

## ОСОБЕННОСТИ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ И МАРГАНЦА

Г. П. ШЕВЧЕНКО<sup>1)</sup>, Н. В. ВАРАПАЙ<sup>2)</sup>, В. А. ЖУРАВКОВ<sup>1)</sup>, Е. А. АБРАМОВИЧ<sup>1)</sup>,  
Е. А. КОВЕЛЬ<sup>1)</sup>, Ю. В. БОКШИЦ<sup>1)</sup>

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

<sup>2)</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Беларусь

Использовали коллоидно-химический синтез люминофоров на основе активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  алюмината стронция ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ) в сравнении с твердофазным синтезом для исследования влияния условий осаждения (рН, соотношение исходных реагентов, тип осадителя и температуры) на фазовый состав конечного продукта и его спектрально-люминесцентные свойства. Показана перспективность способа управления спектральными свойствами образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  за счет варьирования условий их синтеза.

**Ключевые слова:** алюминаты стронция; коллоидно-химический синтез; твердофазный синтез; люминесценция.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.04.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210538).

### Образец цитирования:

Шевченко ГП, Варапай НВ, Журавков ВА, Абрамович ЕА, Ковель ЕА, Бокшиц ЮВ. Особенности коллоидно-химического синтеза люминофоров на основе алюмината стронция, активированного ионами церия и марганца. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2024;1:15–22. EDN: DZQRHH

### For citation:

Shevchenko GP, Varapay NV, Zhuravkov VA, Abramovich EA, Kovel EA, Bokshyts YuV. Features of colloid-chemical synthesis of luminophors based on strontium aluminates activated by cerium and manganese ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2024;1:15–22. Russian. EDN: DZQRHH

### Авторы:

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

**Наталья Владимировна Варапай** – младший научный сотрудник центра нелинейной оптики и активированных материалов.

**Виктор Анатольевич Журавков** – научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Екатерина Александровна Абрамович** – инженер центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием.

**Екатерина Алексеевна Ковель** – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

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

### Authors:

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

*gvidonashevchenko@gmail.com*

**Natalia V. Varapay**, junior researcher at the center for nonlinear optics and activated materials.

*n.varapay@ifanbel.bas-net.by*

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

*zhuravkov@gmail.com*

**Ekaterina A. Abramovich**, engineer at the center for collective use of unique scientific equipment.

*abramovich@bsu.by*

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

*katishthea@gmail.com*

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

*julias106@mail.ru*

## FEATURES OF COLLOID-CHEMICAL SYNTHESIS OF LUMINOPHORS BASED ON STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED BY CERIUM AND MANGANESE IONES

G. P. SHEVCHENKO<sup>a</sup>, N. V. VARAPAY<sup>b</sup>, V. A. ZHURAVKOV<sup>a</sup>, E. A. ABRAMOVICH<sup>a</sup>,  
E. A. KOVEL<sup>a</sup>, Yu. V. BOKSHYTS<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

<sup>b</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,  
68-2 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus

Corresponding author: N. V. Varapay (n.varapay@ifanbel.bas-net.by)

Using colloidal chemical synthesis of luminophors based on strontium aluminates activated by cerium and manganese ions ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ), the influence of precipitation conditions (pH, ratio of initial reagents, type of precipitant and temperature) on the phase composition of the final product and its spectral and luminescent properties in comparison with solid-phase synthesis was studied. The promising method for controlling the spectral properties of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  samples by varying the conditions of their synthesis has been shown.

**Keywords:** strontium aluminates; colloid-chemical synthesis; solid-phase synthesis; luminescence.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.04.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry», state registration No. 20210538).

### Введение

Нанокристаллические системы сложного химического состава, обладающие эффективными люминесцентными и сцинтилляционными свойствами, представляют значительный интерес для различных областей науки и техники. Они применяются в системах освещения, приборостроении, физике высоких энергий, медицине, сфере обеспечения национальной безопасности, сельском хозяйстве и др. [1–3]. Использование люминофоров в качестве люминесцентных трансформаторов излучения в определенную область спектра в зависимости от поставленной задачи является перспективным. Это в значительной степени становится возможным в результате модификации спектра люминофоров за счет введения различных допантов (активаторов), а также использования определенных приемов синтеза. Небольшие изменения в составе, кристалличности и концентрации таких допантов, что в значительной мере устанавливается методом синтеза, могут сильно влиять на люминесценцию.

