

УДК 538-958

Чапура Олег Михайлович, Скоморохов Алексей Александрович,  
Беляева Елена Николаевна, Осипов Артур Хачатурович,  
Ремаренко Никита Сергеевич, Яс Осама Абдулджаббар Яс

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ , ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*В работе представлено описание методики получения порошка оксида титана, легированного ионами самария ( $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ ), имеющего структуру анатаза. Исследование фотолюминесцентных свойств выявило, что под действием ультрафиолетового излучения  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  обладает характерной для ионов самария красно-оранжевой люминесценцией. Определена существенная роль фотовозбужденных носителей заряда, генерируемых в оксидно-титановой матрице, в механизме возникновения люминесценции. Кривые кинетики свечения  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  демонстрируют типичный характер для кристаллофосфоров, у которых реализуются рекомбинационные процессы во внутрицентральной люминесценции.*

**Ключевые слова:** фотолюминесценция; оксид титана; самарий; наночастицы; золь-гель метод.

Oleg Chapura, Alexey Skomorokhov, Arthur Osipov, Elena Belayeva,  
Nikita Remarenko, Yas Osamah Abduljabbar Yas

### LUMINESCENT PROPERTIES OF $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ , SYNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

*This work gives description of method receiving powder titanium oxide doped ions samarium ( $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ ) with pure anatase structure. Synthesized sample has strong red-orange luminescent lines under exposition of ultraviolet radiation. Critical role of charge carriers photogenerated in titanium oxide host under radiation for mechanism luminescence origins has been identified. Kinetic curves of photoluminescence  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  demonstrate typical character for phosphors which recombination processes are realized in intracenter luminescence.*

**Key word:** photoluminescence; titanium oxide; samarium; nanoparticle; sol-gel method.

Поиск высокоэффективных люминесцирующих материалов является на данный момент актуальной исследовательской задачей, которая требует новых подходов. Потенциальным способом получения новых люминофоров является модификация нелюминесцирующих материалов ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Одним из кандидатов на роль матрицы для РЗЭ является оксид титана.

Оксид титана является полупроводниковым материалом с уникальными возможностями для применения в оптоэлектронике, сочетающий в себе широкую запрещенную зону (3,2 и 3,05 эВ для анатаза и рутила соответственно), большой показатель преломления, высокие механические характеристики и химическую инертность. Несмотря на то что у оксида титана (анатаз) при температурах порядка 10 К возможно наблюдать фотолюминесценцию, при комнатных температурах он практически не люминесцирует [4]. В работе [1] продемонстрирована принципиальная возможность создания кристаллофосфоров на базе наночастиц оксида титана, легированных трехвалентными ионами редкоземельных элементов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . В работе [5] наблюдалось существенное усиление фотолюминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в органической матрице при наличии в ней нанокристаллов оксида титана. Всё это делает перспективной задачу исследования люминесцентных свойств наночастиц оксида титана, легированных ионами самария ( $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ ).

**Эксперимент.** Образцы  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  были приготовлены золь-гель методом по методике, представленной в работе [6]. В качестве исходных реагентов для синтеза были использованы: тетрабутилат титана, этиловый спирт, концентрированная азотная кислота, дистиллированная вода, нитрат самария.

На первом этапе синтеза, 12,4 мл тетрабутилата титана по каплям добавляли в 25,7 мл этилового спирта и перемешивали в течение 10 минут. Затем к полученному раствору добавляли 0,25 мл концентрированной азотной кислоты и продолжали перемешивать в течение 30 минут. Одновремен-

но приготавливали 13 мл спиртового раствора нитрата самария требуемой концентрации, к которому добавили 0,26 мл дистиллированной воды. На втором этапе синтеза смешивали оба раствора, после чего дополнительно перемешивали в течение 2 часов. Далее золь выдерживали в течение 48 часов при комнатной температуре и получившийся гель сушили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 48 часов. На последнем этапе проводился отжиг образца при 700 °С в течение 2 часов. В итоге был получен белый порошок  $\text{TiO}_2$ , содержащий 0,75 мольных процентов  $\text{Sm}^{3+}$ .

Структурные свойства образцов изучались на рентгеновском дифрактометре Empyrean. Измерение оптических свойств образцов производилось на автоматизированной установке для исследования свойств дисперсных материалов на базе монохроматора МДР-41, по методикам, описанным в работах [7, 8]. Регистрация временной характеристики интенсивности фотолюминесценции проводилось с использованием универсального усилителя малых сигналов [9].

