

УДК 546.05+535.14

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, Ю. В. БОКШИЦ¹⁾, В. А. ЖУРАВКОВ¹⁾, Г. В. ШИШКО¹⁾, Е. А. КОВЕЛЬ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Методом твердофазного синтеза получены Bi-активированные алюминаты стронция состава SrAl_2O_4 и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Исследованы их структурно-фазовые и спектрально-люминесцентные свойства. Показана возможность управления спектром люминесценции, ее интенсивностью и, следовательно, цветовыми характеристиками образцов за счет изменения состава матрицы, природы активатора и его концентрации.

Ключевые слова: алюминаты стронция; твердофазный синтез; оксиды висмута; люминесценция.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X22-065).

Образец цитирования:

Шевченко ГП, Бокшиц ЮВ, Журавков ВА, Шишко ГВ, Ковель ЕА. Синтез и люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022; 2:3–9.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-3-9>

For citation:

Shevchenko GP, Bokshyts YuV, Zhuravkov VA, Shishko GV, Kovel EA. Synthesis and luminescent properties of strontium aluminates activated with bismuth ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:3–9. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-3-9>

Авторы:

Гвидона Петровна Шевченко – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Юлия Валентиновна Бокшиц – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Виктор Анатольевич Журавков – научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Галина Викентьевна Шишко – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Екатерина Алексеевна Ковель – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

Authors:

Gvidona P. Shevchenko, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of nanochemistry.

gvidonashevchenko@gmail.com

Yuliya V. Bokshyts, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.

julias106@mail.ru

Viktor A. Zhuravkov, researcher at the laboratory of nanochemistry.

zhuravkov@gmail.com

Galina V. Shishko, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

galashishko@gmail.com

Ekaterina A. Kovel, junior researcher at the laboratory of nanochemistry.

katishthea@gmail.com

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED WITH BISMUTH IONS

G. P. SHEVCHENKO^a, Yu. V. BOKSHYTS^a, V. A. ZHURAVKOV^a,
G. V. SHISHKO^a, E. A. KOVEL^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. A. Zhuravkov (zhuravkov@gmail.com)

The Bi-activated strontium aluminates SrAl_2O_4 and $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ are synthesised by the solid-phase method; their structural phase and spectral-luminescent properties are studied. The possibility of controlling the luminescence spectrum, its intensity and, consequently, the colour characteristics of the samples by changing the composition of the matrix, the nature of the activator and its concentration are shown.

Keywords: strontium aluminates; solid phase synthesis; bismuth oxides; luminescence.

Acknowledgements. The work was supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X22-065).

Введение

В последнее время возрастает интерес к Bi-активированным люминесцентным материалам [1]. Это связано с тем, что такие материалы могут люминесцировать практически во всем диапазоне видимого света – от синего до красного и даже инфракрасного [2–9]. Висмут относится к 15-й группе периодической таблицы, его электронная конфигурация имеет вид $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$. На внешнем электронном уровне атома висмута находятся 5 валентных электронов, что обуславливает большое количество возможных его состояний в диапазоне от -3 до $+5$ (наиболее стабильное $+3$). Внешние орбитали, ответственные за люминесценцию, не экранированы, и их энергия зависит от окружения, в частности от матрицы-хозяина [1]. В литературе описаны результаты исследования люминесценции Bi-активированных материалов на основе матриц, содержащих самый широкий класс неорганических соединений. В одних случаях матрицы имеют достаточно сложный состав (например, $\text{SrBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7 : \text{Bi}^{3+}$ [7], $\text{La}_2\text{Mg}_{1,14}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_6 : \text{Bi}^{3+}$ [10], $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Bi}^{3+}$ [11], $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6 : \text{Bi}^{3+}$ [12]). В других случаях исследуются матрицы более простого состава, например: в [8] приводится таблица, где перечислены неорганические соединения (галогениды, бораты, алюминаты, силикаты, алюмосиликаты, фосфаты, вольфраматы, германаты и т. д.), которые могут служить матрицами для получения Bi-активированных люминофоров.