Для получения поликристаллических порошков сложнооксидных люминофоров в основном применяют твердофазный метод синтеза, который очень затратный энергетически. Альтернативой этому методу является использование коллоидно-химического синтеза, что дает ряд существенных преимуществ перед твердофазным методом: больше возможностей управления составом, структурой, морфологией и, соответственно, рабочими характеристиками конечного продукта за счет варьирования в широких пределах условий синтеза; возможность получения высокоомогенного прекурсора на начальной стадии синтеза, что позволяет в значительной степени снизить температуру термообработки прекурсоров при получении конечных продуктов; возможность обеспечения полного вхождения активаторов в структуру матрицы.

Одним из широко изучаемых неорганических люминесцентных материалов является группа алюминатов щелочноземельных элементов, в частности стронция [4; 5]. В работе [6] описаны свойства люминофоров на основе активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  алюмината стронция ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ), полученных твердофазным синтезом. Их спектры люминесценции имеют два главных эмиссионных центра (374 и 515 нм) при возбуждении ультрафиолетовым светом ( $\lambda_{\text{возб}} = 273$  нм). Наблюдаемое зеленое послесвечение в содопированном алюминате стронция при увеличении содержания ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , предположительно, обусловлено передачей энергии от  $\text{Ce}^{3+}$  к  $\text{Mn}^{2+}$ . Это указывает на то, что люминофоры на основе  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  могут оказаться перспективными в качестве материалов с длительным послесвечением [7].

Настоящая работа посвящена получению люминесцирующих образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  с использованием коллоидно-химических подходов к их синтезу.

Цель работы – исследовать влияние условий осаждения (pH, соотношение исходных реагентов, тип осадителя и температуры) на фазовый состав конечного продукта, его спектрально-люминесцентные свойства в сравнении с твердофазным синтезом. Такие данные в литературе отсутствуют.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходных соединений для коллоидно-химического синтеза образцов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  использовали реактивы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MnCO}_3$  марки «ч. д. а.», а в качестве осадителей – водные растворы аммиака ( $\rho = 0,983 \text{ г/см}^3$ ) и насыщенного при комнатной температуре гидрокарбоната аммония. При твердофазном синтезе применяли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «ч. д. а.» и  $\text{SrCO}_3$  с чистотой  $>99,99\%$  (*Fisher Scientific*, США). Концентрация  $\text{Ce}^{3+}$  во всех образцах составляла 1 ат. % по замещаемому иону  $\text{Sr}^{2+}$ , концентрация  $\text{Mn}^{2+} - 0,1$  ат. % по замещаемому иону  $\text{Al}^{3+}$ . Обратное осаждение проводили следующим образом: водные 1 моль/л растворы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  смешивали в определенных стехиометрических количествах после растворения в них навесок активаторов и по каплям (со скоростью 3 мл/мин) при постоянном интенсивном перемешивании вводили в раствор осадителя до определенного уровня pH. Затем осадки выделяли центрифугированием и высушивали на воздухе при  $85-90^\circ\text{C}$  в течение суток. Полученные ксерогели прекурсоров тщательно растирали в агатовой ступке, прогревали на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, после чего их разделяли на две части и прогревали соответственно при  $1200$  и  $1500^\circ\text{C}$  2 ч на воздухе. Такой же термообработке подвергали твердофазный прекурсор, полученный смешиванием исходных реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении  $\text{SrCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ , и рассчитанного количества активаторов, после его тщательного растирания в агатовой ступке.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Морфологию и размеры частиц порошков изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Спектры люминесценции (СЛ) образцов регистрировали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (*Horiba Scientific*, США), в котором в качестве детектора в видимой области спектра использовали пельтье-охлаждаемую кремниевую ПЗС-матрицу Sincerity (*Horiba Scientific*), и исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации. Термический анализ исходных прекурсоров проводили на дериватографе STA449C Jupiter F (*Netsch*, Германия) на воздухе при температурах  $20-1200^\circ\text{C}$  и скорости нагрева  $10^\circ\text{C/мин}$ . Диаграммы цветности получили исходя из СЛ исследуемых образцов при помощи программного обеспечения OriginPro (*OriginLab Corporation*, США).

В таблице приведено обозначение исследуемых образцов в зависимости от их состава и условий синтеза.

