

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**  
**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**  
**Кафедра неорганической химии**

**ФРОЛОВА**  
Ольга Петровна

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ**  
**СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ**

Дипломная работа

Научный руководитель:  
Кандидат химических наук,  
доцент  
Шевченко Гвидона Петровна

Допущена к защите

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Зав. кафедрой неорганической химии  
кандидат химических наук, доцент Е.И. Василевская

Минск, 2019

## РЕФЕРАТ

Дипломная работа представлена на 65 с., 33 рис., 7 табл., 39 источников.

Ключевые слова: алюминат стронция, алюмоиттриевый гранат, твердофазный синтез, коллоидно-химический синтез, флюоресценция.

В работе, с использованием различных препаративных приемов и методов синтеза (твердофазный и коллоидно-химический) синтезированы и исследованы структурно-фазовые и спектрально-люминесцентные свойства сложнооксидных люминесцирующих порошков на основе алюмината стронция и алюмоиттриевого граната, активированных ионами РЗЭ.

Установлено, что фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  без примеси независимо от типа допирующих добавок формируется только при использовании твердофазного синтеза прогревом прекурсоров  $1500^\circ\text{C}$  1,5 часа на воздухе, при коллоидно-химическим синтезе наряду с  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  образуется  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Установлено, что только после обработки в восстановительной среде, образцы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  обладают флюоресценцией. Для системы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , активированной ионами  $\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , показана возможность регулирования люминесцентных и флюоресцирующих свойств посредством разных методов синтеза (твердофазный и коллоидно-химический), режимом термообработки, варьированием количества допирующей добавки. Показано, что образцы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}(1\%),\text{Mn}^{2+}(0,1\%)$ , полученные коллоидно-химическим синтезом, обладают зеленой флюоресценцией ( $\lambda=525$  нм), длительность которой 15 с ( $\lambda_{\text{возб}}=312$  нм 10 мин), в отличие от твердофазных образцов, для которых это время составляет доли секунд. Увеличение количества  $\text{Mn}^{2+}$  не влияет на длительность флюоресценции независимо от метода синтеза. Образцы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(1\%),\text{Dy}^{3+}(2\%)$ , полученные твердофазным синтезом, обладают длительной флюоресценцией, которая составляет  $\sim 50$  мин ( $\lambda_{\text{возб}}=312$  нм 10 мин), при использовании коллоидно-химического метода  $\sim 20$  мин.

Синтезированы коллоидно-химическим методом соединения со структурой граната с использованием разных осадителей (аммиака и гидрокарбоната аммония) за счёт частичного гетеровалентного замещения катионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в алюмоиттриевом гранате, активированном ионами церия, парой ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ge}^{4+}$  и изучено их влияние на спектрально-люминесцентные свойства. Установлено, что интенсивность аммиачных образцов в 3 раза больше по сравнению с интенсивностью гидрокарбонатных образцов. Синтезированы коллоидно-химическим методом образцы  $\text{YAG}:\text{Ce},\text{Sm}$  и  $\text{YAG}:\text{Ce},\text{Sm},\text{B}$ . Установлено, что ионы церия сенсбилизируют люминесценцию ионов самария и повышают её интенсивность в 3 раза, а ионы бора дополнительно увеличивают в 1,2-1,5 раза.

## РЭФЕРАТ

Дыпломная праца прадстаўлена на 65 с., 33 мал., 7 табл., 39 крыніцах.

Ключавыя словы: алюмінат стронцыя, алюмаітрыевы гранат, твёрдафазны сінтэз, калоідна-хімічны сінтэз, фасфарэсцэнцыя.

У працы, з выкарыстаннем розных прэпаратыўных прыёмаў і метадаў сінтэзу (твёрдафазнага і калоіднай-хімічнага) сінтэзаваны і даследаваны структурна-фазавыя і спектральна-люмінесцэнтныя ўласцівасці сложнааксідных люмінесцыруюшчых парашкоў на аснове алюміната стронцыю і алюмаітрыевага граната, актывавальных іёнамі РЗЭ.