В настоящей статье представлены результаты исследования люминесценции алюминатов стронция в качестве матрицы, активированных различными по химической природе соединениями висмута. Использование алюминатов стронция обусловлено их способностью образовывать в системе $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ большое количество разных по составу фаз, а именно: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$, $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{Sr}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [13–15]. Это предполагает целенаправленное влияние состава матрицы на оптические параметры получаемых Bi-активированных люминесцентных материалов.

Материалы и методы исследования

Образцы алюминатов стронция получали методом твердофазного синтеза в лабораторной печи Nabertherm LHT 08/18 (Германия) при температуре 1400°C путем их нагревания в воздушной атмосфере в течение 4 ч со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. В таблице представлены исходный состав и обозначения полученных образцов.

В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 (квалификация «ч. д. а.») и SrCO_3 ($> 99,99\%$; Fisher Scientific, США), в качестве активатора люминесценции – Bi_2O_3 (квалификация «х. ч.») и Bi_2O_4 (квалификация «ч. д. а.»). Отметим, что данные о применении Bi_2O_4 как источника ионов висмута в литературе отсутствуют. Смеси исходных реагентов в соответствии с определенным соотношением (см. таблицу) тщательно перетирали в агатовой ступке, помещали в корундовые тигли и подвергали термообработке, после чего опять тщательно растирали. Количество активатора в обоих случаях составляло 3 мас. % по отношению к массе исходной смеси (2 г).

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) записывали при температуре 298 K на спектрофотометре Agilent Cary 60 (Agilent Technologies, США), исправлялись с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на диф-

рактометре ДРОН-2 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием CoK_α -излучения. Размеры и форму частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (Carl Zeiss, Германия). Диаграммы цветности получали исходя из спектров люминесценции исследуемых образцов в программе OriginPro (OriginLab).

**Обозначение исследуемых образцов
в зависимости от их состава и природы активатора**

**Designation of samples depending on their composition
and the nature of the activator**

| Номер образца | Мольное соотношение исходных реагентов | Активатор |
|---------------|---|-------------------------|
| 1 | $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | Bi_2O_3 |
| 2 | $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 3$ | |
| 3 | $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | Bi_2O_4 |
| 4 | $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 3$ | |

Результаты и их обсуждение

По данным РФА (рис.1), в результате проведения твердофазного синтеза в зависимости от соотношения исходных реагентов (см. таблицу) формируются различные по составу фазы алюмината стронция. Добавление активаторов Bi_2O_3 и Bi_2O_4 не оказывает влияния на их фазовый состав из-за малой концентрации. При соотношении исходных компонентов $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ образуется беспримесная фаза SrAl_2O_4 моноклинной структуры, при соотношении $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 5 : 3$ – фаза $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ кубической структуры с примесью SrAl_2O_4 . Отметим, что рентгенограммы образцов № 3 и 4 идентичны рентгенограммам образцов № 1 и 2 соответственно.

