# МЕЖИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРБИЯ В КУБИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ОКРУЖЕНИИ

Л.С. Хорошко[1), 2)], А.И. Баглов[1), 2)], О.В. Королик[1)]
[1)]*Белорусский государственный университет,*
*пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,*
*khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by, korolik@bsu.by*
[2)]*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,*
*ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь*

Исследована фотолюминесценция ионов тербия в порошке титаната стронция, полученного золь-гель методом. Установлено, что при увеличении плотности мощности возбуждающего УФ-излучения (длина волны 355 нм) с 509 до 5092 мкВт/мкм$^2$ наблюдается обратная зависимость интенсивностей люминесценции: увеличение интенсивности для переходов с уровней $^5D_3$ и снижение интенсивности для переходов с уровней $^5D_4$ трёхвалентных ионов тербия, что может указывать на замещение процесса кросс-релаксации кооперативной даун-конверсией, а также на формирование двух центров люминесценции при нестехиометрическом замещении ионами $Tb^{3+}$ ионов $Sr^{2+}$ и $Ti^{4+}$ в матрице титаната стронция. Полученные мощностные зависимости интенсивности люминесценции могут быть использованы как метод неразрушающего контроля люминофоров.

***Ключевые слова:*** люминесценция; тербий; титанат стронция; УФ-излучение.

# INTERIONIC TERBIUM INTERACTION IN A CUBIC CRYSTALLINE ENVIRONMENT

Liudmila Khoroshko[1), 2)], Aleksey Baglov[1), 2)], Olga Korolik[1)]
[1)]*Belarusian State University, 4, Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus,*
*khoroshko@bsu.by, baglov@bsu.by, korolik@bsu.by*
[2)]*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,*
*6 P. Browka Str., 220013 Minsk, Belarus*

$SrTiO_3$:Tb powder was synthesized by multi-stage annealing (up to 1000 °C) of xerogel obtained from sol based on titanium tetraisopropoxide, strontium acetate, and terbium oxide with the addition of acetic acid and ethylene glycol monomethyl ether. Room-temperature photoluminescence of $Tb^{3+}$ ions under UV irradiation (355 nm) was registered. It was established that the intensity of $^5D_3$ state luminescence increases and the intensity of $^5D_4$ state luminescence decreases while excitation UV power density (wavelength 355 nm) runs high from 421 to 4210 μW/μm$^2$. This relationship indicates a possible realization of cooperative down-conversion process instead of cross-relaxation with increasing the power density of excitation irradiation. Likewise, it evidences to forming of two luminescence centers of terbium ions as consequence of the non-stochiometric substitution of $Sr^{2+}$ and $Ti^{4+}$ by the $Tb^{3+}$ ions in the strontium titanate matrix. The obtained power dependences of the luminescence intensity could be used to analyze the concentration of the terbium dopant in perovskite systems and systems with gradient doping as a method for nondestructive testing of phosphors.

***Keywords:*** luminescence; terbium; strontium titanate; UV radiation.

## Введение

Развитие современных светоизлучающих материалов является перспективной темой в последние десятилетия. В качестве светоизлучающих материалов используются различные структуры: квантовые точки, наношнуры, тонкие пленки и т.д. [1, 2]. Помимо достаточно высокой эмиссии, основным требованием к таким устройствам является низкая стоимость и возможность крупномасштабного производства. Многообещающими материалами такого рода являются люминофоры, полученные золь-гель методом, легированные ионами лантаноидов [3]. Время жизни излучения лантаноида может быть модифи-

цировано путем оптимального выбора несущей матрицы, в которой минимизированы низкосимметричные состояния и частоты фононов матрицы (лигандов). Матрица с небольшим количеством дефектов оптимальна с точки зрения наблюдения эмиссии, пропорциональной как излучательным, так и безызлучательным уровням перехода [4]. В данной работе рассматриваются кооперативные процессы люминесценции при воздействии УФ-излучения переменной мощности, обусловленные межионным взаимодействием тербия в кубическом кристаллическом окружении титаната стронция, полученного золь-гель методом.

