

УДК 621.762.244;628.9.03;628.955.9

## СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ И СТЕКЛОКЕРАМИКИ $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$

Т. А. СОЛОМАХА<sup>1)</sup>, Е. В. ТРЕТЬЯК<sup>1)</sup>, Е. Е. ТРУСОВА<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13А, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен оригинальный метод синтеза порошков  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ , исследованы их морфологические, структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Получены легкоплавкие стекла  $BaO - B_2O_3$ , и на их основе рассмотрен метод формирования стеклокерамики  $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ , которая может стать перспективной для использования в качестве трансформаторов УФ-составляющей солнечного спектра в синюю и красную области спектра при пассивной досветке растений.

**Ключевые слова:** люминесценция европия; иодид бария; стеклокерамика.

## STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ POWDERS AND $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ GLASS-CERAMICS

T. A. SALAMAKHA<sup>a</sup>, Y. V. TRATSIK<sup>a</sup>, E. E. TRUSOVA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

<sup>b</sup>Belarusian State Technological University, Sviardlova Street, 13A, 220006, Minsk, Belarus  
Corresponding author: T. A. Salamakha (tanja\_313@mail.ru)

An original method of  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  powders synthesis has been developed in this work. The structural, morphological and spectral-luminescence properties of these powders has been researched. Low-melted glasses  $BaO - B_2O_3$  and method of  $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  glass-ceramics formation based on this glasses have been proposed. This glass-ceramics may be promising for use as a transformer of the solar spectrum UV component in the blue and red region of the spectrum in passive supplementary plants lighting.

**Key words:** europium luminescence; barium iodide; glass-ceramics.

### Образец цитирования:

Соломаха Т. А., Третьяк Е. В., Трусова Е. Е. Структурные и люминесцентные свойства порошков  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  и стеклокерамики  $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 43–49.

### For citation:

Salamakha T. A., Tratsiak Y. V., Trusova E. E. Structural and luminescence properties  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  powders and  $BaO - B_2O_3 / BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  glass-ceramics. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 43–49 (in Russ.).

### Авторы:

**Татьяна Александровна Соломаха** – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.  
**Евгений Владимирович Третьяк** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.  
**Екатерина Евгеньевна Трусова** – кандидат технических наук; доцент кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.

### Authors:

**Tatsiana Salamakha**, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.  
tanja\_313@mail.ru  
**Yauhen Tratsiak**, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.  
slon.zhenya@gmail.com  
**Ekaterina Trusova**, PhD (engineering); associate professor at the department of glass and ceramics technology, faculty of chemical technology and technique.  
trusovakaterina@mail.ru

## Введение

В настоящее время люминофоры находят применение в научно-технической деятельности: в системах освещения, приборостроении, физике высоких энергий, медицине, в сфере обеспечения национальной безопасности, геологоразведке, сельском хозяйстве и др. [1–3]. Одна из перспективных областей применения люминофоров – их использование в качестве люминесцентных трансформаторов, что прежде всего обусловлено возможностью модификации спектра в зависимости от поставленной цели. Важной задачей, где потенциал люминесцентных трансформаторов может быть раскрыт в полной мере, является досветка растений [4–7]. Известно, что в растениях присутствуют несколько типов пигментов (хлорофиллы, каротиноиды, фитохромы и т. д.), характеризующихся поглощением в двух различных областях спектра с максимумами 450 и 650 нм [4; 8]. В связи с этим для обеспечения роста растений и увеличения скорости вызревания плодов, как правило, используется активная досветка растений, основанная на использовании светодиодов, излучающих в синей и красной областях спектра. Однако помимо активной может применяться и пассивная досветка, которая заключается в преобразовании солнечного спектра за счет люминофоров, модифицирующих солнечный спектр в сторону увеличения интенсивностей в синей или красной области спектра. В качестве активатора для таких люминофоров могут быть использованы ионы  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , полосы люминесценции которых приходятся на синюю и красную области спектра соответственно и относительные интенсивности которых могут быть скорректированы различным соотношением  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  в люминофоре. Ранее нами была показана возможность получения порошков иодида бария с различным соотношением ионов  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  при использовании  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  в качестве прекурсора и  $\text{NH}_4\text{I}$  – в качестве иодирующего агента [9]. Однако высокая гигроскопичность порошков иодидов накладывает определенные ограничения на их применение, особенно при высокой влажности. Указанный недостаток может быть нивелирован путем использования стеклокерамики на основе иодида бария с различным соотношением  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  для пассивной досветки растений.