Обозначение исследуемых образцов в зависимости от их состава и условий синтеза

| Номер образца | Условия осаждения (осадитель, pH)                       | Мольное соотношение реагентов (по оксидам)   | Фазовый состав                                               |                                                              |
|---------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|               |                                                         |                                              | Прогрев при $900^\circ\text{C} + 1200^\circ\text{C}$         | Прогрев при $900^\circ\text{C} + 1500^\circ\text{C}$         |
| 1             | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,<br>pH 8,5–9,0               | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |
| 2             | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<br>pH 9,5–10,0 | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} + \text{SrAl}_4\text{O}_7$    | $\text{SrAl}_4\text{O}_7 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$    |
| 3             | $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,<br>pH 9,5–10,0 | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                                    |
| 4             | Твердофазный синтез                                     | $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ | $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |

## Результаты и их обсуждение

Для идентификации процессов, протекающих при осаждении и термообработке прекурсоров, проводили термический анализ (рис. 1). Анализ термогравиметрических (ТГ) кривых показал, что для аммиачных и карбонатных прекурсоров основная потеря массы происходит до температуры  $\sim 600^\circ\text{C}$  и составляет приблизительно 48 и 37 % соответственно (см. рис. 1). В случае с карбонатным прекурсором при дальнейшем увеличении температуры до  $1200^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение массы ( $\sim 5\%$ ) в области температур  $600-900^\circ\text{C}$ , которое отсутствует в случае с аммиачным прекурсором. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) аммиачного прекурсора в интервале температур  $80-270^\circ\text{C}$  присутствуют эндопики, которые можно объяснить удалением аммиака, сорбированной и химически связанной воды. Потеря массы при этом составляет  $\sim 25\%$ . Для карбонатного прекурсора наблюдаются эндопики при  $95$  и  $193^\circ\text{C}$ , связанные с удалением аммиака, сорбированной воды и  $\text{CO}_2$ , потеря массы составляет  $\sim 10\%$ . Экзоэффекты в области  $280-340^\circ\text{C}$  на кривых ДСК указывают на

разложение нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), не удаленного в процессе выделения прекурсоров. Наличие на кривых ДСК эндоэффекта при 593 °С для аммиачного прекурсора и при 584 °С для карбонатного прекурсора можно связать соответственно с разложением совместно осажденных гидроксидов и с разложением только гидроксида алюминия, полученного в результате гидролиза его карбоната (гидрокарбоната), так как образующийся карбонат стронция разлагается при более высокой температуре (~1000 °С) [8].

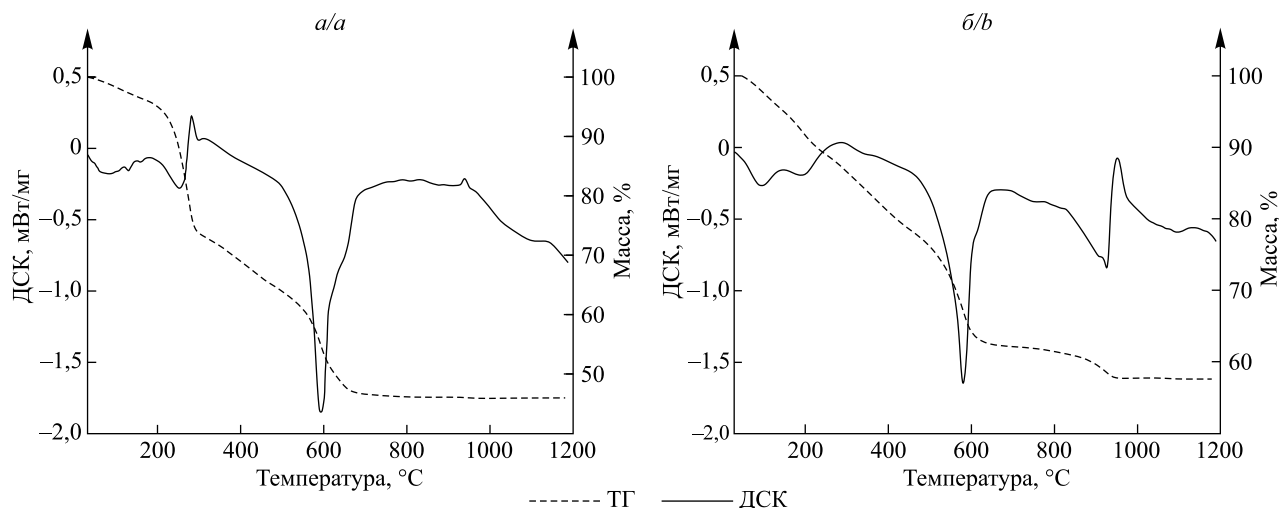


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК для аммиачного (а, образец 3) и карбонатного (б, образец 1) прекурсоров  
Fig. 1. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry curves for ammonia (a, sample 3) and carbonate (b, sample 1) precursors

Для карбонатного прекурсора в отличие от аммиачного на кривой ДСК присутствует эндопик при 927 °С, сопровождаемый потерей массы ~5 %, который связан с разложением  $\text{SrCO}_3$  (см. выше), а также два экзопика (при 953 и 1125 °С). Близкие к ним экзопики (при 940 и 1140 °С) наблюдаются и на кривой ДСК для аммиачного прекурсора. Указанные экзоэффекты свидетельствуют о начале процессов фазообразования алюминатов стронция, что подтверждается наличием на рентгенограммах образцов, прогретых при 900 °С в течение 2 ч, рефлексов, соответствующих фазе  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (PDF#09004400) (рис. 2). Как следует из рис. 2, в твердофазном прекурсор, прогретом при 900 °С, не наблюдается образования фазы алюминатов стронция.