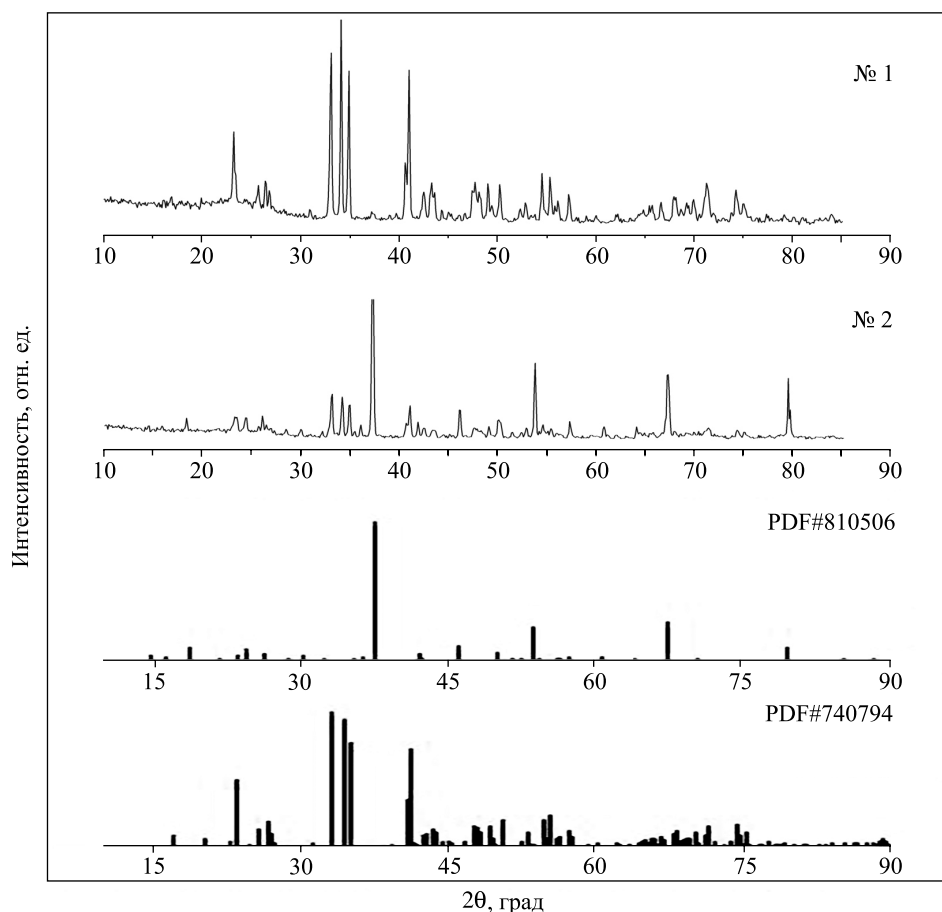


Рис. 1. Рентгенограммы образцов № 1 и 2. Для сравнения приведены справочные рентгенограммы фазы SrAl_2O_4 (PDF#740794) и фазы $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF#810506)

Fig. 1. XRD patterns for No. 1 and 2 samples. Reference XRD patterns of the phases SrAl_2O_4 (PDF#740794) and $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF#810506) are shown for comparison

На СЭМ-фотографиях образцов № 1 и 2 при разном увеличении (рис. 2) видно, что порошки представляют собой крупные агломераты округлых частиц произвольной формы с размерами 10–50 мкм. Размер частиц лежит в пределах 2–10 мкм, причем образец № 1 (см. рис. 2, а) состоит из больших по размеру частиц.