**Результаты и их обсуждение.** Полученная в ходе рентгеноструктурного анализа  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  дифрактограмма представлена на рис. 1. Анализ дифрактограммы исследуемого образца показал наличие в нем единственной фазы – оксида титана в структурной форме анатаза. Размер кристаллитов порошка  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ , рассчитанный с применением формулы Дебая – Шеррера, оценивается приблизительно в 27 нм.

Спектры фотолюминесценции образца  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ , полученные возбуждением образца линией ртутной лампы на длине волны 365 нм, представлены на рис. 2, на котором видно, что спектр свечения в видимом диапазоне для исследуемого образца состоит из трех полос, главные максимумы которых приходятся соответственно на 588, 617 и 667 нм. Положение полос соответствуют энергии переходов, возникающих в 4f оболочке иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Так полосе с максимумом в 588 нм соответствует переход  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_5$  трёхвалентного иона самария. Для полос с максимумами на 617 и 667 нм в соответствие можно поставить переходы  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_7$  и  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_9$ . Наблюдаемую триплетную структуру полос можно объяснить расщепление в кристаллическом поле решетки оксида титана  ${}^6\text{H}$  уровней ионов самария на три подуровня [2].

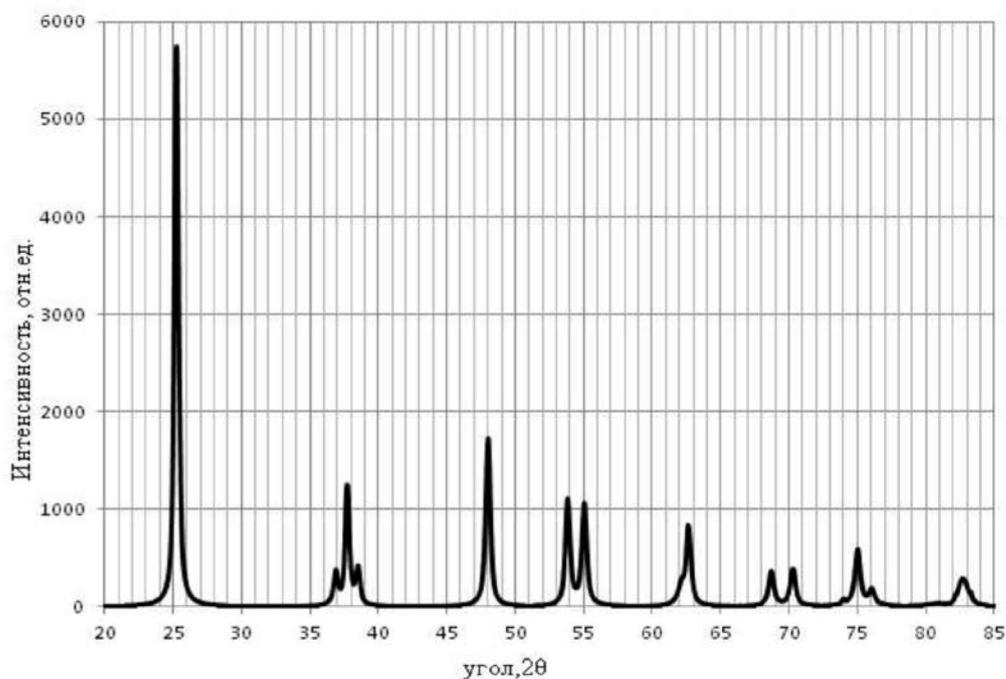


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$

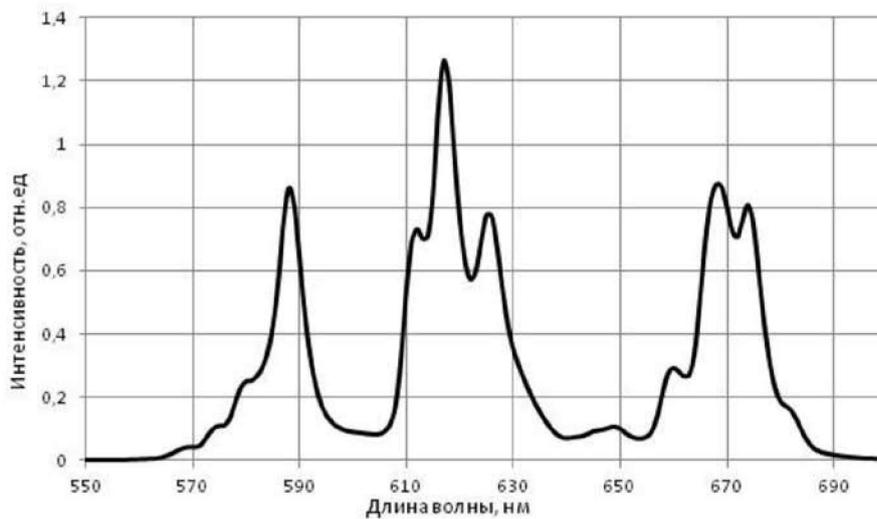


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции образца  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм

Спектры фотовозбуждения для полос, соответствующих переходам  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_5$ ,  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_7$  и  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_9$ , идентичны, их форма представлена на рис. 3. Также на этом рисунке показан спектр диффузного отражения, из которого оценена ширина запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$ , получено значение (3,2 эВ). Тот факт, что эффективное фотовозбуждение реализуется в области фундаментального поглощения свидетельствует о важной роли в возникновении люминесценции свободных носителей заряда, фотогенерируемых в оксидной матрице под действием излучения. По-видимому, энергия, выделяющаяся при рекомбинации фотовозбужденных носителей передается трехвалентному иону самария, переводя его в возбужденное состояние, а затем переход  $\text{Sm}^{3+}$  в основное состояние сопровождается люминесценцией. Наблюдаемый в районе 410 нм локальный максимум на спектре фотовозбуждения соответствует энергии перехода  ${}^6\text{H}_5 \rightarrow {}^6\text{P}_3$  в 4f оболочке  $\text{Sm}^{3+}$  [3]. Таким образом, представленная полоса фотовозбуждения должна соответствовать второму – внутрицентровому – механизму возбуждения центров свечения. Однако вклад этого механизма в эффективность фотовозбуждения незначителен.

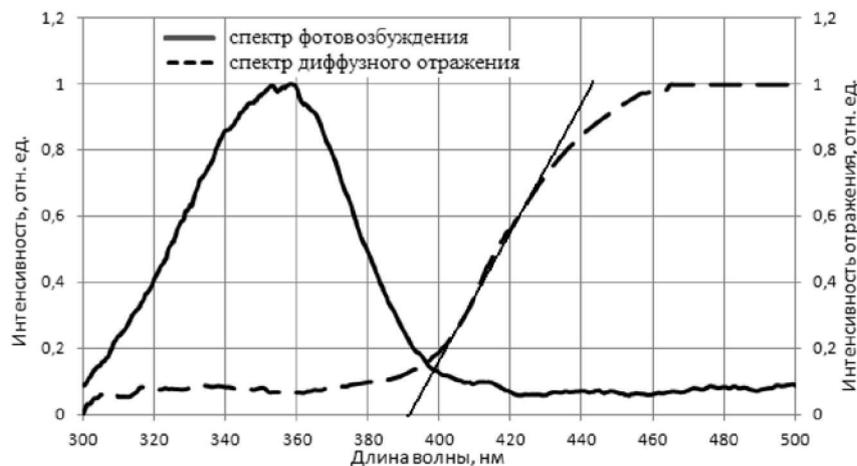


Рис. 3. Спектры фотовозбуждения люминесценции и диффузионного отражения для  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$

Как видно из рис. 4, затухание фотолюминесценции в образце имеет длительный характер.

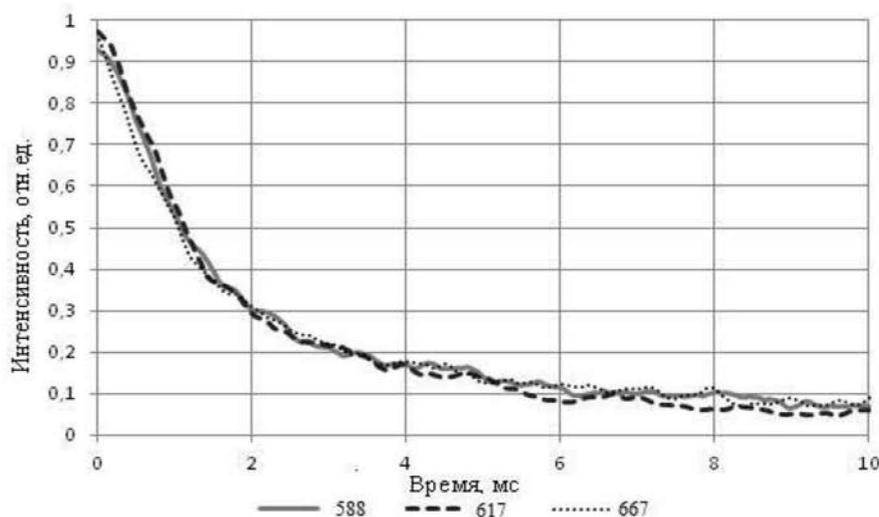


Рис. 4. Зависимость затухания фотолюминесценции в образце  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  для полос с максимумами на 588, 617 и 667 нм

Вид временной зависимости интенсивности фотолюминесценции идентичен для всех полос, что указывает на участие неравновесных носителей заряда в передаче энергии центрам свечения. Другим словами, имеют место рекомбинационные процессы во внутрицентральной люминесценции.

