

**КОМБИНИРОВАННЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ЭРБИЙ**

Хорошко Л.С.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь*

**Введение.** Материалы, легированные лантаноидами, стабильно удерживают интерес исследователей в течение последних десятилетий. Пленки, порошки и керамики, содержащие в качестве легирующей добавки ионы эрбия  $\text{Er}^{3+}$ , являются перспективными материалами для ряда оптических приложений благодаря  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  переходам 4f-электронов трехвалентного эрбия, соответствующим длине волны 1,54 мкм. Для ионов эрбия в кристаллических матрицах характерны различные виды межзонного взаимодействия – кросс-релаксация и ап-конверсия, наличие и интенсивность проявления которых определяются концентрацией легирующего компонента. Способность эрбия к ап-конверсии является перспективной для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов за счёт поглощения неэффективного инфракрасного (ИК) излучения с длинами волн более 1100 нм, и преобразования его в видимый свет [1, 2]. Напротив, для лазеров и оптических усилителей, для которых достигается инверсия заселенности первого возбужденного состояния  $^4\text{I}_{15/2}$ , ап-конверсия является нежелательным явлением, для сведения к минимуму которого развивают, в частности, технологии уменьшения кластеризации эрбия [3]. Алюмоитриево-грантаны (АИГ) относятся к оксидным материалам, широко применяемым в оптике, лазерной технологии и ювелирном деле. Легирование АИГ лантаноидами позволяет наблюдать интенсивную люминесценцию полученных материалов. АИГ с кристаллической структурой граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  получают твердотельными методами, совместным осаждением, золь-гель синтезом, термическим разложением, горением, гидротермальным отжигом и др. в виде порошков, пленок на подложках, керамических материалов. Золь-гель технология привлекает внимание благодаря относительной простоте, достаточной воспроизводимости, снижению температуры формирования искомой фазы, возможности варьирования состава конечного продукта в широких пределах с сохранением схемы синтеза, отсутствии необходимости использования сложного технологического оборудования. В данной работе рассмотрены получение и люминесцентные свойства комбинированных покрытий из монофазных порошков, сформированных методом цитратного геля, диспергированных в оксидных золях, на монокристаллическом кремнии с подслоем нанопористого анодного оксида алюминия.

**Синтез порошков и комбинированных покрытий.** Для получения монофазных порошков АИГ, легированных эрбием, готовили золи с использованием метода цитратного геля. В отличие от классических методик золь-гель, при цитратном синтезе в состав золя не добавляются многоатомные спирты, что позволяет сократить количество органических остатков в конечном продукте синтеза, формирование же пространственной сетки в золе происходит с использованием катионов конечного соединения за счет образования хелатных комплексов с лимонной кислотой. Для получения золя смешивали лимонную кислоту и этанол, затем добавляли нитрат алюминия. Полученный раствор перемешивали до полного растворения осадка, затем вводили нитраты иттрия и эрбия в соотношении 1:1 и перемешивали до полного растворения осадка. Полученные золи подвергали многостадийной термической обработке с повышением температуры от 100 до 1000 °С с шагом 200 °С и окончательным отжигом при 1000 °С в течение 30 минут.

Для получения комбинированных покрытий готовый порошок диспергировали в золях диоксида титана, диоксида кремния, ИАГ. Количество компонентов выбиралось таким образом, чтобы соотношение оксидов в золе к оксидам в порошке составляло 3:1 для суспензий всех составов.

Готовые суспензии непосредственно после приготовления наносили на подложки кремния, содержащие подслоем (1 мкм) нанопористого анодного оксида алюминия, центрифугированием. Температуру окончательной обработки покрытий выбирали согласно минимальной температуре формирования кристаллической структуры для данного типа золей – 450 °С для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  и 1000 °С для получения покрытий из суспензий на основе  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

**Методики исследования.** Структура порошков исследовалась с применением рентгеновского дифракционного анализа [4]. Для регистрации спектров стоксовой люминесценции порошков использовали однолучевой дифракционный монохроматор МДР-23У с фокусным расстоянием зеркального объектива  $f \approx 0,6$  м, оснащенный дифракционной решёткой 600 штр/мм. Возбуждение фотолюминесценции в образцах проводили твердотельным лазером с диодной накачкой DPSS серии KLM-532/h-500 на длине волны 532 нм с мощностью до 500 мВт (ЗАО «Оptronик», Россия), что соответствует эффективному возбуждению люминесценции эрбия на 1,53 мкм [1].

**Результаты и обсуждение.** Полученные из цитратных золь порошки после отжига при 1000 °С формируются со структурой граната  $Y_3Al_5O_{12}$  (PDF 79-1891), что подтверждает рентгеновский дифракционный анализ, средний размер кристаллитов в полученном порошке составляет 28–30 нм, параметр ячейки равен 11,98 Å [4].