Цель настоящей работы – исследование влияния концентрации иона-активатора на спектрально-люминесцентные свойства  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ , разработка метода получения стеклокерамики на его основе, исследование структурных и люминесцентных свойств полученной стеклокерамики.

## Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  квалификации «ч. д. а.».

**Синтез прекурсора.**  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  получали методом обратного осаждения. К подкисленному раствору  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  добавляли раствор  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  из расчета замещения 1; 3; 5 и 7 ат. % ионов  $\text{Ba}^{2+}$  на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Полученную смесь нитратов при постоянном перемешивании прикапывали к осадителю – раствору  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (10 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Полученный осадок  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  выделяли центрифугированием, промывали два раза дистиллированной водой, переносили в чашку Петри и сушили на воздухе при 80 °С.

**Синтез  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ .** В качестве базового способа получения  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  использовали двухстадийный метод, описанный в [9].  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  получали термообработкой смеси порошков  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  в трубчатой печи в течение 30 мин при температуре 380 °С с предварительной продувкой этих порошков аргоном. Основное отличие от метода, приведенного в [9], заключалось в том, что смесь порошков  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  спекали при температуре 400 °С, а продувку аргоном осуществляли в течение всего синтеза.

**Синтез легкоплавких стекол.** Для получения стеклянной матрицы, в состав которой входит  $31\text{BaO} - 69\text{B}_2\text{O}_3$  (мас. %), в качестве исходных реагентов использовали  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Чтобы компенсировать улетучивание борной кислоты, ее брали с 15 % избытком. Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях в электрической печи при 1000 °С, с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Выработку стекол осуществляли путем отливки расплава на металлическую плиту. Полученные стекла были прозрачными и бесцветными, температура их размягчения составляла ~530 °С.

**Получение стеклокерамики  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ .** Смесь  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  с тонко измельченным стеклом  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$  в соотношении 10 мас. %  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  (образец I) и 13 мас. %  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  (образец II) помещали в кварцевую трубку, через которую в течение 15 мин продували аргон. После этого трубку укладывали в трубчатую печь, нагретую до 200 °С, и выдерживали в течение 15 мин для удаления кристаллизационной воды, затем прогревали еще 30 мин при температуре 900 °С. Оба образца стеклокерамики извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе.

## Методы исследования

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на рентгеновском дифрактометре Empyrean (Нидерланды) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Для предотвращения контакта

образцов  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  с парами воды из воздуха их помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексами с максимумами при  $2\theta$ , равном  $21,5^\circ$  и  $23,6^\circ$ .

Морфологию порошков и размер частиц в них изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 (Германия).

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметрах СДЛ-2 (Россия) и FluoroMax-2 (Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции записывали при температуре 298 К.

### Результаты исследования и их обсуждение

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1, *a*), порошки  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ , независимо от концентрации иона-активатора, состоят преимущественно из сферических, близких по размеру агрегатов плотноупакованных тонких палочкообразных частиц длиной  $\sim 0,5$  мкм. Средний размер агрегатов составляет 1,8 мкм. Строение агрегатов позволяет предположить, что их формирование протекает по механизму коллоидной агрегации [10–12].