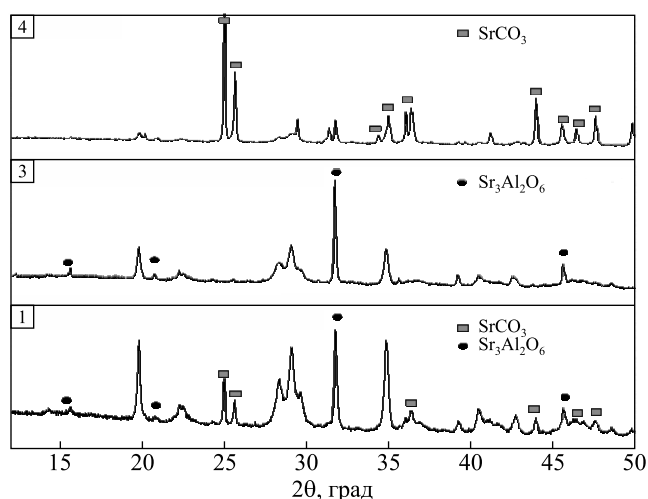


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 1, 3, 4, прогретых при 900 °С в течение 2 ч  
Fig. 2. XRD patterns of samples 1, 3, 4 heated at 900 °C for 2 h

В соответствии с результатами термического анализа образцы прекурсоров, прогретых при 900 °С, дополнительно нагревали при температуре 1200 и 1500 °С в течение 2 ч. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3, образец 2), установлено, что из аммиачного прекурсора, полученного при использовании исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ , при прогреве 1200 и 1500 °С

образуется в основном фаза  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (PDF#801195) с примесью  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  ( $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (PDF#721252), т. е. в соединениях наблюдается избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из-за частичного растворения  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  в процессе осаждения.

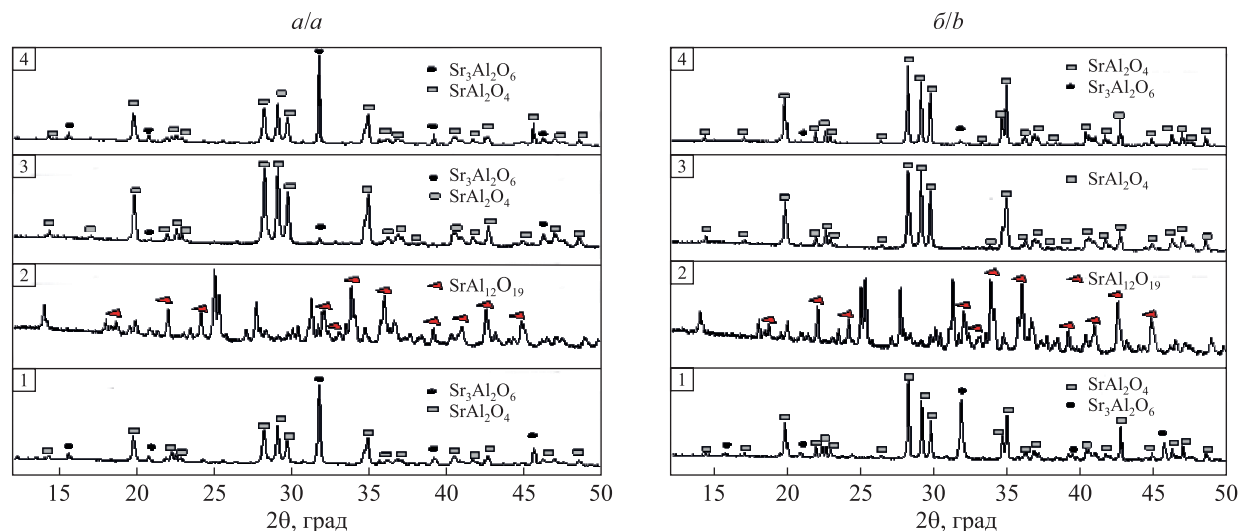


Рис. 3. Рентгенограммы образцов 1, 2, 3, 4, прогретых при 1200 °C (а) и 1500 °C (б)

Fig. 3. XRD patterns of samples 1, 2, 3, 4 heated at 1200 °C (a) and 1500 °C (b)

В дальнейшем процесс осаждения проводили при температуре 0 °C (ледяная баня), при которой растворимость  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  значительно уменьшается: при 25 °C растворимость составила 2,25 г на 100 г растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ), а при 0 °C – 0,41 г [9]. Однако только при использовании для синтеза аммиачного прекурсора исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$  при прогреве 1200 °C формируется в основном фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (PDF#740794 (моноклинная)) с примесью  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (PDF#090044), а при прогреве 1500 °C (рис. 3, образец 3) – беспримесная фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Установлено, что при осаждении аммиаком независимо от соотношения исходных реагентов оптимальным уровнем pH является интервал 9,5–10,0, при pH 8,0–8,5  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  не осаждается полностью [10].