На рисунке 1 приведен спектр люминесценции эрбия в области длин волн 1400–1700 нм в комбинированном покрытии, сформированном из суспензии на основе золя АИГ. Максимум люминесценции полосы, обусловленной оптическим переходом трехвалентного эрбия  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , отмечается на 1528 нм, наблюдается выраженное штарковское расщепление полосы люминесценции в кристаллическом поле АИГ.

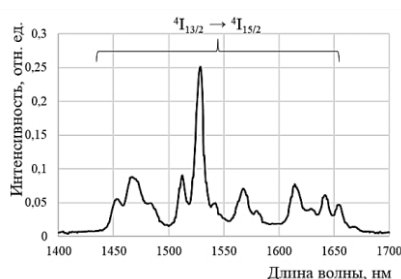


Рисунок 1 – Спектр люминесценции комбинированного покрытия, сформированного из суспензии на основе золя АИГ,  $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм

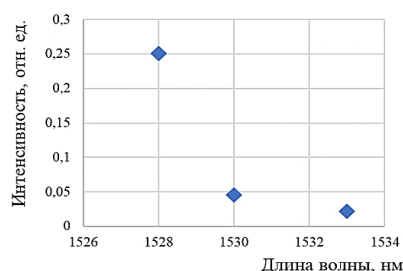


Рисунок 2 – Положение и интенсивность максимума фотолюминесценции эрбия в монофазном порошке АИГ в зависимости от золя суспензии,  $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм

Наблюдаемый для порошка АИГ:Er полоса люминесценции в области 950–1050 нм (оптический переход  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) для полученных пленок из суспензий нивелируется за счет присутствия собственного излучения кремниевой подложки в области 1140 нм, связанной с межзонной рекомбинацией в кремниевых подложках, как ранее наблюдалось в [5] для легированных эрбием пленок титаната стронция и диоксида титана, сформированных золь-гель методом на аналогичных используемых в данном случае подложках.

Для покрытий, полученных из суспензии на основе золя АИГ, интенсивность люминесценции выше практически в четыре раза по сравнению с золями на основе диоксида кремния. (рисунок 2).

Также при кристаллическом окружении граната, легированного эрбием, при использовании

различных золь в качестве несущей матрицы для монофазного порошка наблюдается смещение положения максимума при одновременном увеличении интенсивности люминесценции иона эрбия.

**Заключение.** Получен люминофор в виде комбинированного покрытия, формируемого из суспензии, состоящей из монофазного порошка и дисперсионной среды (золь различного состава). Такая методика синтеза может представлять интерес как для формирования пленок с эффектом усиления люминесценции легирующего иона, так и для снижения температуры синтеза покрытий. Комбинированное покрытие сохраняет люминесцентные свойства порошка, не требуя высокотемпературной обработки при выборе соответствующего золя для суспензии. Наблюдаемая в порошке граната ап-конверсия эрбия [4] дополнительно представляет интерес для разработки покрытий, наносимых на тыльную сторону солнечного элемента, не имеющего нижнего металлического контакта. Такое покрытие на солнечном элементе может способствовать повышению эффективности конверсии солнечного света за счет дополнительной генерации фотоносителей при прохождении ИК излучения через солнечный элемент и ап-конверсии в диспергированном порошке люминофора. Полученные результаты также могут использоваться при разработке детекторов ИК излучения и биоимиджинга.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность сотрудникам НАН Беларуси к.ф.-м.н. Радюшу Ю.В., к.ф.-м.н. Мудрому А.В., к.ф.-м.н. Райченок Т.Ф. за помощь с анализе структурных и люминесцентных свойств исследуемых материалов, а также зав. НИЛ «Нанопотоника» БГУИР д.ф.-м.н. Н.В. Гапоненко за стимулирующую дискуссию.

#### Литература

1. Shalav, A. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Up-conversion / A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2007. Vol. 1. – no. 9. – P. 829–842.
2. Hernández-Rodríguez, M.A. Experimental enhancement of the photocurrent in a solar cell using up-conversion process in fluoroindate glasses exciting at 1480 nm / M.A. Hernández-Rodríguez, M.H. Imanieh, L.L. Martín, I.R. Martín // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2013. – Vol. 116. – P. 171–175.
3. Kik, P.G. Cooperative upconversion as the gain-limiting factor in Er doped miniature  $Al_2O_3$  optical waveguide amplifiers / P.G. Kik, A. Polman // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. – no. 9. – P. 5008–5012.
4. Khoroshko, L.S. Erbium luminescence in  $(Y, Er, Yb)_3Al_5O_{12}$  powders / L.S. Khoroshko, N.V. Gaponenko, M.V. Rudenko, K.S. Sukalin, A.V. Mudryi, Yu.V. Radyush // Journal of Optical Technology. – 2019. – Vol. 86. – Iss. 2. – P. 124–128.
5. Руденко, М.В. Люминесценция эрбия в тонких пленках  $TiO_2$  и  $SrTiO_3$  / М.В. Руденко, Л.С. Хорошко, Н.В. Гапоненко, А.В. Мудрый, Т.Ф. Райченок // Доклады БГУИР. – 2017. – № 7. – С. 88–92.