

НАБЛЮДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ПОРОШКОВЫХ ЛЮМИНОФОРАХ

Л. С. Хорошко^{1,2}, А. В. Баглов^{1,2}, О. В. Королик¹

¹⁾ Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: khoroshko@bsu.by

²⁾ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь

Порошок $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$, полученный золь-гель методом, характеризуется малых размером кристаллитов (до 50 нм) и демонстрирует фотолюминесценцию двух- и трехвалентных ионов европия при возбуждении УФ-излучением при комнатной температуре. Также показана возможность селективного возбуждения люминесценции Eu^{3+} лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Композиты, солегированные ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} интересны для дисплейных технологий, оптоэлектроники, защитных изображений.

Ключевые слова: титанат бария; европий; фотолюминесценция; солегирование.

OBSERVATION OF THE LUMINESCENCE OF $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ IONS IN NANOSTRUCTURED PEROVSKITE POWDER PHOSPHORS

L. S. Khoroshko^{1,2}, A. V. Baglov^{1,2}, O. V. Korolik¹

¹⁾ Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki 6, 220013 Minsk, Belarus
Corresponding author: L. S. Khoroshko (khoroshko@bsu.by)

The $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ powder obtained by the sol-gel method is characterized by small crystallite sizes (up to 50 nm) and exhibits photoluminescence of di- and trivalent europium ions upon UV excitation at room temperature. The possibility of selective excitation of Eu^{3+} luminescence by laser radiation with a wavelength of 532 nm is also shown. Composites co-doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} ions are of interest for display technologies, optoelectronics, and security images.

Key words: barium titanate; europium; photoluminescence; co-doping.

ВВЕДЕНИЕ

Двойные и тройные оксиды, содержащие лантаноиды, в частности, титанат бария, являются широко изучаемыми и используемыми во многих областях науки и техники, включая оптоэлектронику, лазерную технику, катализ, устройства энергонезависимой памяти и др. [1–3]. При легировании перовскитной структуры ABO_3 чаще всего можно наблюдать стоксову и антистоксову люминесценцию трехвалентных ионов лантаноидов, как за счет нестехиометрического замещения позиции В, так и образования сопутствующих оксидов, которые обычно имеют формулу Ln_2O_3 , где Ln – ион лантаноида. Для ионов лантаноидов в перовскитных матрицах возможно одновременное присутствие как трехвалентных ионов, так и двухвалентных, при замещении

ими позиции А. Одним из распространенных и востребованных ионов для легирования различных материалов является европий (Eu), демонстрирующий стоксову люминесценцию трехвалентных ионов с максимумом в красной области спектра или двухвалентных ионов с максимумом в синей области спектра при возбуждении ультрафиолетовым излучением, причем, полоса возбуждения люминесценции достаточно широкая [4, 5]. При синтезе легированных европием соединений титаната бария и стронция можно также ожидать образования перовскита титаната европия – EuTiO_3 , который является перспективным мультиферроиком, демонстрирующим люминесцентные свойства. Возможность одновременного наблюдения красной и синей люминесценции ионов Eu^{3+} и Eu^{2+} в одной хост-матрице может быть интересно для создания защитных меток и источников белого света [5–7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Порошок люминофора титаната бария, легированного европием, получали золь-гель методом из золь на основе ацетатов бария и европия и изопророксида титана, по методике, описанной в [8, 9]. Золи испаряли на воздухе, затем осуществляли ступенчатый отжиг ксерогеля для формирования фазы BaTiO_3 . Структурные и люминесцентные свойства готового порошка исследовали при комнатной температуре. Структурные свойства изучали методами оптической микроскопии и рентгеновской дифракции. Люминесцентные свойства изучали при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 355 нм с помощью спектрометра на базе конфокального микроскопа Nanofinder HE.

Порошки титаната бария, легированного европием, характеризуются достаточно высокой однородностью и дисперсностью (рис. 1, а) и не демонстрируют гидрофильных свойств при долговременном хранении (увеличение массы порошка в навеске 0,5 гр за 6 месяцев статистически достоверно не зарегистрировано), что может свидетельствовать о формировании твердого раствора замещения.

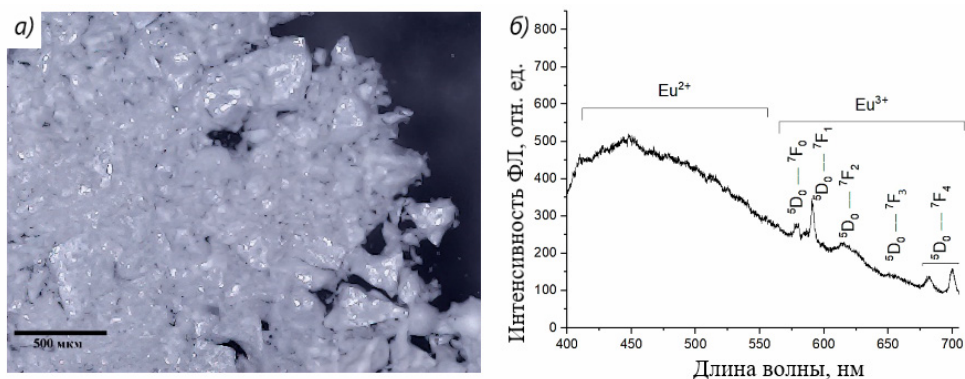
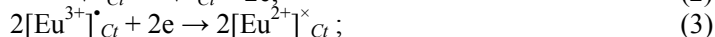
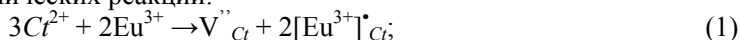


Рисунок 1. Фотография в отраженном свете (а) и спектр фотолюминесценции (б) при $\lambda_{\text{возб}} = 355$ нм порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$

Люминесценция иона Eu^{2+} представлена широкой полосой в области длин волн 400–550 нм, в полосе люминесценции Eu^{3+} отчетливо разрешаются пики, характерные для оптических переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) трехвалентных ионов европия (рис. 2, б). Полученный спектр люминесценции характерен для ионов Eu^{3+} в кристаллическом окружении, а также для ионов Eu^{2+} , занимающих положение антиструктурного дефекта, понижение валентности которого может быть описано цепочкой уравнений квазихимических реакций:



где Ct – двухвалентный катион легируемого соединения.