При использовании в качестве осадителя бикарбоната аммония ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) и исходных реагентов в мольном соотношении по оксидам  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  прекурсор преимущественно состоит из смеси  $\text{SrCO}_3$  (произведение растворимости составило  $1,1 \cdot 10^{-10}$ ) и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (произведение растворимости составило  $1 \cdot 10^{-32}$ ) [9]. В процессе его прогрева при 1200 и 1500 °C формируются две фазы:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  (моноклинная) и  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (кубическая) (рис. 3, образец 1).

На рис. 4 представлены СЭМ-снимки исследуемых образцов, полученных при температурной обработке 1500 °C. На фотографиях видно, что все образцы состоят из крупных агломератов произвольной формы, размеры которых лежат в пределах от нескольких микрон до 40 мкм, однако наблюдается тенденция увеличения размеров при твердофазном синтезе.

На рис. 5 представлены СЛ синтезированных образцов алюминатов стронция, активированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , в зависимости от температуры прогрева. Анализ СЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм) показал, что их характер существенно зависит от метода синтеза, типа прекурсора и температуры. Так, в СЛ образца 3, полученного из аммиачного прекурсора, прогретого при 1200 и 1500 °C, присутствуют две полосы излучения с максимумами при 336 (393) нм и 518 нм соответственно, первая из которых относится к переходам ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из метастабильного состояния с электронной конфигурацией  $4f^05d^1$  в состояния  ${}^2F_{7/2}$  и  ${}^2F_{5/2}$  основного терма, а вторая соответствует люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с переходом  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  [6].

Отметим, что после прогрева при 1500 °C интенсивность указанных полос значительно возрастает (приблизительно в 3,5 раза). Наблюдаемый сдвиг максимума излучения, характерного для иона  $\text{Ce}^{3+}$ , с 336 до 393 нм при нагреве образца при 1500 °C можно связать с изменением кристаллографического окружения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  вследствие изменения кристалличности матрицы. При использовании карбонатного прекурсора СЛ образцов, прогретых при 1200 и 1500 °C, существенно отличаются от СЛ образцов, полученных из аммиачного прекурсора. Карбонатные образцы характеризуются, во-первых, более низкой интенсивностью люминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  независимо от температуры прогрева, во-вторых, отсутствием полосы излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (518 нм), т. е.  $\text{Mn}^{2+}$  не вошел в решетку матрицы-хозяина, предположительно, из-за его окисления до  $\text{Mn}^{4+}$ .