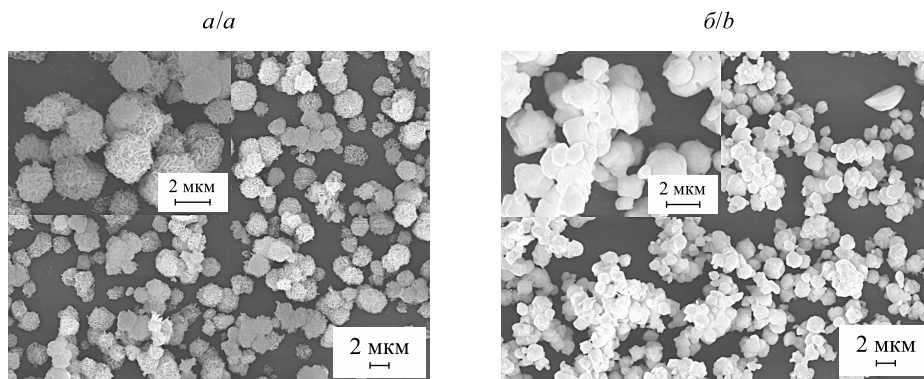


Рис. 1. СЭМ-снимки образцов  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  (*a*) и  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  (*b*)  
Fig. 1. SEM images of  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  (*a*) and  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  (*b*) samples

На основании данных СЭМ, из рис. 1, *b*, видно, что в процессе синтеза формируемые порошки  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  наследуют морфологию порошков прекурсоров. Так, порошки  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  состоят преимущественно из сферических частиц со средним размером 1,4 мкм. Наблюдаемое различие в размерах агрегатов  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  и  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  и морфологии их поверхности обусловлено формированием последних.

Рентгенограмма образца  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ , выполненная через 24 ч после его получения, приведена на рис. 2. Установлено, что данный образец представляет собой смесь кристаллогидратов иодида бария с преобладанием  $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [PDF 31–0145]. Рефлексы для  $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [PDF 39–1300] и  $\text{BaCO}_3$  [PDF 45–1471] характеризуются слабой интенсивностью, что указывает на их незначительное содержание. Добавка ионов  $\text{Eu}^{3+}$  не оказывает существенного влияния на фазовый состав образца.

Получение образца  $\text{BaI}_2$  в виде кристаллогидрата, вероятно, обусловлено взаимодействием формирующегося иодида с парами  $\text{H}_2\text{O}$ , выделяющимися в процессе синтеза  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ .

Присутствие на рентгенограмме рефлексов для  $\text{BaCO}_3$  определяется как неполным взаимодействием прекурсора в процессе синтеза, так и возможной карбонизацией уже образовавшегося иодида выделяющимся в процессе синтеза углекислым газом.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции полученных образцов  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  с различной концентрацией ионов активатора представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, *a*, спектры возбуждения люминесценции образцов  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ , независимо от концентрации иона-активатора, носят сложный характер и обусловлены переходами, характерными как для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  ( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$ , 320 нм (длина волны перехода  $\lambda$ )), так и для  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ , 305 нм;  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$ , 355 нм;  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ , 380 нм;  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ , 395 нм). Смещение результирующего максимума полосы возбуждения люминесценции, по-видимому, обусловлено изменением относительных интенсивностей ( $I$ ) полос возбуждения для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  вследствие изменения их относительных концентраций с увеличением концентрации иона-активатора.

