая опорный сигнал, обрабатывались низкочастотным узкополосным усилителем и преобразовывались в постоянное напряжение на основе метода низкочастотного синхронного фазового детектирования с преобразованием сигнала в цифровой код и автоматической записью спектров в файл на компьютере. Спектры пропускания измерялись на спектрофотометре CARY-500 Scan UV-VIS-NIR (Varian, США-Австралия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1, а приведены РЭМ-изображения пленки диоксида титана толщиной 3,3 нм (один слой), сформированной на монокристаллическом кремнии из уксуснокислых золь. Полученная пленка нанометровой толщины достаточно однородна, формирование укрупненных зерен не наблюдается. Для пленок, сформированных на кварце, характерно высокое пропускание $\sim 97\%$ (рис. 1, б) в широком спектральном диапазоне.

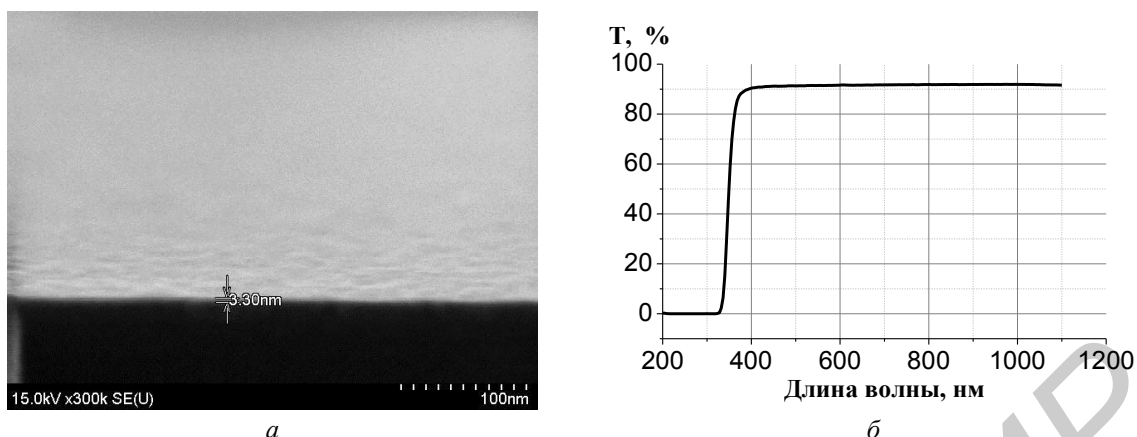


Рис. 1. Результаты исследования морфологии и оптических свойств пленок оксида титана, легированного эрбием, после термообработки при температуре 450 °С: *a* – РЭМ-изображение пленки на монокремнии; *б* – спектр пропускания пленки на кварце

На рис. 2 представлены спектры ФЛ ксерогеля диоксида титана, легированного эрбием, сформированного на подложке кремния и структуре ПАОА/кремний. Легирование тонких пленок эрбием позволяет наблюдать при комнатной температуре полосу ФЛ с максимумом 1,53 мкм (рис. 2), соответствующим электронному переходу между первым возбужденным состоянием ${}^4I_{13/2}$ и основным состоянием ${}^4I_{15/2}$ ионов эрбия в матрице TiO_2 .

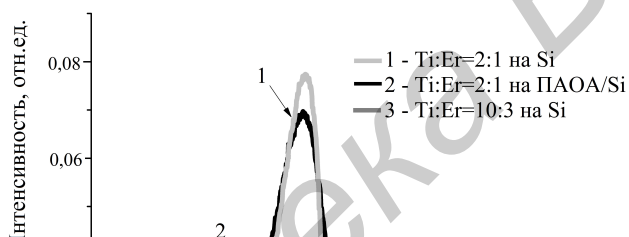


Рис. 2. Спектры ФЛ пленок TiO_2 с различной концентрацией Er на подложках кремния и структуре ПАОА/кремний, $\lambda_{возб} = 532$ нм

Для пленки ксерогеля, сформированной в матрице ПАОА на монокристаллическом кремнии, наблюдается увеличение интенсивности основного пика 1,53 мкм при одновременном появлении дополнительного пика 0,987 мкм, связанного с переходом ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Относительно широкая полоса ФЛ с максимумом 1,14 мкм (1,08 эВ) связана с межзонной рекомбинацией в кремниевых подложках, и ее интенсивность уменьшается при формировании ксерогеля на подложке ПАОА/кремний и снижении концентрации эрбия в ксерогеле.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ пленок легированного эрбием титаната стронция, сформированного на кремниевой подложке.

Характерные для электронного перехода между первым возбужденным состоянием ${}^4I_{13/2}$ и основным состоянием ${}^4I_{15/2}$ полосы люминесценции с максимумом 1,53 мкм наблюдаются для всех сформированных ксерогелей. При этом увеличение толщины покрытия от 1 до 5 слоев в меньшей степени оказывает влияние на интенсивность полосы, тогда как интенсивность полосы ФЛ с максимумом 1,14 мкм заметно уменьшается.