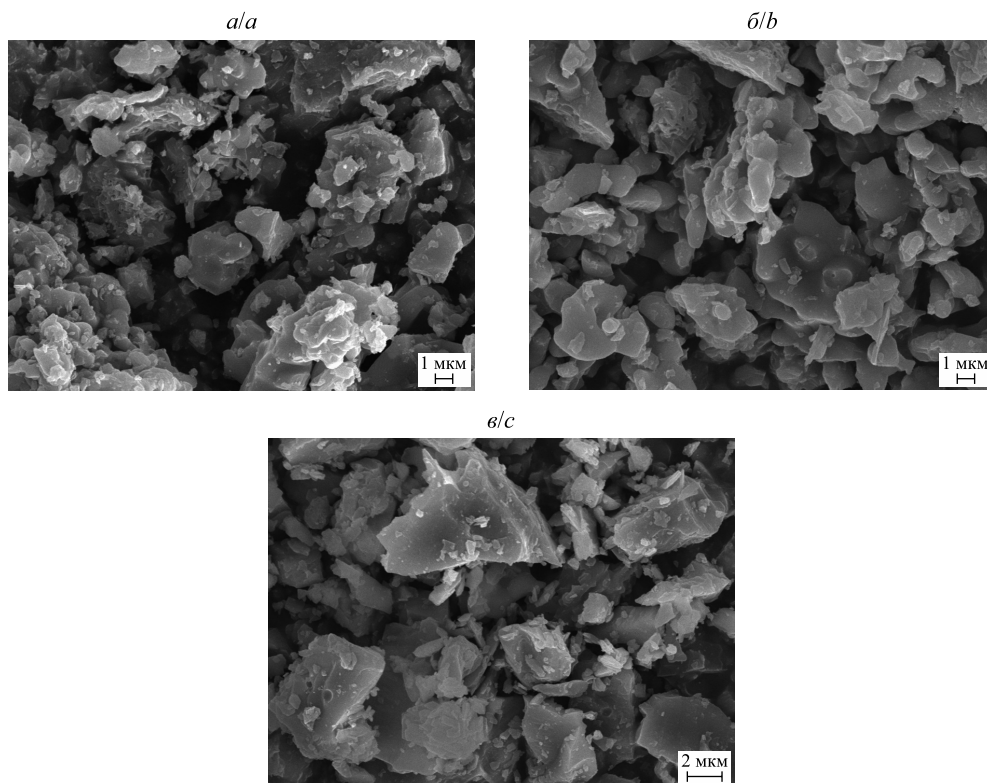


Рис. 4. СЭМ-снимки образцов, полученных осаждением аммиаком (а), осаждением бикарбонатом аммония (б), твердофазным синтезом (в) и прогретых при 1500 °С в течение 2 ч

Fig. 4. SEM-image for samples obtained by precipitation with ammonia (a), precipitation with ammonium bicarbonate (b), solid-phase synthesis (c) and heated at 1500 °C for 2 h

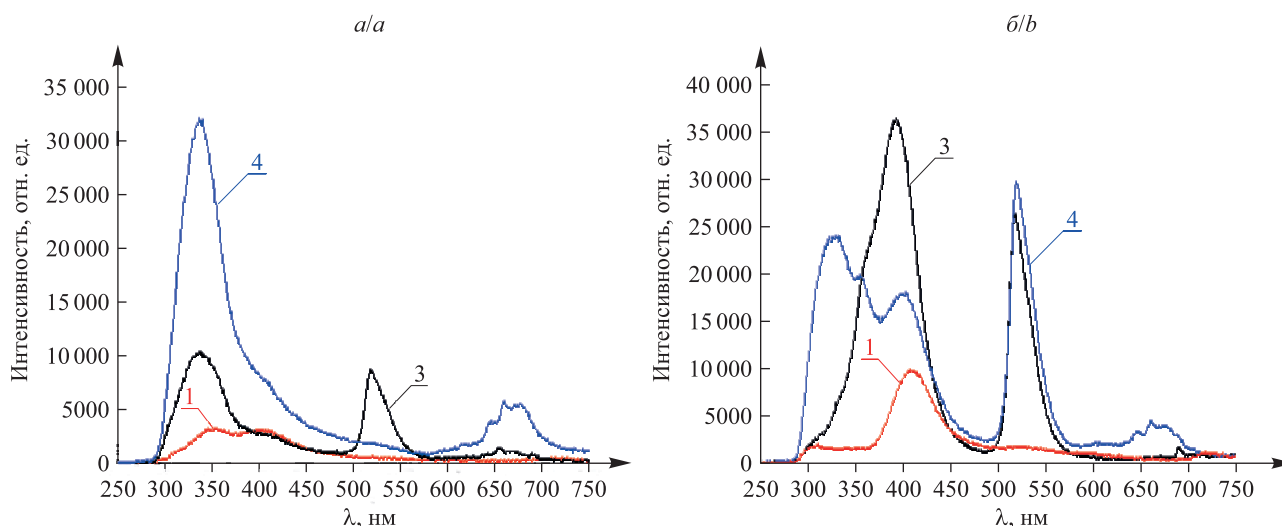


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов 1, 3, 4, прогретых при 1200 °С (а) и 1500 °С (б),  $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм

Fig. 5. Luminescence spectra of samples 1, 3, 4 heated at 1200 °C (a) and 1500 °C (b),  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm

Спектр люминесценции твердофазного образца существенно зависит от температуры и заметно отличается от СЛ образцов, полученных осаждением. Так, при прогреве 1200 °С в его СЛ наблюдаются узкая интенсивная полоса излучения с  $\lambda_{\text{макс}} = 336$  нм, характерная для ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , и малоинтенсивная полоса с двухпиковой структурой с максимумами при 656 и 669 нм, соответствующими переходам  ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  и  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  ионов  $\text{Mn}^{4+}$  [11]. Полоса излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с  $\lambda_{\text{макс}} = 518$  нм при этом отсутствует, так же как и в случае с бикарбонатным образцом. При прогреве 1500 °С спектр люминесценции характеризуется широкой полосой излучения ионов  $\text{Ce}^{3+}$  с тремя максимумами (328; 355; 398 нм), появлением полосы

излучения ионов  $\text{Mn}^{2+}$  с максимумом 517 нм и сохранением малоинтенсивной двухпиковой полосы излучения ионов  $\text{Mn}^{4+}$  (рис. 5, образец 4). Указанные изменения в СЛ твердофазного образца в зависимости от температуры прогрева обусловлены, по-видимому, изменением его фазового состава: при 1200 °С превалирует фаза  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , а при 1500 °С – фаза  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .

Обращает на себя внимание тот факт, что в СЛ образца, полученного из аммиачного прекурсора, независимо от температуры прогрева (1200 и 1500 °С) наряду с полосой излучения иона  $\text{Ce}^{3+}$  присутствует полоса излучения, характерная для иона  $\text{Mn}^{2+}$  (518 нм), и отсутствует полоса излучения для  $\text{Mn}^{4+}$ . Это указывает на полное вхождение ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в решетку матрицы при соосаждении гидроксидов, что препятствует их окислению при прогреве в воздушной атмосфере. Для образца, полученного твердофазным синтезом, полоса излучения для  $\text{Mn}^{2+}$  отсутствует при 1200 °С и появляется только при 1500 °С, причем в СЛ твердофазного образца сохраняется полоса излучения, характерная для  $\text{Mn}^{4+}$  (668 нм) [11]. Как следует из литературы [6], при твердофазном синтезе, чтобы избежать окисления  $\text{Mn}^{2+}$ , используется прогрев образцов в инертной атмосфере с добавлением водорода. В случае с коллоидно-химическим синтезом, как показано в настоящей работе, при применении аммиака в качестве осадителя прогрев образцов в воздушной атмосфере не приводит к окислению ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , что важно для практики.

Как показали рассчитанные диаграммы цветности (рис. 6), наблюдаемые различия в СЛ исследуемых образцов влияют на их цветовую гамму излучения, что подтверждает перспективность способа управления спектральными свойствами люминофоров за счет варьирования условий их синтеза.

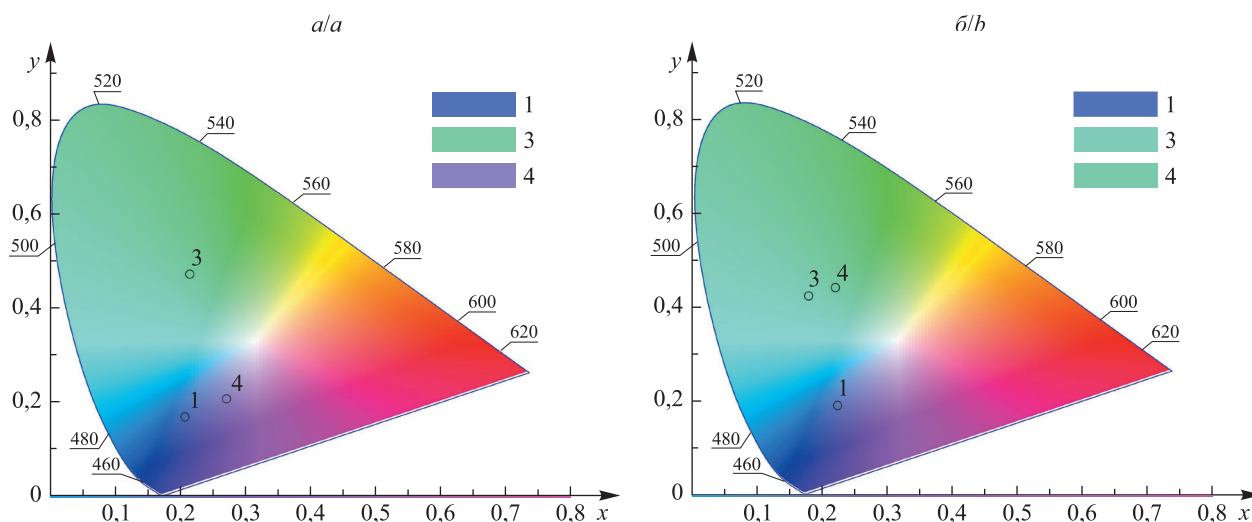


Рис. 6. Диаграмма цветности (цветовое пространство CIE-1931) образцов 1, 3, 4, прогретых при 1200 °С (а) и 1500 °С (б)

Fig. 6. Chromaticity diagram (CIE-1931 colour space) for samples 1, 3, 4 heated at 1200 °C (a) and 1500 °C (b)

### Закключение

Таким образом, установлено, что для получения беспримесной матрицы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  из прекурсора, имеющего в своем составе совместно осажденные гидроксиды стронция и алюминия (осадитель  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), необходимы двукратный избыток солей стронция (по отношению к стехиометрии  $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ), температура осаждения 0 °С и pH осаждения 9,5–10,0. Полученные по указанной выше методике образцы  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ , активированные ионами  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , при прогреве в воздушной атмосфере характеризуются зеленой люминесценцией из-за отсутствия окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в результате их полного вхождения в решетку матрицы уже на стадии соосаждения. Отметим также более низкую температуру зеленого свечения для таких образцов (1200 °С) по сравнению с твердофазными образцами (1500 °С), что имеет важное практическое значение.

