

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ**

Е.Е. Кузнецова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

**INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON PROPERTIES OF CRYSTAL PHOSPHORS
BASED ON BARIUM ALUMINATE**

E.E. Kuznetsova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

***Abstract.** We got luminescent materials based on barium aluminate with different amounts of ion-activator by sol-gel method. We used the microwave radiation and heat treatment in the step of forming a gel. We found that the method of producing the precursor affects the crystalline structure, surface morphology and luminescent properties of the final product.*

Введение. За последние несколько лет возросла интенсивность исследований, направленных на создание люминесцентных материалов широкого спектра действия. Люминофоры на основе алюмината бария, активированные ионами редкоземельных элементов, обладающие значительной яркостью излучения и длительностью послесвечения, находят практическое применение в различных сферах жизни человека.

Цель данной работы заключалась в получении люминесцентных материалов с различным содержанием иона-активатора на основе алюмината бария при помощи СВЧ-излучения и термической обработки на стадии формирования геля, исследовании и сравнении люминесцентных свойств полученных образцов.

Материалы и методы исследования. Для золь-гель синтеза люминофоров использовали в качестве источников катионов карбонат бария и свежесажженный гидроксид алюминия, в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту, ион-активатор вводили в виде оксида европия(III), растворенного в концентрированной азотной кислоте [1]. Соотношения исходных компонентов приведены в таблице 1. Полученные прозрачные растворы смешивали в течение 1,5 часов для завершения реакций комплексообразования. Затем их высушивали, используя термическую обработку (температура 130 °С) и микроволновое воздействие (частота излучения 2450 ± 49 МГц, мощность 360 Вт). С целью формирования кристаллической структуры, синтезированные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре 1000 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов выполняли на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» (CuK α -излучение, диапазон углов 2θ 3–100°, скорость съемки 2°/мин). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием базы данных PDF-2.

Таблица 1

Мольное соотношение исходных компонентов при синтезе люминофоров

№ образца	Количество исходных реагентов, <i>n</i> , моль			
	Eu ₂ O ₃	BaCO ₃	Al(OH) ₃	C ₆ H ₈ O ₇
1	0,010	0,990	2	9
2	0,025	0,975	2	9
3	0,050	0,950	2	9
4	0,075	0,925	2	9
5	0,100	0,900	2	9

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM-3000» (ускоряющее напряжение 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па). Характер распределения элементов на поверхности кристаллофосфора исследовали на приставке для энергодисперсионного микроанализа «Quantax 70». Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse (импульсная Хе-лампа).

Результаты. По данным РФА продукты синтеза представляют собой гексагональный алюминат бария, различных полиморфных модификаций. Образцы, полученные при использовании термической обработки прекурсора, относятся в пространственной группе $P6_3$ (библиотека PDF-2 карточка 01-082-1349) и имеют параметры элементарной ячейки равные: $a = 10,45 \text{ \AA}$, $c = 8,79 \text{ \AA}$, а соединения, синтезированные с использованием микроволнового излучения – к пространственной группе $P6_322$ (библиотека PDF-2, карточка 01-073-02020) с параметрами: $a = 5,22 \text{ \AA}$, $c = 8,80 \text{ \AA}$. Кроме того, наблюдается незначительное изменение параметров элементарной ячейки вследствие увеличения количества активатора.

Микроскопические исследования показали, что способ обработки геля оказывает влияние на морфологию поверхности и размер частиц образцов. Продукт, полученный при термической обработке геля, представляет собой мелкокристаллический порошок, из которого состоят крупные агломераты частиц. Использование СВЧ-излучения приводит к разрушению агломератов и укрупнению частиц до 350–550 нм. По данным микрорентгеноспектрального анализа установлено равномерное распределение всех элементов, в том числе и активатора, по поверхности образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария, содержанием европия, равному введенному.

При исследовании люминесцентных характеристик установлено, что в коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции образцов наблюдается интенсивная полоса ($\lambda_{\text{max}} = 250\text{--}260 \text{ нм}$), указывающая на передачу энергии возбуждения от иона O^{2-} на ион Eu^{3+} ($O2p \rightarrow Eu5d$). Кроме того, в спектрах возбуждения присутствует ряд узких, меньших по интенсивности полос в области 350–500 нм, относящихся к внутриконтинуальным $4f - 4f$ – переходам европия ${}^7F_0 - {}^5D_4$, ${}^7F_0 - {}^5G_2$, ${}^7F_0 - {}^5L_6$, ${}^7F_0 - {}^5D_3$, ${}^7F_0 - {}^5D_2$, на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм соответственно.