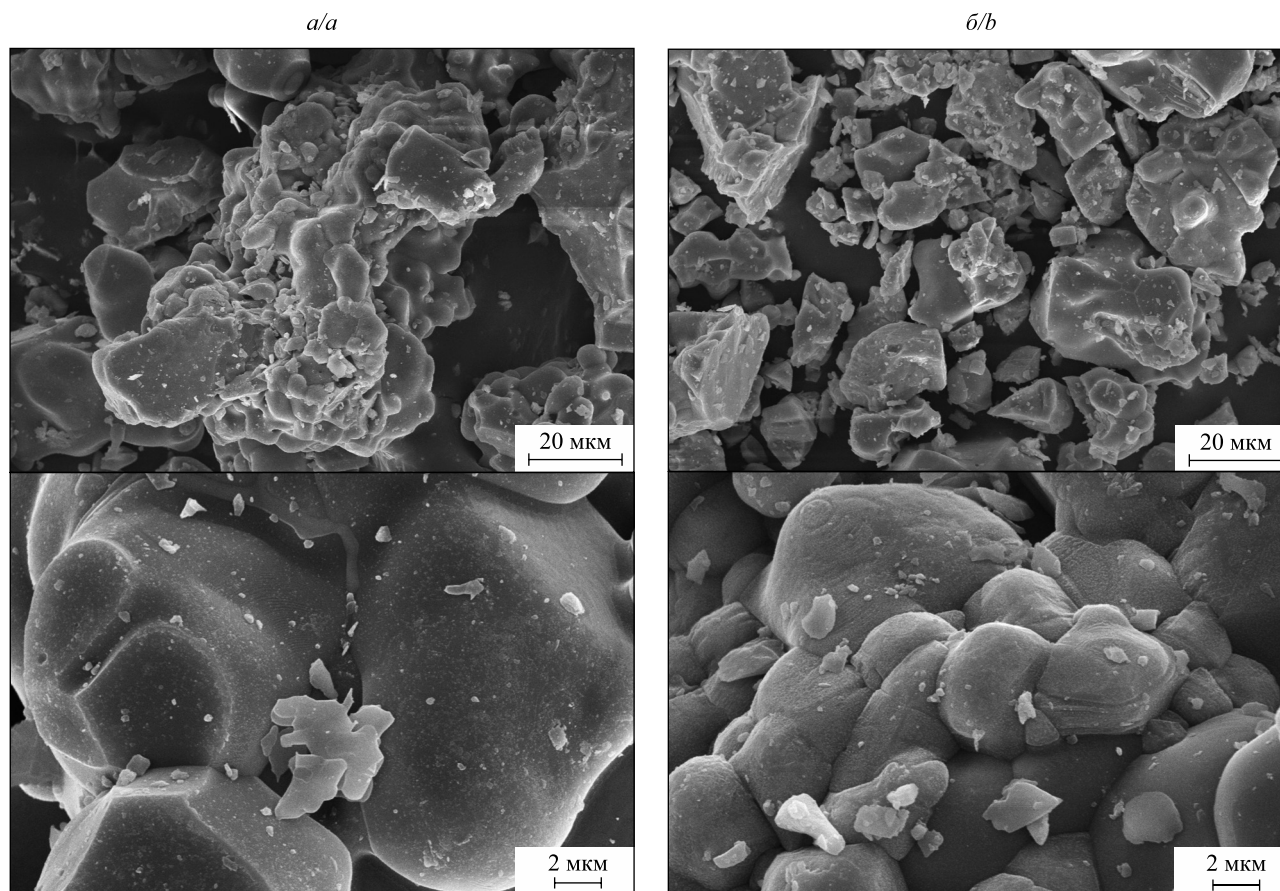


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов № 1 (а) и № 2 (б) при разном увеличении

Fig. 2. SEM image for No. 1 (a) and No. 2 (b) samples at different magnifications

СЛ и СВЛ исследуемых образцов представлены на рис. 3. Анализ данных показал, что СВЛ всех синтезированных образцов независимо от фазового состава матрицы и типа активатора идентичны и характеризуются одной узкой полосой с λ_{\max} в области 314–320 нм, однако значительно отличаются по интенсивности. Большая интенсивность (~ в 1,3–2,0 раза) наблюдается для образцов, активированных Bi_2O_4 .

При $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм СЛ образцов значительно различаются в зависимости от состава и типа активатора. Так, в СЛ образцов состава SrAl_2O_4 (№ 1 и 3) независимо от типа активатора присутствуют три полосы люминесценции (394 нм (№ 1), 385 нм (№ 3), 545 нм, 754 нм), различающиеся по интенсивности (см. рис. 3). СЛ образцов состава $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ представляют собой интенсивную узкую полосу с $\lambda_{\max} = 400$ нм (№ 2) и $\lambda_{\max} = 392$ нм (№ 4), а также малоинтенсивные уширенные полосы с λ_{\max} в области 545 и 754 нм. Подчеркнем тот факт, что независимо от состава матрицы интенсивность люминесценции образцов, активированных Bi_2O_4 , значительно (в 2–3 раза) выше, чем интенсивность люминесценции образцов, активированных Bi_2O_3 , что хорошо согласуется с СВЛ.

