

ПЕРОВСКИТНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ Tb И Eu, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Л.С. Хорошко^{1), 2)}, А.В. Баглов^{1), 2)}

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,
khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by

²⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь,
l_khoroshko@bsuir.by, baglov@bsuir.by

Золь-гель методом с многоступенчатой термообработкой получены наноструктурированные порошковые люминофоры – титанат стронция, легированный тербием, и титанат бария, легированный европием. При возбуждении излучением HeCd-лазера (325 нм, 13 Вт/см²) для обоих полученных порошков наблюдается широкая полоса фотолюминесценции в диапазоне 480-680 нм, получаемая за счет комбинированного возбуждения перовскитной матрицы и собственно легирующего иона, что делает такие материалы перспективными для оптоэлектронных приложений.

Ключевые слова: фотолюминесценция; золь-гель технология; перовскиты; лантаноиды; тербий; европий; люминофоры; наноструктурированные порошки.

SOL-GEL DERIVED PEROVSKITE LUMONOPHORES DOPED WITH Tb AND Eu

L.S. Khoroshko^{1), 2)}, A.V. Baglov^{1), 2)}

¹⁾Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,
khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by

²⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus,
l_khoroshko@bsuir.by, baglov@bsuir.by

Nanostructured polycrystalline perovskite powders of SrTiO₃:Tb and BaTiO₃:Eu were obtained via sol-gel synthesis and multi-step heat treatment. According to X-ray diffraction analysis, monophasic barium titanate and strontium titanate powders with small amounts of additional oxide phases were obtained. The average crystallite size is about 40-90 nm for both perovskites. Photoluminescence at room temperature corresponds to that of the dopants under UV excitation, while under high-density HeCd laser excitation (325 nm, 13 W/cm²) the registered luminescence conforms to wide line emission in the 480–680 nm range. The ability to obtain combined luminescence through the simultaneous excitation of the dopant and the matrix luminescence makes these materials promising for optoelectronic applications.

Keywords: photoluminescence; sol-gel technology; perovskites; lanthanides; terbium; europium; luminophores; nanostructured powders.

Введение

Материалы, легированные лантаноидами, стабильно удерживают интерес исследователей в течение последних десятилетий. Ионы лантаноидов, встраиваясь в

различные кристаллические окружения, демонстрируют интенсивную люминесценцию в широком диапазоне длин волн, что является перспективным для широкого ряда практических применений [1, 2]. Пе-

ровскиты различных составов (BaTiO_3 , SrTiO_3 и др.) являются перспективной и активно исследуемой матрицей для внедрения ионов лантаноидов, поскольку выбор кристаллического окружения в значительной степени определяет эффективность возбуждения легирующих ионов [3]. Кроме того, возможность опосредованного возбуждения иона лантаноида через хост-матрицу, наряду с легированием ионами с разной валентностью (например, $\text{Eu}^{2+/3+}$) позволяют использовать такие материалы для создания композитных люминофоров белого цвета, востребованных в оптоэлектронике.

В данной работе проанализирована структура и фотолюминесценция (ФЛ) перовскитных матриц титаната стронция и титаната бария, легированных тербием и европием, соответственно, синтезированных золь-гель методом.

Материалы и методы

Для получения порошка титаната стронция, легированного тербием, использовали комбинированный органо-неорганический золь на основе ацетата стронция, тетраизопроксид титана и нитрата тербия. Золь для получения титаната бария готовили на основе на основе ацетатов бария и европия и изопроксид титана. Готовые золи выпаривали при температуре 60-100 °С и затем подвергали ступенчатой термообработке с окончательным отжигом на воздухе при температуре 1000 °С в течение 60 мин. Готовые порошки выдерживали в закрытой печи до температуры остывания 100 °С.

Структуру готовых порошков исследовали методом рентгеновского дифракционного рассеяния, эталонные дифрактограммы для верификации результатов получали с применением программного пакета VESTA на основании данных открытой базы Crystallography Open Database. В качестве источника оптического возбуждения использовалось излучение HeCd-лазера (325 нм). Плотность мощности воз-

буждающего излучения составляла 13 Вт/см². Спектры излучения регистрировались на кремниевую матрицу широкодиапазонного спектрометра Solar SDH-IV.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы порошков перовскитов после отжига.