### Библиографические ссылки

1. Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*. 2016; 45(8):2090–2136. DOI: 10.1039/C5CS00582E.
2. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*. 2019;205:581–620. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.

3. Нурмухаметов РН, Волкова ЛВ, Кунавин НИ, Клименко ВГ. Применение люминесцентных материалов для дорожных знаков и разметок. *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2007;1(2):199–203. DOI: 10.17816/2074-0530-69718.
4. 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):2670–2678. DOI: 10.1149/1.1837067.
5. Botterman J, Smet PF. Persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$  in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Optics Express*. 2015;23(15):A868–A881. DOI: 10.1364/OE.23.00A868.
6. Xu X, Wang Y, Yu X, Li Y, Gong Y. Investigation of Ce – Mn energy transfer in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(1):160–163. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04061.x.
7. Shevchenko GP, Varapay NV, Frolova OP, Vashchenko SV. Synthesis of phosphors based on strontium aluminates codoped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Book of abstracts of 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings – 2021»; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus = Тезисы докладов 9-й Международной конференции по химии и химическому образованию; 13–14 апреля 2021 г.; Минск, Беларусь*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 38.
8. Лидин РА, Молочко ВА, Андреева ЛЛ. *Химические свойства неорганических веществ*. 2-е издание. Москва: Химия; 1997. 480 с.
9. Лурье ЮЮ. *Справочник по аналитической химии*. 5-е издание. Москва: Химия; 1979. 480 с.
10. Пролесковский ЮА, Свириденко ВГ, Зыкова ЕЛ. Природные рассолы: аналитические возможности выделения химических элементов. *Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины*. 2007;6(45):40–46.
11. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Mn}^{4+}$  enhanced by coupling with the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase in the  $3\text{SrO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.

## References

1. Li Y, Gecevicius M, Qiu J. Long persistent phosphors – from fundamentals to applications. *Chemical Society Reviews*. 2016;45(8):2090–2136. DOI: 10.1039/C5CS00582E.
2. Xu J, Tanabe S. Persistent luminescence instead of phosphorescence: history, mechanism, and perspective. *Journal of Luminescence*. 2019;205:581–620. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.047.
3. Nurmuhametov RN, Volkova LV, Kunavin NI, Klimenko VG. Application of luminescent materials for road signs and road markings. *Izvestiya MGTY «MAMI»*. 2007;1(2):199–203. Russian. DOI: 10.17816/2074-0530-69718.
4. 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):2670–2678. DOI: 10.1149/1.1837067.
5. Botterman J, Smet PF. Persistent phosphor  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$  in outdoor conditions: saved by the trap distribution. *Optics Express*. 2015;23(15):A868–A881. DOI: 10.1364/OE.23.00A868.
6. Xu X, Wang Y, Yu X, Li Y, Gong Y. Investigation of Ce – Mn energy transfer in  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 2011;94(1):160–163. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04061.x.
7. Shevchenko GP, Varapay NV, Frolova OP, Vashchenko SV. Synthesis of phosphors based on strontium aluminates codoped with  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions. In: Vorobyova TN, Vasilevskaya EI, editors. *Book of abstracts of 9<sup>th</sup> International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings – 2021»; 2021 April 13–14; Minsk, Belarus*. Minsk: Belarusian State University; 2021. p. 38.
8. Lidin RA, Molochko VA, Andreeva LL. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv* [Chemical properties of inorganic substances]. 2<sup>nd</sup> edition. Moscow: Khimiya; 1997. 480 p. Russian.
9. Lur'e YuYu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of analytical chemistry]. 5<sup>th</sup> edition. Moscow: Khimiya; 1979. 480 p. Russian.
10. Proleskovskii YuA, Sviridenko VG, Zykova EL. [Natural brines: analytical capabilities for isolating chemical elements]. *Izvestiya GOMEL'skogo gosudarstvennogo universiteta imeni F. Skoriny*. 2007;6(45):40–46. Russian.
11. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Mn}^{4+}$  enhanced by coupling with the  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  phase in the  $3\text{SrO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.

Получена 10.11.2023 / исправлена 07.12.2023 / принята 07.12.2023.  
Received 10.11.2023 / revised 07.12.2023 / accepted 07.12.2023.