Несмотря на отмеченные выше различия, в СЛ при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм обращает на себя внимание присутствие во всех образцах трех типов излучательных центров – в области 385–400, 545 и 754 нм, интенсивность которых значительно (до 15–20 раз) различается (см. рис. 3). Наличие этих центров главным образом определяется составом матрицы и в меньшей степени зависит от природы активирующей добавки. С учетом описанных в литературе данных [1] это указывает на то, что активаторами люминесценции в исследуемых образцах являются ионы Bi^{3+} . При вхождении ионов Bi^{3+} в решетку алюмината стронция они будут занимать предпочтительно позиции ионов Sr^{2+} , поскольку их ионный радиус (0,103 нм; КЧ = 6) близок к радиусу Sr^{2+} (0,112 нм; КЧ = 6). Радиус иона Al^{3+} (0,078 нм; КЧ = 6) слишком мал для

его замещения ионом Bi^{3+} . Таким образом, когда ионы Bi^{3+} легируются в решетку алюмината стронция (хозяина) разного состава и структурной организации, они могут образовывать центры эмиссии различной концентрации, способные излучать в широком диапазоне длин волн – от ультрафиолетовой области (400 нм) до зеленой (545 нм) и оранжевой (754 нм) [8]. С учетом диаграммы уровней энергии для Bi^{3+} [1] три полосы эмиссии, наблюдаемые в СЛ образцов, можно интерпретировать как точки переходов в состояния, связанные с уровнями $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и $^1\text{P}_1$ возбужденной конфигурации $6s^1p^1$ (переходы $^1\text{S}_0 - ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$, $^1\text{P}_1$). Проблема однозначного определения природы центров излучения в Bi -активированных образцах требует дальнейшего исследования и является актуальной для их будущих оптических применений.

Как показали рассчитанные диаграммы цветности, наблюдаемые различия в СЛ образцов влияют на цветовую гамму излучения этих образцов (рис. 4).

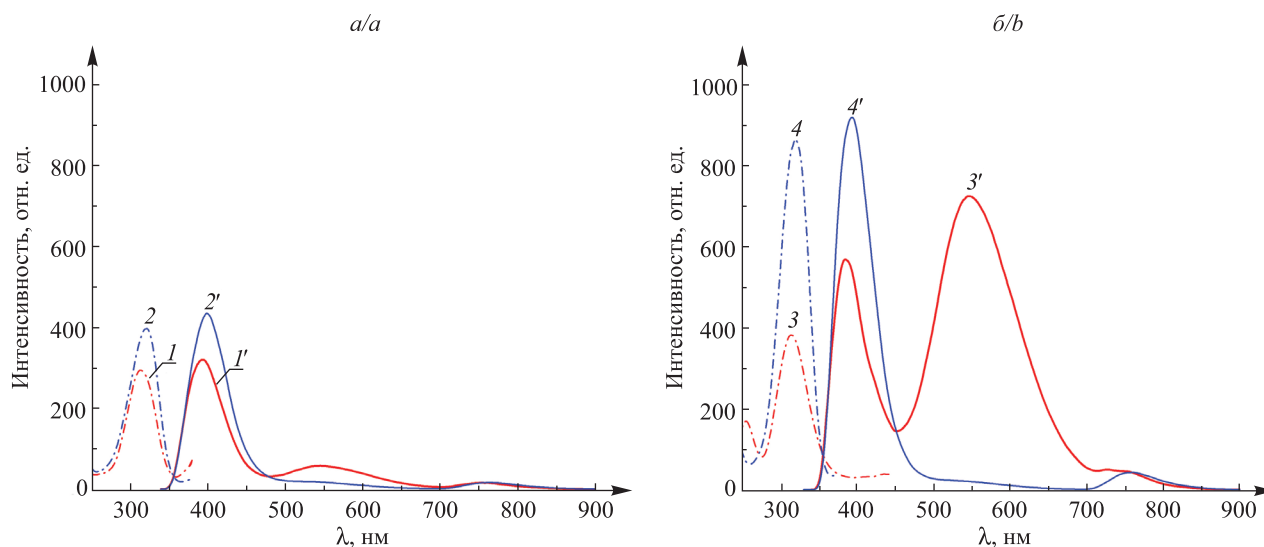


Рис. 3. СВЛ (1, 2) и СЛ (1', 2') образцов № 1 и 2 (а);
СВЛ (3, 4) и СЛ (3', 4') образцов № 3 и 4 (б); $\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 400$ нм