По результатам рентгеновского дифракционного анализа, основной формирующейся фазой является BaTiO_3 в тетрагональной сингонии, относящейся к пространственной группе P4mm , со средним размером кристаллитов не более 30–50 нм, других соединений оксида трехвалентного европия, таких как Eu_2O_3 , $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ или Eu_2TiO_5 , обнаружено не было [10].

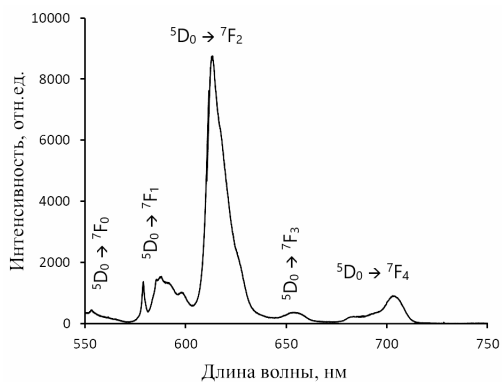


Рисунок 2. Спектр фотолюминесценции порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм

преимущественном нахождении трехвалентных ионов в аморфизированном окружении. Однако, спектр фотолюминесценции при прямом возбуждении иона Eu^{3+} ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм), показанный на рис. 2, соответствует люминесценции в кристаллической матрице, что опровергает данное предположение.

В качестве первоначального объяснения зарегистрированных особенностей люминесценции, можно предположить, что титанат европия формируется в виде кластеров, преимущественно располагающихся на поверхности зерен основной фазы, а не в виде объемной составляющей порошка $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$. Установление точной локализации атомов европия в получаемых материалах является целью дальнейших исследований. Интересным представляется также исследование зависимости интенсивности фотолюминесценции ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ от мощности возбуждающего излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученный золь-гель методом с многоступенчатой термической обработкой порошок титаната бария, легированного европием, демонстрирует фотолюминесценцию ионов европия $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ при комнатной температуре при возбуждении УФ-

излучением (355 нм). Результаты исследований также показывают возможность возбуждения люминесценции Eu^{3+} излучением видимого диапазона (532 нм). Исследованный порошок характеризуется малым размером кристаллитов и не проявляет гидрофильности. Одновременное наблюдение люминесценции двух- и трехвалентных ионов европия в порошковых материалах интересно для разработки устройств освещения, дисплеев с фоновой подсветкой, лазеров, биомедицинских маркеров и т. д. Такие композиты, демонстрирующие люминесцентные свойства наряду с сегнетоэлектрическими, также могут найти широкое применение для создания новых оптоэлектронных устройств, элементов энергонезависимой памяти и защитных меток повышенного уровня безопасности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Kumar, S. A critical review on strategies for improving efficiency of BaTiO_3 -based photocatalysts for wastewater treatment / S. Kumar, R. Jinwoo, C.J. Hur // *J. Environ. Manage.* – 2021. – Vol. 290. – P. 112679.
2. Semiconducting Metal Oxides: SrTiO_3 , BaTiO_3 and BaSrTiO_3 in Gas-Sensing Applications: A Review / B. Szafraniak [et al.] // *Coatings.* – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 185.
3. Triple NIR light excited up-conversion luminescence in lanthanide-doped BaTiO_3 phosphors for anti-counterfeiting / X. Wang [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2022. – DOI: 10.1111/jace.17974.
4. Смагин, В.П. Исследование люминесценции европия (III) в органических матрицах различного состава / В.П. Смагин, А.А. Бирюков // *Известия АГУ. Химия.* – 2011. – Т. 71. – С. 154–158.
5. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III, II) / Н.И. Стеблевская [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 146–152.
6. Peng, M. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ / M. Peng, G. Hong // *J. Lum.* – 2007. – Vol. 127. – P. 735–740.
7. Versatile luminescence of $\text{Eu}^{2+,3+}$ -activated fluorosilicate apatites $\text{M}_2\text{Y}_3[\text{SiO}_4]_3\text{F}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) suitable for white light emitting diodes / S. Qi [et al.] // *Opt. Mater. Express.* – 2014. – Vol. 4. – P. 396–402.
8. Upconversion emission from erbium doped sol-gel derived BaTiO_3 powders and coatings / N. V. Gaponenko [et al.] // *Eurodisplay 2019 : Book of abstracts of International Conference, Minsk, September 16-20, 2019 / Society for Information Display, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics ; ed.: V. A. Bogush [et al.]. – Minsk, 2019. – P. 62.*
9. Room temperature Eu and Er luminescence from amorphous sol-gel derived BaTiO_3 films embedded in multilayer structures / N. Gaponenko [et al.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. VIII Междунар. науч. конф., (Минск, 24-28 сентября 2018). В 3 т. Т. 1. – ГНПО «ГНПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ред. колл.: Н.М. Олехнович (пред.) [и др.]. – Минск: Ковчег, 2018. – С. 186–188.*
10. Люминесцентные и структурные свойства титаната бария-европия / Л.С. Хорошко [и др.] // *Мокеровские чтения. 13-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники, 25-26 мая 2022 г.: сборник трудов.* – М.: НИЯУ МИФИ, 2022. – С. 106–107.