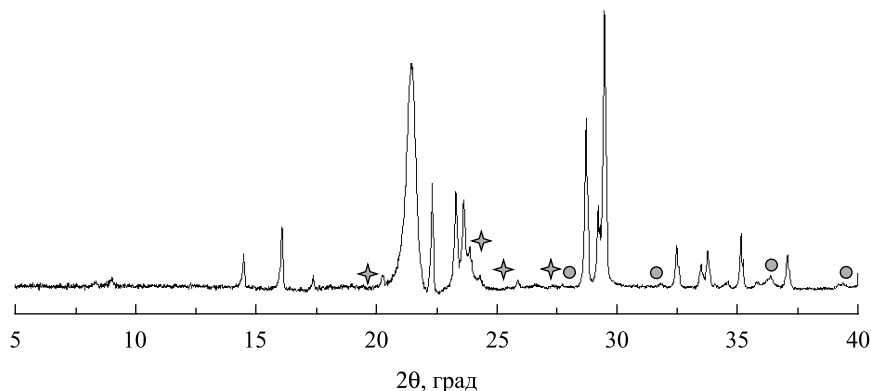


Рис. 2. Рентгенограмма порошка  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ .  
Не относящиеся к  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  [PDF 31-0145] рефлексы обозначены:  
◆ –  $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [PDF 39-1300]; ○ –  $\text{BaCO}_3$  [PDF 45-1471].  
Рефлексы при  $2\theta$ , равном  $21,5^\circ$  и  $23,6^\circ$ , относятся к полиэтилену

Fig. 2. X-ray pattern of  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  powders.  
Non –  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  [PDF 31-0145] reflexes are designated as:  
◆ –  $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [PDF 39-1300], ○ –  $\text{BaCO}_3$  [PDF 45-1471].  
Reflexes at  $2\theta$  equal  $21.5^\circ$  and  $23.6^\circ$ , refer to polyethylene

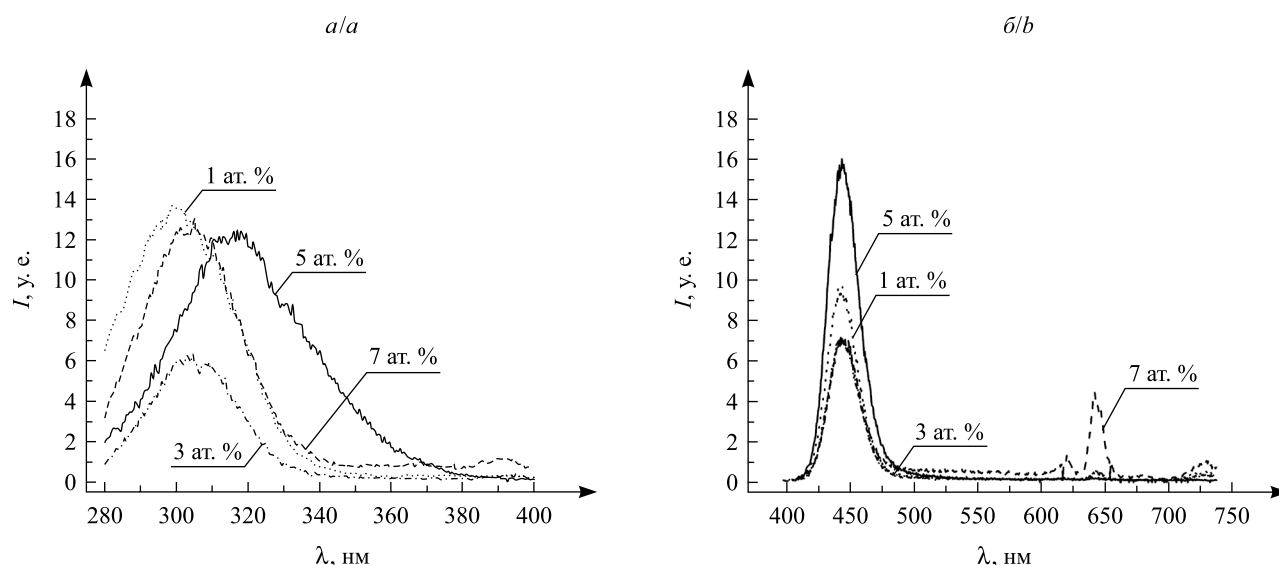


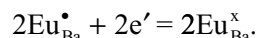
Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{рег}} \sim 425 \text{ нм}$ ) (а) и спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} \sim 316 \text{ нм}$ ) (б) образцов  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ , полученных при  $t = 400^\circ\text{C}$ , соотношении компонентов 1:1 и различной концентрации ионов активатора  $\text{Eu}^{3+}$  (ат. %) по замещенному иону  $\text{Ba}^{2+}$