Fig. 3. Excitation (1, 2) and emission (1', 2') spectra for No. 1 and 2 samples (a);
excitation (3, 4) and emission (3', 4') spectra for No. 3 and 4 samples (b); $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 400$ nm

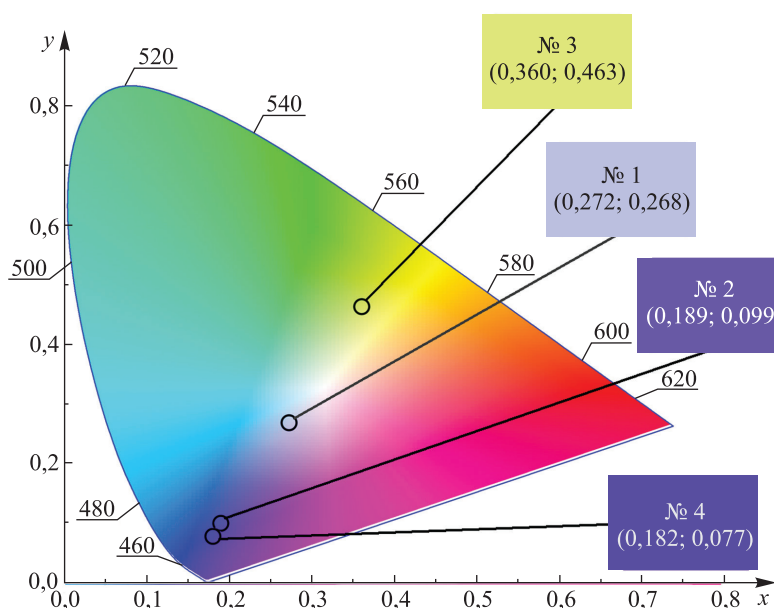


Рис. 4. Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE 1931) образцов № 1–4

Fig. 4. Chromaticity diagram (CIE 1931 colour space) for No. 1–4 samples

На основании данных, представленных на рис. 4, можно заключить, что в зависимости от состава люминофора цветовые координаты могут существенно различаться. Так, цвет люминесценции образцов на основе $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (№ 2 и 4) независимо от природы активатора находится в узких пределах – от синего до фиолетового. Цвет люминесценции образцов на основе SrAl_2O_4 изменяется до лазурно-белого (этот цвет может быть интерпретирован как приближающийся к квазибелому) при использовании в качестве активатора Bi_2O_3 (№ 1) или до светлого желто-зеленого при использовании в качестве активатора Bi_2O_4 (№ 3). Отметим также, что образцы на основе SrAl_2O_4 характеризуются меньшей насыщенностью цвета, которая определяется близостью точки с соответствующими цветовыми координатами к спектральному локусу.

Также получена серия образцов на основе $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с разным количеством активатора и построены их диаграммы цветности (рис. 5).