Таким образом, в работе золь-гель методом получен нанокристаллический  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$  со структурой анатаза. Исследованы люминесцентные свойства полученного образца. Установлено, что в полученном образце фотолюминесценция возникает вследствие излучательных переходов  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_5$ ,  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_7$  и  ${}^4\text{G}_5 \rightarrow {}^6\text{H}_9$  в ионе  $\text{Sm}^{3+}$ . Из анализа спектров фотовозбуждения предложены два пути возбуждения центров свечения. Первый осуществляется за счет передачи энергии центрам свечения в результате рекомбинации неравновесных носителей заряда, возникающих при фундаментального поглощения в  $\text{TiO}_2$ . Наличие рекомбинационного механизма также подтверждается характерным видом кривых кинетики. Второй механизм основан на непосредственном возбуждении центров свечения падающим светом. Но вклад этого механизма в эффективность фотовозбуждения по сравнению с рекомбинационным оказывается незначительным. Полученные результаты в дальнейшем могут найти применение при разработке методики получения и изучения оптических свойств пленочных и фотонно-кристаллических люминесцентных структур на основе  $\text{TiO}_2 : \text{Sm}^{3+}$ .

#### Литература

1. Bettinelli M. Photocatalytic, spectroscopic and transport properties of lanthanide-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals / M. Bettinelli, A. Speghini, D. Falcomer, M. Daldosso, V. Dallacasa, L. Romanò // *Journal of Physics Condensed Matter*. 2006. Vol. 18. Issue 33. P. 2149–2160.
2. Frindell K. L. Visible and near-IR luminescence via energy transfer in rare earth doped mesoporous titania thin films with nanocrystalline walls / K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. R. Robinson, G. C. Bazan, A. Popitsch, G. D. Stucky // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. Vol. 172. P. 81–88.
3. Lin Y. The self-reduction ability of  $\text{RE}^{3+}$  in orthosilicate ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Sm}$ ):  $\text{BaZnSiO}_4$  – based phosphors prepared in air and its luminescence / Y. Lin, Z. Niu, Y. Han, C. Li, W. Zhou, J. Zhang, L. Yu, S. Lian // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 690. P. 267–273.
4. Tang H. Optical properties of anatase ( $\text{TiO}_2$ ) / H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy // *Solid State Communications*. 1994. Vol. 92. № 3. P. 267–271.

5. Vasudevan P. Fluorescence enhancement in  $\text{Sm}^{3+}/\text{TiO}_2$  nanocrystallites doped PVP matrix / P. Vasudevan, S. Thomas, S. Karthika, P. R. Biju // *Journal of Optics*. 2011. Vol. 11. Issue 3. P. 96–100.
6. Xu A. W., Gao Y., Liu H. Q. The Preparation, Characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles // *Journal of Catalysis*. 2002. Vol. 207. Issue 2. P. 151–157.
7. Вакалов Д. С., Крандиевский С. О., Михнев Л. В. Разработка установки для исследования люминесцентных и фотоэлектрических характеристик мелкодисперсных порошковых кристаллофосфоров // *Вестник СевКавГТУ*. 2011. № 4(29). С. 6–11.
8. Михнев Л. В. Фото- и электровозбуждение центров свечения в дисперсных системах на основе соединений  $\text{ZnS} : \text{Cu}$  (Cl, Al) и  $\text{SrTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ , Al: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Леонид Васильевич Михнев. Ставрополь, 2007. 302 с.
9. Скоморохов А.А. Универсальный усилитель малых сигналов для исследования фотоэлектрических явлений в широкозонных материалах и структурах на их основе / А. А. Скоморохов, Л. В. Михнев, Е. А. Бондаренко, О. М. Чапура, С. М. Карачевцев, Е. Н. Фролов, И. В. Макаров // *Вестник Северо-Кавказского федерального университета*. 2016. № 1(52). С. 14–20.