Спектр люминесценции (рис. 1) состоит из характеристических узких линий эмиссии иона Eu^{3+} , соответствующих переходам электронов внутри $4f$ -оболочки. Известно [2], что ${}^5D_0 - {}^7F_2$ – вынужденный электрический дипольный переход, а ${}^5D_0 - {}^7F_1$ – магнитный дипольный переход. Интенсивность

магнитного дипольного перехода в значительной степени зависит от окружения иона Eu^{3+} , переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ непосредственно отражает расщепление под влиянием кристаллического поля решетки уровня ${}^7\text{F}_1$. Переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ представляет собой «гиперчувствительный переход», что означает, что его интенсивность много больше изменяется под влиянием локальной симметрии иона Eu^{3+} чем интенсивности других переходов. Использование СВЧ-излучения и увеличение содержания ионов европия приводит к росту симметрии окружения Eu^{3+} и более интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ при $\lambda_{\text{max}} = 595$ нм, то есть решетка становится более симметричной, при этом увеличение интенсивности происходит до содержания Eu^{3+} равного 0,75 моль, при дальнейшем повышении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие усиления безызлучательных процессов. В случае термической обработки геля максимальная люминесценция наблюдается при содержании Eu^{3+} 0,1 моль и $\lambda_{\text{max}} = 620$ нм, что соответствует переходу ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$.

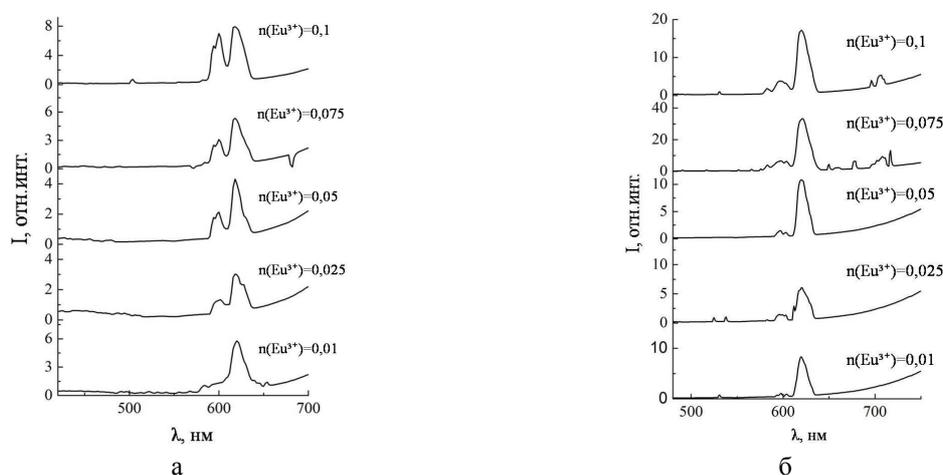


Рис. 1. Фотолюминесценция алюмината бария, активированного ионами европия(III) ($\lambda_{\text{возб}} = 254$ нм), полученных: а – при использовании СВЧ воздействия; б – высушенных при 130 °С

Выводы. Люминофор, полученный при помощи СВЧ воздействия, имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом, полученным с использованием термической сушки геля, следовательно. При СВЧ воздействии на спектре люминесценции полосы, которые соответствуют ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ ($\lambda_{\text{max}} = 595$ нм) переходам, увеличиваются по значениям интенсивности при увеличении концентрации активатора, в отличие от образцов, полученных при термической обработке на стадии высушивания геля, что свидетельствует о структурных различиях в синтезированных кристаллофосфорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selyunina L., Mishenina L., Kuznetsova E., Belyaninova T. Sol-Gel Synthesis of Fluorescent Materials Based on Barium Aluminate // AIP Conference Proceedings – 2016 – 1772- P. 020008-1–020008-8.
2. Marcos. V. dos S. Rezende, Paulo J. Montes, Mario E.G. Valerio, Robert A. Jackson The optical properties of Eu^{3+} doped BaAlO_4 : A computational and spectroscopic study // Optical Materials – 2012 – V.34. – P. 1434–1439.