Fig. 3. Luminescence excitation spectra ( $\lambda_{\text{рег}} \sim 425 \text{ nm}$ ) (a) and luminescence ( $\lambda_{\text{возб}} \sim 316 \text{ nm}$ ) (b) of  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  samples obtained at  $t = 400^\circ\text{C}$ , component ratio 1:1 and different concentration of the activator ion  $\text{Eu}^{3+}$  on the substituted  $\text{Ba}^{2+}$  ion

На спектрах люминесценции порошков  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  с различной концентрацией ионов  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается набор полос, характерных для ионов как  $\text{Eu}^{2+}$ , так и  $\text{Eu}^{3+}$ . Интенсивность указанных полос определяется концентрацией иона активатора: с возрастанием концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  от 1 до 5 ат. % сначала наблюдается относительное увеличение интенсивности полосы, характерной для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 425 \text{ нм}$ , соответствует переходу  $4f - 5d$  для иона  $\text{Eu}^{2+}$ ), которая достигает максимума для образца  $\text{BaI}_2$  с 5 ат. % ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до 7 ат. % приводит к росту интенсивности полос люминесценции при 600; 625; 665 и 710 нм, соответствующих  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{2-}$ ,  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{1-}$ ,  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{3-}$  и  ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_{4-}$  излучательным переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Наличие на спектрах люминесценции полос, характерных для ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , по-видимому, обусловлено образованием  $\text{Eu}^{2+}$  в процессе синтеза  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{3+}$ . Причинами образования  $\text{Eu}^{2+}$  могут быть как разложение  $\text{EuI}_3$ , образующегося в процессе термообработки на  $\text{EuI}_2$  и  $\text{I}_2$ , так и вхождение ионов  $\text{Eu}^{3+}$

в кристаллическую структуру  $\text{BaI}_2$  на позиции ионов  $\text{Ba}^{2+}$  [13; 14]. Вероятный механизм такого вхождения, сопровождаемого изменением степени окисления ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , может быть представлен следующим образом:



В целом эффект перехода  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{Eu}^{2+}$  требует дальнейшего изучения и может представлять интерес для практического использования таких материалов при генерации свечения псевдобелого цвета.

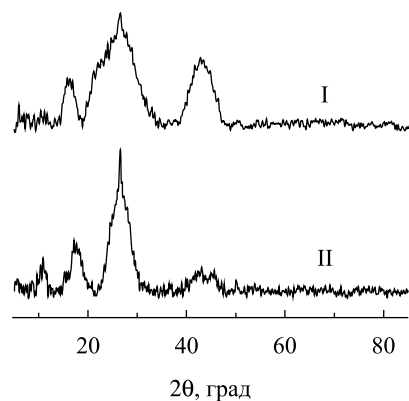


Рис. 4. Рентгенограммы образцов стеклокерамики I и II

Fig. 4. X-ray patterns of glass ceramic samples I and II

Для защиты получаемых порошков  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  от контакта с парами воды из окружающей среды была предпринята попытка получения стеклокерамики  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3/\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  на их основе. На рентгенограммах образцов стеклокерамики I и II (рис. 4) наблюдаются уширенные рефлексы, характерные только для кристаллогидратов иодида бария –  $\text{BaI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [PDF 39–1300].

Присутствие на рентгенограмме рефлексов, характерных для кристаллогидрата  $\text{BaI}_2$ , обусловлено процессом гидратации образцов парами воды из воздуха, а большая ширина дифракционных пиков – уменьшением размера частиц  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  вследствие их растворения стеклянной матрицей.