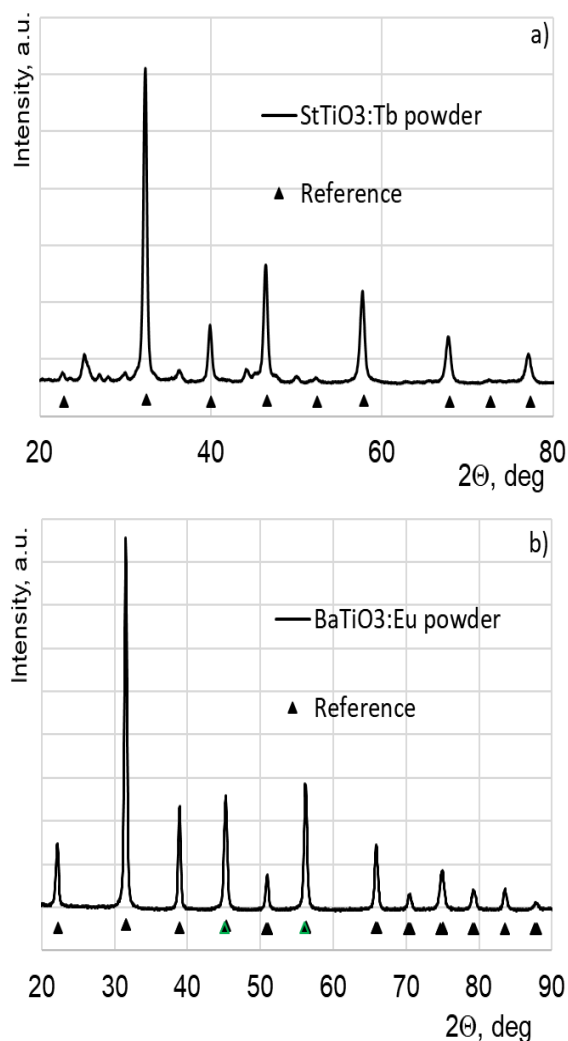


Рис. 1. Дифрактограммы порошков $\text{SrTiO}_3\text{:Tb}$ (a) и $\text{BaTiO}_3\text{:Eu}$ (b). Справочно приведены положения рефлексов эталонных порошков нелегированных перовскитов, полученные в пакете Vesta (Reference)

Для титаната стронция рефлексы, не относящиеся к основной целевой фазе, можно объяснить присутствием ряда побочных соединений системы оксидов Sr-Ti-Tb-O , в частности, магнелиподобным

фазам, являющимся характерными для титаната стронция, в том числе легированного лантаноидами.

Их присутствие в регистрируемом количестве может быть связано с проведением многоступенчатой термообработки на воздухе, а также выбранной температурой отжига, поскольку для титаната стронция наблюдается преимущественное завершение фазообразования начиная с 700-800 °C [4].

Порошки легированного европием титаната бария формируются в перовскитной тетрагональной фазе с пространственной группой $P4mm$ без включения побочных фаз. Размеры областей когерентного рассеяния для основной фазы обоих полученных перовскитов составляют 40-90 нм.

На рис. 2 приведен спектр ФЛ, полученный при высокой плотности возбуждающего излучения.

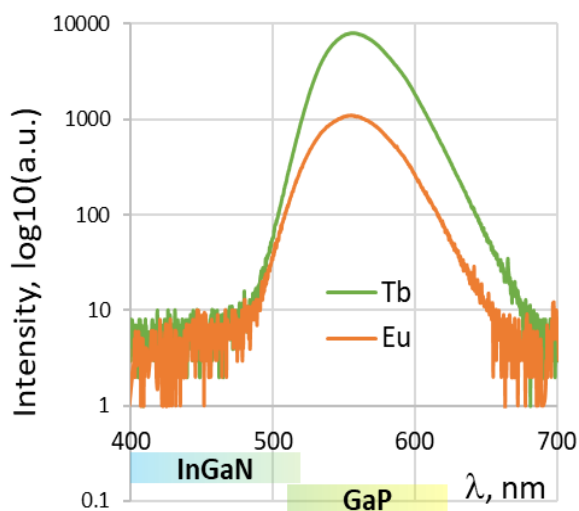


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции перовскитов, легированных тербием и европием. На вставках – области люминесценции популярных применяемых люминофоров