Устаноўлена, што фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  без прымешкі незалежна ад тыпу дапіруючай дабаўкі фармуецца толькі пры выкарыстанні твёрдафазнага сінтэзу прагрэвам прэкурсораў пры  $1500^\circ\text{C}$  1,5 гадзіны на паветры, пры калоідна-хімічным сінтэзе нароўні з  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  утвораецца  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ . Устаноўлена, што толькі пасля апрацоўкі ў аднаўленчай асяроддзі, парашкі  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  і  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  валодаюць фасфарэсцэнцыяй. Для сістэмы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  актывавальной іёнамі  $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  паказана магчымасць рэгулявання названых люмінесцэнтных і фасфарысцыруючых уласцівасцяў шляхам розных метадаў сінтэза (твёрдафазнага і калоідна-хімічнага), рэжымам тэрмаапрацоўкі, вар'іраваннем колькасці дапіруючай дабаўкі. Паказана, што парашкі  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce}^{3+}$  (1%),  $\text{Mn}^{2+}$  (0,1%) атрыманыя калоідна-хімічным сінтэзам, валодаюць зялёнай фасфарэсцэнцыяй  $\lambda = 525$  нм: працягласць якой 15 з ( $\lambda_{\text{узб}} = 312$  нм 10 хвілін), у адрозненні ад твёрдафазных парашкоў, для якіх гэты час складае доли секунд. Павелічэнне колькасці  $\text{Mn}^{2+}$  не ўплывае на працягласць фасфарэсцэнцыі незалежна ад метада сінтэза. Парашкі  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$  (1%),  $\text{Dy}^{3+}$  (2%) атрыманыя твёрдафазным сінтэзам, валодаюць працяглай фасфарэсцэнцыяй, якая складае ~ 50 хвілін ( $\lambda_{\text{узб}} = 312$  нм 10 хвілін), пры выкарыстанне калоідна-хімічнага метаду працягласць складае ~ 20 хвілін.

Сінтэзаваны калоідна-хімічным сінтэзам злучэння са структурай граната з выкарыстаннем розных осаджальнікаў (аміяка і гідракарбаната амонія) за кошт частковага гетэравалентнага замяшчэння катыёнаў  $\text{Y}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  у алюмаітрыевым гранаце, актываванага іёнамі цэрыя, парай іёнаў  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ge}^{4+}$  і вывучаны іх уплыў на спектральна-люмінесцэнтныя ўласцівасці. Устаноўлена, што інтэнсіўнасць аміячных парашкоў ў 3 разы больш ў параўнанні з інтэнсіўнасцю гідракарбанатных парашкоў. Сінтэзаваны ўзоры YAG: Ce, Sm і YAG: Ce, Sm, B. Устаноўлена, што іёны цэрыя сенсібілізуюць інтэнсіўнасць люмінесцэнцыі іёнаў самарыя прыкладна ў 3 разы, а іёны бору нязначна павялічваюць эфектыўнасць гэтай сенсібілізацыі ў 1,2-1,5 разы.

## ABSTRACT

Thesis contains 65 p., 33 figs., 7 tab., 39 refs.

**Keywords:** aluminate strontium, aluminum yttrium garnet, solid-phase synthesis, colloid-chemical synthesis, phosphorescence.

In the work, using various preparative techniques and methods of synthesis (solid-phase and colloid-chemical), the structural-phase and spectral-luminescent properties of complex-oxide luminescent powders based on aluminate strontium and aluminum yttrium garnet activated by REE ions were synthesized and investigated.

It has been established that the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase without impurities, regardless of the type of dopant additives, is formed only when using solid-phase synthesis by heating precursors of  $1500^\circ\text{C}$  1.5 hours in air, during colloid-chemical synthesis, along with  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  is formed. It was established that only after treatment in a reducing environment, the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  samples have phosphorescence. For the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  system activated by  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  ions, the possibility of regulating the indicated luminescent and phosphorescent properties by means of different synthesis methods (solid phase and colloid-chemical), by heat treatment, by varying the amount of the dopant was shown. It was shown that the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Ce}^{3+}$  (1%),  $\text{Mn}^{2+}$  (0.1%) samples by the colloid-chemical method of synthesis have green phosphorescence  $\lambda = 525$  nm: the duration of which is 15 s ( $\lambda_{\text{exc}} = 312$  nm 10 min), in contrast to solid-phase samples for which this time is a fraction of a second. Increasing the amount of  $\text{Mn}^{2+}$  does not affect the duration of phosphorescence, regardless of the method of synthesis.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}$  (1%),  $\text{Dy}^{3+}$  (2%) samples obtained by solid-phase synthesis have a long phosphorescence of  $\sim 50$  min ( $\lambda_{\text{exc}} = 312$  nm 10 min), using the colloid-chemical method, the duration is  $\sim 20$  min.

Synthesized colloid-chemical synthesis with garnet structure compound using different precipitants (ammonia and ammonium bicarbonate) due to partial heterovalent substitution of  $\text{Y}^{3+}$  cations and  $\text{Al}^{3+}$  in YAG doped with cerium, a pair of  $\text{Mg}^{2+}$  ions and  $\text{Ge}^{4+}$  and their effect spectral-luminescence properties. It has been established that the intensity of ammonia samples is 3 times higher than the intensity of bicarbonate samples. Samples of YAG: Ce, Sm and YAG: Ce, Sm, B were synthesized. It was established that cerium ions sensitize the luminescence intensity of samarium ions by about 3 times, and boron ions slightly increase the efficiency of this sensitization by 1.2-1.5 times.