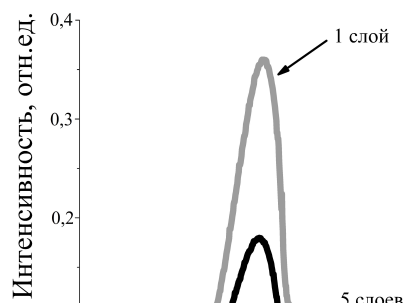


Рис. 3. Спектры ФЛ пленки SrTiO₃:Er на кремнии

Заключение

На подложках монокристаллического кремния, кварце и структурах ПАОА/кремний с использованием золь-гель метода сформированы тонкие пленки оксида титана и титаната стронция, легированные эрбием. Тонкие пленки оксида титана с толщиной ~3 нм на пластинах кремния имеют однородную структуру. Пленка оксида титана, сформированная на кварце, обладает высоким пропусканием в широком оптическом диапазоне. В спектрах ФЛ пленок TiO₂:Er и SrTiO₃:Er, полученных на монокристаллическом кремнии и структуре ПАОА/кремний, наблюдается полоса ФЛ с максимумом в области 1,53 мкм, обусловленная внутрицентровыми электронными переходами на трехзарядных ионах эрбия. Дальнейшее изучение закономерностей формирования и исследование оптических свойств таких эрбийсодержащих тонких пленок представляет интерес с точки зрения возможности использования их в оптической технологии при получении структур, люминесцирующих в ИК-диапазоне, а также наблюдения ап-конверсии эрбия в пленках оксида титана и титаната стронция.

Список литературы

1. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-X-ray luminescence / N.V. Gaponenko [et al.] // Journal of applied physics. 2012. № 111. P. 103101-1–103101-6.
2. Gaponenko N.V. Sol-gel derived films in meso-porous matrices: porous silicon, anodic alumina and artificial opals // Synthetic Metals. 2001. Vol. 124, № 1. P. 125–130.
3. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / A.A. Lutich [et al.] // Nano Letters. 2004. Vol. 4 (9). P. 1755–1758.
4. Фото- и катодолуминесценция пленок ксерогелей титаната стронция с ионами тербия / М.В. Руденко [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 10. С. 23–27.
5. Up-conversion luminescence application in Er³⁺:TiO₂ thin film prepared by deep coating sol-gel route / Y. Badr [et al.] // Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2008. Vol. 46. P. 706–711.
6. Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // Optical Materials. 2006. Vol. 28. P. 688–692.
7. Influence of TiO₂ host crystallinity on Er³⁺ light emission / S.R. Johannsen [et al.] // Optical materials express. 2016. Vol. 6, № 5. P. 1664–1678.
8. Luminescence studies on Er³⁺-doped zincfluorophosphate glasses for 1.53 μm laser applications / V.B. Sreedhar [et al.] // Journal of Molecular Structure. 2017. Vol. 1130. P. 1001–1008.
9. Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // Optical Materials. 2006. Vol. 28. P. 688–692.

References

1. Inhomogeneous nanostructured honeycomb optical media for enhanced cathodo- and under-x-ray luminescence / N.V. Gaponenko [et al.] // Journal of applied physics. 2012. № 111. P. 103101-1–103101-6.

2. Gaponenko N.V. Sol-gel derived films in meso-porous matrices: porous silicon, anodic alumina and artificial opals // *Synthetic Metals*. 2001. Vol. 124, № 1. P. 125–130.
3. Anisotropic light scattering in nanoporous materials: a photon density of states effect / A.A. Lutich [et al.] // *Nano Letters*. 2004. Vol. 4 (9). P. 1755–1758.
4. Foto- i katodolyuminestcentsiya plenok kserogelei titanata strontciya s ionami terbiya / M.V. Rudenko [i dr.] // *Poverkhnost. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*. 2015. № 10. S. 23–27. (in Russ.)
5. Up-conversion luminescence application in Er³⁺:TiO₂ thin film prepared by deep coating sol-gel route / Y. Badr [et al.] // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2008. Vol. 46. P. 706–711.
6. Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // *Optical Materials*. 2006. Vol. 28. P. 688–692.
7. Influence of TiO₂ host crystallinity on Er³⁺ light emission / S.R. Johannsen [et al.] // *Optical materials express*. 2016. Vol. 6, № 5. P. 1664–1678.
8. Luminescence studies on Er³⁺-doped zincfluorophosphate glasses for 1.53 μm laser applications / V.B. Sreedhar [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1130. P. 1001–1008.
9. Optical properties of erbium-doped xerogels embedded in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // *Optical Materials*. 2006. Vol. 28. P. 688–692.

Сведения об авторах

Руденко М.В., научный сотрудник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Хорошко Л.С., научный сотрудник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Гапоненко Н.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.5 Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Мудрый А.В., к.ф.-м.н., главный научный сотрудник ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Райченок Т.Ф., к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики инфракрасных лучей Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, д. 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
тел. +375-17-293-88-75;
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by
Гапоненко Николай Васильевич

Information about the authors

Rudenko M.V., researcher of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Khoroshko L.S., researcher of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Gaponenko N.V., D.Sci., professor, head of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Mudryi A.V., PhD, chief scientific officer of SSPA «Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus».

Raichyonok T.F., PhD, leading researcher of laboratory of infrared beams physics of Institute of physics of NAS of Belarus named after B.I. Stepanov.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka st., 6,
Belarusian state university
of informatics and radioelectronics
tel. +375-17-293-88-75;
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by
Gaponenko Nikolai Vasilievich