Спектры люминесценции образцов стеклокерамики I и II представлены на рис. 5. Спектры люминесценции регистрировали при длине волны ( $\lambda_{\text{возб}}$ ), равной 320; 350 и 390 нм, соответствующим характерным для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  ( $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow 4\text{f}^65\text{d}$ , 320 нм) и  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_3$ , 355 нм;  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ , 395 нм) переходам. Полоса возбуждения при 390 нм также соответствует полосе высвечивания УФ-светодиодов.

На спектрах люминесценции образцов I и II (см. рис. 5) наблюдается набор полос, соответствующих переходам  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (420 нм) ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (580–585 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (615 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (650 нм),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (700 нм) ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Синий сдвиг полосы люминесценции, характерной для ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , с уменьшением количества  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  в стеклокерамике, по-видимому, обусловлен изменением силы кристаллического поля ионов  $\text{Eu}^{2+}$ , происходящим в результате перехода ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  из  $\text{BaI}_2$  в стеклянную матрицу в процессе формирования стеклокерамики.

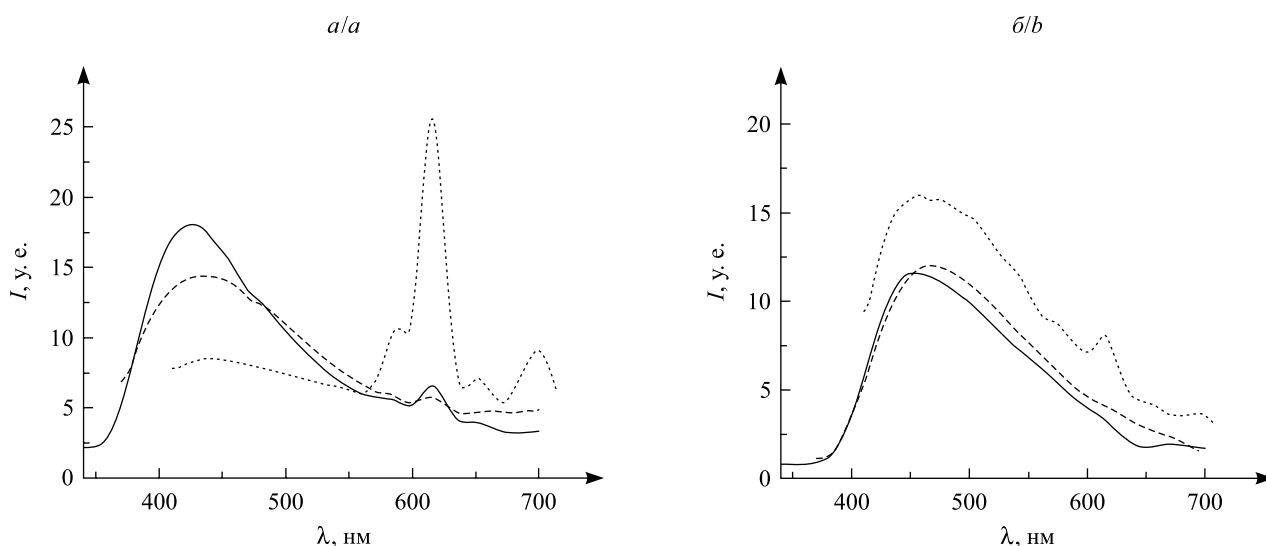


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов стеклокерамики I (а) и II (б):  
1 –  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм; 3 –  $\lambda_{\text{возб}} = 390$  нм

Fig. 5. Luminescence spectra of glass ceramic samples I (a) and II (b):  
1 –  $\lambda_{\text{ex}} = 320$  нм; 2 –  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  нм; 3 –  $\lambda_{\text{ex}} = 390$  нм