При высокой плотности мощности возбуждающего излучения, помимо традиционно наблюдаемого возбуждения легирующего иона, также вклад в формирование результирующего спектра вносят про-

цессы межионного взаимодействия лантаноида, собственная люминесценция матрицы, явления переотражения возбуждающего излучения, каскадные процессы переноса энергии в кристаллических структурах [3].

Для исследуемых материалов мы наблюдаем результирующие спектры с широкой полосой в зелено-желтой области, что характерно также для ряда коммерческих люминофоров, при этом максимум полосы ФЛ и характер спада интенсивности для обоих порошков указывает на преимущественное свечение перовскитов. Для обеих матриц при возбуждении лазерным излучением меньшей мощности УФ-диапазона регистрируемые спектры соответствуют характерным для ионов Tb^{3+} и солегирования ионами $Eu^{2+/3+}$ [5, 6].

Заключение

Формирование золь-гель методом наноструктурированных порошков перовскитных люминофоров позволяет получать наноструктурированную поликристаллическую систему, ФЛ отклик которой регулируется мощностью и спектральным диапазоном излучения возбуждения.

При высокой плотности мощности излучения возбуждения результирующий спектр соответствует ФЛ перовскитных матриц, при этом остается возможным наблюдение ФЛ ионов лантаноидов при возбуждении УФ-излучением меньшей мощности.

Получаемые порошки перовскитов могут быть использованы для создания композитных люминофоров широкого диапазона свечения. Авторы благодарят к.ф.-м.н. М.С. Леоненю за измерения ФЛ образцов и обсуждение результатов.

Библиографические ссылки

1. Yan B. Lanthanide-Functionalized Metal-Organic Framework Hybrid Systems to Create Multiple Luminescent Centers for Chemical Sensing. *Acc. Chem. Res.* 2017; 50(11): 2789-2798.

2. Riyas K.M., Sreedevi S., Jayaram P., Prasannan P., Sona C.P., Sabna M., et al. Structural Refinement Core-Shell Electron Structure, Enhanced Phosphorescence, and Splitting of $^5D_0 - ^7F_2$ Transitions in Li-doped Rare Earth Oxide Systems. *J. Electron. Mat.* 2025; 54(2): 1369-1380.
3. Podhorodecki A., Gaponenko N.V., Zatyrb G., Molchan I.S., Motyka M., Serafinczuk J., Golacki L.W. et al. Ion-ion interaction in two-dimensional nanoporous alumina filled with cubic $YAlO_3:Tb^{3+}$ matrix. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2013; 46: 355302.
4. Kulak A.I., Sohrabi H.A., Gaponenko N.V., Khoroshko L.S., Kholov P.A., Raichyonok T.F. Optical Characteristics of Strontium Titanate Films Formad by Sol-Gel Method on Quartz Substrate. *JAS*. 2017; 84: 132-135.
5. Хорошко Л.С., Баглов А.В., Королик О.В. Межионное взаимодействие тербия в кубическом кристаллическом окружении В кн. В. В. Углов (гл. ред.) [и др.] Материалы 15-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (26–29 сент. 2023 г.), г. Минск. Минск: БГУ, 2023. С. 464-466.
6. Хорошко Л.С., Баглов А.В., Королик О.В. Наблюдение люминесценции ионов Eu^{2+}/Eu^{3+} в наноструктурированных перовскитных порошковых люминофорах. В кн. В.Б. Оджаяев (отв. ред.) [и др.] сб. науч. тр. X Междунар. науч. конф «Материалы и структуры современной электроники» (12–14 окт. 2022 г.), г. Минск. Минск: БГУ, 2022. С. 533-537.