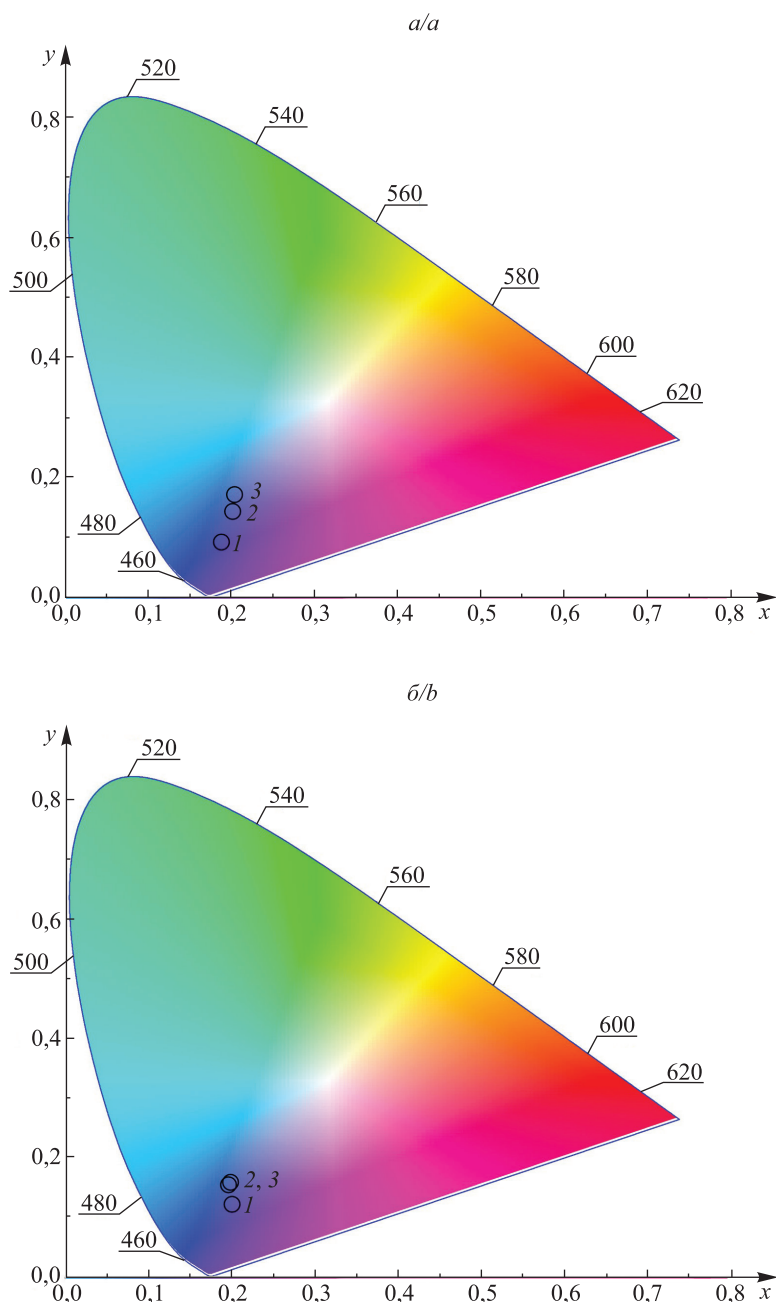


Рис. 5. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE 1931) образцов $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, активированных Bi_2O_3 (a) и Bi_2O_4 (б), в зависимости от концентрации активатора: 1 – 2,4 мас. %; 2 – 3 мас. %; 3 – 3,6 мас. %

Fig. 5. Chromaticity diagram (CIE 1931 colour space) for Bi_2O_3 (a) and Bi_2O_4 (b) activated $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ samples depending on the concentration of the activator: 1 – 2.4 wt. %; 2 – 3 wt. %; 3 – 3.6 wt. %

Как следует из рис. 5, увеличение концентрации активатора Bi_2O_3 приводит к более заметным изменениям цвета люминесценции с одновременным уменьшением его насыщенности (см. рис. 5, а), чем увеличение концентрации активатора Bi_2O_4 (см. рис. 5, б).

Заключение

Таким образом, представленные результаты указывают на перспективность использования Bi-активированных материалов на основе алюминатов стронция в качестве матрицы для получения новых люминофоров, излучающих в широкой области спектра в зависимости от состава, типа активатора и его концентрации. Отметим, что рис. 4 и 5 указывают на возможность тонкого регулирования цветовой гаммы люминесценции исследуемых образцов (Bi-активированных материалов). Это может оказаться важным для их использования в энергосберегающих источниках излучения с улучшенными цветовыми характеристиками.