## Заклучение

Таким образом, при использовании двухстадийного синтеза получены порошки  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  с различной концентрацией иона-активатора и исследованы их морфологические, структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Было установлено, что получаемые порошки представляют собой сферические агрегаты, в состав которых входит  $BaI_2 \cdot 2H_2O$ , с незначительным содержанием  $BaI_2 \cdot H_2O$  и  $BaCO_3$ . На спектрах люминесценции получаемых образцов  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  наблюдаются полосы, характерные для ионов как  $Eu^{2+}$ , так и  $Eu^{3+}$ , соотношение между которыми определяется концентрацией иона-активатора, – доля ионов  $Eu^{3+}$  возрастает с увеличением концентрации иона-активатора. Максимальная интегральная интенсивность полосы люминесценции, свойственная для ионов  $Eu^{2+}$ , достигается при использовании 5 ат. % ионов  $Eu^{3+}$  по замещенному иону  $Ba^{2+}$ .

На основе синтезированных порошков  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  и легкоплавкого стекла, состоящего из  $31BaO - 69B_2O_3$  (мас. %), получена стеклокерамика  $BaO - B_2O_3/BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$ , исследованы ее структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Данными рентгенофазового анализа подтверждено сохранение иодида бария в стеклокерамике. На спектрах люминесценции образцов стеклокерамики присутствуют полосы, характерные для ионов  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ . Полученные образцы стеклокерамики могут оказаться перспективными для использования в качестве трансформаторов УФ-составляющей солнечного спектра в синюю и красную области спектра при пассивной досветке растений.

## Библиографические ссылки

1. Faoite D., Hanlon L., Roberts O., et al. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 620, № 1. P. 012002.
2. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection // *Adv. Opt. Mater.* 2015. Vol. 3, issue 4. P. 463–481.
3. Moses W. W. Current trends in scintillator detectors and materials // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrom., Detect. Associated Equip.* 2002. Vol. 487, issues 1–2. P. 123–128.
4. Протасова Н. Н. Светокультура как способ выявления потенциальной продуктивности растений // *Физиология растений.* 1987. Т. 34, № 4. С. 812–822.
5. Apparatus for pronoting plant growth with artificial light : пат. 4078169 США, US 05/716,763 / J. D. Armstrong ; заявитель J. D. Armstrong ; заявл. 23.08.1976 ; опубл. 07.03.1978 / Бюро по патентам и товарным знакам США. 1978.
6. Бахарев И., Прокофьев А., Туркин А. и др. Применение светодиодных светильников для освещения теплиц: реальность и перспективы // *Совр. технологии автоматизации.* 2010. № 2. С. 76–82.
7. Корепанов И. В., Оморова Н. И., Омархан А. III. Светодиодный облучатель для теплиц // *Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении : сб. тр. междунар. конф. (Томск, 9–11 июня 2016 г.).* Томск, 2016. С. 372–377.
8. Naichia Y., Chung J.-P. High-brightness LEDs – Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation // *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2009. Vol. 13, issue 8. P. 2175–2180.
9. Третьяк Е. В., Шевченко Г. П., Соломаха Т. А. и др. Влияние морфологии прекурсора на структурные и спектрально-люминесцентные свойства  $BaI_2 : Eu^{2+}, Eu^{3+}$  // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53, № 3. С. 296–301.
10. Antipov A. A., Shchukin D. G., Fedutik Y., et al. Carbonate microparticles for hollow polyelectrolyte capsules fabrication // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2003. Vol. 224, issues 1–3. P. 175–183.
11. Geng X., Liu L., Jiang J., et al. Crystallization of  $CaCO_3$  Mesocrystals and complex aggregates in a mixed solvent media using polystyrene sulfonate as a crystal growth modifier // *Cryst. Growth & Des.* 2010. Vol. 10, issue 8. P. 3448–3453.
12. Yu S.-H., Colfen H., Hu A.-W., et al. Complex spherical  $BaCO_3$  superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes // *Cryst. Growth & Des.* 2004. Vol. 4, issue 1. P. 33–37.
13. Luo Q., Qiao X., Fan X., et al. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing  $SrF_2$  nanocrystals // *J. Non-Crystalline Solids.* 2008. Vol. 354, issues 40–41. P. 4691–4694.
14. Lian Z., Wang J., Lv Y., et al. The reduction of  $Eu^{3+}$  to  $Eu^{2+}$  in air and luminescence properties of  $Eu^{2+}$  activated  $ZnO - B_2O_3 - P_2O_5$  glasses // *J. Alloys and Compounds.* 2007. Vol. 430, issues 1–2. P. 257–261.