## Материалы и методы исследования

Золь для получения порошка $SrTiO_3$:Tb готовили на основе тетраизопропоксида титана, ацетата стронция и оксида тербия с добавлением уксусной кислоты и монометилового эфира этиленгликоля, концентрация оксида тербия выбиралась не более 5 % по отношению к титанату стронция. Готовый золь выдерживали 48 ч, затем выпаривали на воздухе и полученный ксерогель отжигали со ступенчатым подъемом температуры до 1000 °C. Формирование фазы титаната стронция в такой системе подтверждается результатами рентгеновского дифракционного анализа [5].

Люминесцентные свойства порошка исследовали при комнатной температуре с помощью конфокального спектрометра Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь – Япония). Излучение лазера фокусировали на поверхности образца объективом с увеличением ×20 (числовая апертура 0.4), что определяло размер области возбуждения 1 мкм в диаметре. Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны 355 нм, плотность мощности варьировали с 509 до 5092 мкВт/мкм$^2$). Время накопления сигнала составляло 10 с. В качестве фотоприемника использовали охлаждаемую кремниевую CCD-матрицу.

## Результаты и их обсуждение

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошка титаната стронция, легированного тербием, при различной мощности возбуждающего излучения представлены на рис. 1. Во всех спектрах наблюдаются максимумы, характерные для ФЛ трехвалентных ионов тербия. Повышение плотности мощности возбуждающего излучения с 509 до 5092 мкВт/мкм$^2$ позволяет наряду с люминесценцией, соответствующей переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$, n = 3, 4, 5, 6, также регистрировать возбуждение люминесценции с максимумами в области 380-450 нм, соответствующими оптическим переходам $^5D_3 \rightarrow {}^7F_n$, n = 4, 5, 6 ионов $Tb^{3+}$, что наряду с общим увеличением интенсивности ФЛ свидетельствует об эффективном перераспределении возбуждения при межионном взаимодействии тербия в перовскитной матрице титаната стронция.

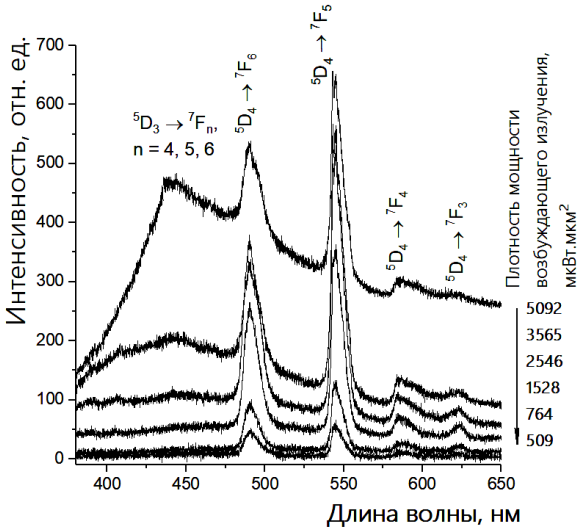


Рис. 1. Люминесценция порошка $SrTiO_3$:Tb при различной плотности мощности возбуждающего УФ-излучения (λ = 355 нм)

Необходимо отметить, что на интенсивность ФЛ ионов тербия в кристаллической матрице могут влиять различные типы межионного взаимодейсвтия. Реализация процесса кросс-релаксации выражается в уменьшении интенсивности синей ФЛ за счет переходов с уровня и $^5D_3$ ($^5G_6$) и росте интенсивности зеленой люминесценции, то есть

безызлучательным переходам носителей с уровня $^5D_3$ ($^5G_6$) на уровень $^5D_4$. Также типичной является реализация прямого переноса энергии, даун-конверсии, а при повышении концентрации Tb возможно также наблюдение ап-конверсии [4, 6]. При повышении плотности мощности излучения возбуждения общая интенсивность ФЛ возрастает, однако, соотношение интенсивностей, обусловленных переходами с уровней $^5D_3$ и $^5D_4$ представляет определенный интерес (рис. 2).