Библиографические ссылки / References

1. Swart HC, Kroon RE. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials. *Optical Materials: X*. 2019;2:100025. DOI: 10.1016/j.omx.2019.100025.
2. Wei Y, Gao Z, Yun X, Yang H, Liu Y, Li G. Abnormal Bi^{3+} -activated NIR emission in highly symmetric $\text{XAl}_2\text{O}_{19}$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) by selective sites occupation. *Chemistry of Materials*. 2020;32(19):8747–8753. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02814.
3. Kang F, Peng M, Lei DY, Zhang Q. Recoverable and unrecoverable Bi^{3+} -related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in $\text{LuVO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ and $\text{ScVO}_4 : \text{Bi}^{3+}$ compounds. *Chemistry of Materials*. 2016;28(21):7807–7815. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b03062.
4. Han J, Pan F, Molokeev MS, Dai J, Peng M, Zhou W, et al. Redefinition of crystal structure and Bi^{3+} yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in $\text{La}_3\text{BWO}_9 : \text{Bi}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(16):13660–13668. DOI: 10.1021/acsami.8b00808.
5. Dong Q, Xiong P, Yang J, Fu Y, Chen W, Yang F, et al. Bismuth activated blue phosphor with high absorption efficiency for white LEDs. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;885:160960. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160960.
6. Cao R, Fu T, Xu H, Luo W, Peng D, Chen Z, et al. Synthesis and luminescence enhancement of $\text{CaTiO}_3 : \text{Bi}^{3+}$ yellow phosphor by codoping $\text{Al}^{3+}/\text{B}^{3+}$ ions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;674:51–55. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.252.
7. Liu D, Yun X, Dang P, Lian H, Shang M, Li G, et al. Yellow/orange-emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7 : \text{Bi}^{3+}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{B} = \text{Ba}, \text{Sr}$) phosphors: optical temperature sensing and white light-emitting diode applications. *Chemistry of Materials*. 2020;32(7):3065–3077. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c00054.
8. Xiong P, Li Y, Peng M. Recent advances in super broad infrared luminescence bismuth-doped crystals. *iScience*. 2020;23(10):101578. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101578.
9. Chen Q, Jing W, Yeung YY, Yin M, Duan CK. Mechanisms of bismuth-activated near-infrared photoluminescence – a first-principles study on the MXCl_3 series. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23(32):17420–17429. DOI: 10.1039/d1cp01632f.
10. Wei Y, Yang H, Gao Z, Xing G, Molokeev MS, Li G. Bismuth activated full spectral double perovskite luminescence materials by excitation and valence control for future intelligent LEDs lighting. *Chemical Communications*. 2020;56(64):9170–9173. DOI: 10.1039/D0CC03975F.
11. Li Y, Shao Y, Zhang W, Ye S, Zhou J, Chen M. Bismuth-activated, narrow-band, cyan garnet phosphor $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Bi}^{3+}$ for near-ultraviolet-pumped white LED application. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;104(12):6299–6308. DOI: 10.1111/jace.18015.
12. Romanov AN, Haula EV, Boldyrev KN, Shashkin DP, Korchak VN. Broadband near-IR photoluminescence of bismuth-doped pollucite-related phase $\text{CsGaGe}_2\text{O}_6$. *Journal of Luminescence*. 2019;216:116741. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116741.
13. Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, Murayama Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(8):2670. DOI: 10.1149/1.1837067.
14. Eeckhout K, Poelman D, Smet PF. Persistent luminescence in non- Eu^{2+} -doped compounds: a review. *Materials*. 2013;6(7):2789–2818. DOI: 10.3390/ma6072789.
15. Ye X, Zhuang W, Wang J, Yuan W, Qiao Z. Thermodynamic description of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system and comparison with similar systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2007;28(4):362–368. DOI: 10.1007/s11669-007-9086-x.

Получена 15.07.2022 / исправлена 01.08.2022 / принята 01.08.2022.
Received 15.07.2022 / revised 01.08.2022 / accepted 01.08.2022.