## References

1. Faoite D., Hanlon L., Roberts O., et al. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2015. Vol. 620, No. 1. P. 012002.
2. Nikl M., Yoshikawa A. Recent R&D Trends in inorganic single-crystal scintillator materials for radiation detection. *Adv. Opt. Mater.* 2015. Vol. 3, issue 4. P. 463–481. DOI: 10.1002/adom.201400571.
3. Moses W. W. Current trends in scintillator detectors and materials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrom., Detect. Associated Equip.* 2002. Vol. 487, issues 1–2. P. 123–128. DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00955-5.
4. Protasova N. N. [Light culture as a way to identify the potential productivity of plants]. *Fiziol. rast.* 1987. Vol. 34, No. 4. P. 812–822 (in Russ.).
5. Apparatus for pronoting plant growth with artificial light : пат. 4078169 U. S., US 05/716,763. J. D. Armstrong ; declarer J. D. Armstrong ; decl. 23.08.1976 ; publ. 07.03.1978. U. S. Patent and Trademark Office. 1978.
6. Bakharev I., Prokof'ev A., Tyrkin A., et al. [Application of LED lighting for greenhouse lighting: reality and prospects]. *Sovrem. tekhnol. avtom.* 2010. No. 2. P. 76–82 (in Russ.).

7. Korepanov I. V., Omirova N. I., Omarkhan A. Sh. [LED irradiator for greenhouses]. *Materialy i tekhnologii novykh pokolenii v sovremennom materialovedenii* : sb. tr. mezhdunar. konf. (Tomsk, 9–11 June, 2016). Tomsk, 2016. P. 372–377 (in Russ.).
8. Naichia Y., Chung J.-P. High-brightness LEDs – Energy efficient lighting sources and their potential in indoor plant cultivation. *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2009. Vol. 13, issue 8. P. 2175–2180.
9. Tret'yak E. V., Shevchenko G. P., Solomakha T. A., et al. [Effect of precursor morphology on the structural properties, optical absorption and luminescence of  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$ ]. *Neorg. Materialy [Inorg. Mater.]*. 2017. Vol. 53, No. 3. P. 296–301 (in Russ.).
10. Antipov A. A., Shchukin D. G., Fedutik Y., et al. Carbonate microparticles for hollow polyelectrolyte capsules fabrication. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. Vol. 224, issues 1–3. P. 175–183. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00195-X.
11. Geng X., Liu L., Jiang J., et al. Crystallization of  $\text{CaCO}_3$  Mesocrystals and complex aggregates in a mixed solvent media using polystyrene sulfonate as a crystal growth modifier. *Cryst. Growth & Des.* 2010. Vol. 10, issue 8. P. 3448–3453. DOI: 10.1021/cg100206y.
12. Yu S.-H., Colfen H., Hu A.-W., et al. Complex spherical  $\text{BaCO}_3$  superstructures self-assembled by a facile mineralization process under control of simple polyelectrolytes. *Cryst. Growth & Des.* 2004. Vol. 4, issue 1. P. 33–37. DOI: 10.1021/cg0340906.
13. Luo Q., Qiao X., Fan X., et al. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing  $\text{SrF}_2$  nanocrystals. *J. Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, issues 40–41. P. 4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
14. Lian Z., Wang J., Lv Y., et al. The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in air and luminescence properties of  $\text{Eu}^{2+}$  activated  $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  glasses. *J. Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 430, issues 1–2. P. 257–261. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.05.002.

Статья поступила в редколлегию 27.03.2017.  
Received by editorial board 27.03.2017.