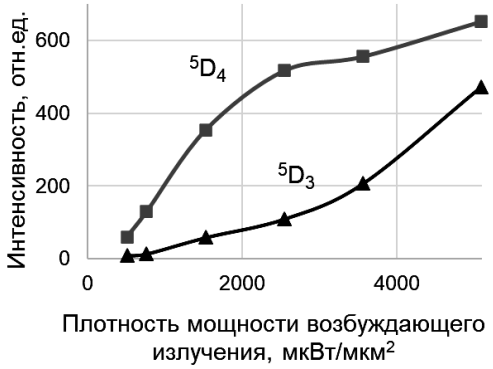


Рис. 2. Зависимости интенсивности люминесценции для переходов $^5D_3 \rightarrow {}^7F_{(4,5,6)}$ и $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ иона $Tb^{3+}$ в матрице титаната стронция от плотности мощности возбуждающего излучения ($\lambda$ = 355 нм)

Обратная зависимость интенсивностей люминесценции для переходов с уровней $^5D_3$ и $^5D_4$ трёхвалентных ионов тербия при увеличении плотности мощности возбуждающего излучения может указывать на замещение процесса кросс-релаксации кооперативной даун-конверсией, а также на формирование двух центров люминесценции при нестехиометрическом замещении ионами $Tb^{3+}$ ионов $Sr^{2+}$ и $Ti^{4+}$ в матрице титаната стронция.

## Заключение

Увеличение плотности мощности излучения возбуждения (355 нм) приводит к росту интенсивности ФЛ в области 380-450 нм, обусловленной оптическими переходами $^5D_3 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 4, 5, 6) с одновременным снижением интенсивности люминесценции соответствующей переходам $^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 3, 4, 5, 6) трёхвалентных ионов тербия, инкорпорированных в перовскитную матрицу титаната стронция. Полученные мощностные зависимости интенсивности ФЛ позволяют анализировать концентрацию легирующей примеси тербия в перовскитных системах, а также системах с градиентным легированием и могут быть использованы как метод неразрушающего контроля люминофоров.

## Библиографические ссылки

1. Bimberg D., Pohl U. Quantum dots: promises and accomplishments. *Materials Today* 2011; 14: 388-397.
2. Petrovykh K.A., Kortov V.S., Rempel' A.A., Pustovarov V.A., Gaponenko N.V., Rudenko M.V., Khoroshko L.S., Voznesenskii S.S., Sergeev A.A. Photoluminescence of the nanosized xerogel $Zn_2SiO_4$:$Mn^{2+}$ in pores of anodic alumina. *Physics of The Solid State* 2016; 58(10): 2062-2067.
3. Хорошко Л.С., Руденко М.В., Кривошеев А.В., Меледина М.В., Гапоненко Н.В., Райченок Т.Ф., Тихомиров С.А. Золь-гель синтез и люминесценция пленочных структур, содержащих иттрий-алюминиевый гранат, легированный тербием. *Доклады БГУИР* 2017; 104(2): 58-62.
4. Хорошко Л.С. Структурные, электронные и люминесцентные свойства легированных лантаноидами алюмоиттриевых композитов, получаемых золь-гель методом. Минск: Бестпринт; 2021. 128 с.
5. Хорошко Л.С., Гапоненко Н.В., Тумилович М.В., Кравцов А.Г. Наноструктурированные порошки, получаемые золь-гель методом, и комбинированные люминесцентные покрытия на их основе. В кн.: Материалы 14-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». (9-11 сентября 2020 года), г. Минск. Минск: Бел. Навука; 2020. С. 437-439.
6. Sontakke A.D., Biswas K., Annapurna K. Concentration-dependent luminescence of $Tb^{3+}$ ions in high calcium aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence* 2009; 129(11): 1347-1355.