

УДК 546.05 + 535.14

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ВИСМУТА И МАРГАНЦА

Г. П. ШЕВЧЕНКО¹⁾, Н. В. ВАРАПАЙ²⁾, В. А. ЖУРАВКОВ¹⁾, Ю. В. БОКШИЦ¹⁾

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

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

Аннотация. С помощью твердофазного метода синтеза получены люминофоры $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$. Исследовано влияние температуры и времени прогрева на фазовый состав конечного продукта и его спектрально-люминесцентные свойства. Показана перспективность способа управления цветовыми характеристиками образцов алюминатов стронция, активированных ионами висмута и марганца, за счет варьирования условий их получения.

Ключевые слова: алюминаты стронция; твердофазный синтез; люминесценция; висмут; марганец.

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, Бокшиц ЮВ. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства алюминатов стронция, активированных ионами висмута и марганца. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2025;2:21–26.
EDN: JTBYMK

For citation:

Shevchenko GP, Varapay NV, Zhuravkov VA, Bokshyts YuV. Synthesis and spectral-luminescent properties of strontium aluminates activated by bismuth and manganese ions. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2025;2:21–26. Russian. EDN: JTBYMK

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.

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

Yuliya V. Bokshyts, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of nanochemistry.
julias106@mail.ru



SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF STRONTIUM ALUMINATES ACTIVATED BY BISMUTH AND MANGANESE IONS

G. P. SHEVCHENKO^a, N. V. VARAPAY^b, V. A. ZHURAVKOV^a, Yu. V. BOKSHYTS^a

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

^bB. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nizaliezhnasci Avenue, Minsk 220072, Belarus

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

Abstract. Using solid-phase synthesis, $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ luminophores were obtained. The effect of temperature and heating time on the phase composition of the final product and its spectral-luminescent properties were studied. The prospects of the method for controlling the colour characteristics of strontium aluminate samples activated by bismuth and manganese ions by varying the conditions of their synthesis was demonstrated.

Keywords: strontium aluminates; solid-phase synthesis; luminescence; bismuth; manganese.

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

К настоящему времени накоплен значительный объем экспериментальных данных об оптических свойствах материалов, активированных ионами Bi^{3+} [1–9]. В публикациях основное внимание удалено изучению люминесцентных свойств неорганических соединений, в частности сложнооксидных систем, в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Ранее нами были исследованы спектральнолюминесцентные свойства алюминатов стронция разного состава, активированных ионами Bi^{3+} [10]. Была установлена возможность управления спектром люминесценции, ее интенсивностью и, следовательно, цветовыми характеристиками образцов за счет изменения фазового состава матрицы. Так, при $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$ спектр люминесценции образцов $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 : \text{Bi}$ характеризуется одной узкой полосой с $\lambda_{\text{макс}} = 400 \text{ нм}$ (цвет люминесценции сине-фиолетовый), а спектр $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Bi}$ – тремя полосами с $\lambda_{\text{макс}} = 390 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{макс}} = 545 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{макс}} = 754 \text{ нм}$ разной интенсивности (цвет люминесценции лазурно-белый, он может быть интерпретирован как приближающийся к квазибелому). Также появились статьи о люминесценции Bi -содержащих материалов, соактивированных с другими ионами. Согласно литературным данным Bi^{3+} может функционировать как эффективный сенсибилизатор для ионов Eu^{3+} , Mn^{4+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} [11–14]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств образцов алюминатов стронция, полученных при использовании системы состава $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и активированных ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} .

Материалы и методы исследования

Образцы алюминатов стронция получали методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 и SrCO_3 марки «ч. д. а.», в качестве активаторов люминесценции – Bi_2O_3 марки «х. ч.» и MnCO_3 марки «ч. д. а.». Концентрация ионов Bi^{3+} во всех образцах составляла 1,0 ат. % по замещаемому иону Sr^{2+} , концентрация ионов Mn^{2+} – 0,1 ат. % по замещаемому иону Al^{3+} . Для гомогенного распределения исходных реагентов их смеси в соответствии с соотношением SrCO_3 (SrO) : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и указанным количеством активаторов тщательно перетирали на протяжении 20 мин в агатовой ступке, помещали в корундовые тигли и подвергали термообработке при температуре 900 °C в течение 2 ч на воздухе. Полученные порошки разделяли на части и прогревали при 1200; 1400 и 1500 °C 2 ч на воздухе в лабораторной печи LHT 08/18 (Nabertherm, Германия), после чего опять тщательно растирали в агатовой ступке. Образцы, прогретые при 1200 °C в течение 2 ч, дополнительно прогревали при 1200 °C 2 и 4 ч.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (АО «Инновационный центр “Буревестник”», Россия) с использованием CuK_{α} -излучения и CoK_{α} -излучения. 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 Syncerity (Horiba Scientific), и исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Диаграммы цветности получили исходя из спектров люминесценции исследуемых образцов с помощью программного обеспечения OriginPro (OriginLab Corporation, США).

Результаты и их обсуждение

По данным рентгенофазового анализа (см. таблицу, рис. 1) независимо от температуры и продолжительности прогрева все образцы, активированные ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} , представляют собой в основном двухфазную систему, которая состоит из кубической фазы $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и моноклинной фазы SrAl_2O_4 с незначительной примесью фазы SrAl_4O_7 , причем последняя фаза отсутствует при прогреве 1200 °C в течение 6 ч и при прогреве 1500 °C в течение 2 ч. Соотношение двух указанных фаз в процессе термообработки изменяется. Так, с повышением температуры в пределах 1200–1500 °C (время прогрева 2 ч) доля моноклинной фазы SrAl_2O_4 в образцах увеличивается (см. рис. 1). Тот же результат наблюдается и с ростом времени прогрева образцов в диапазоне 2–6 ч (температура прогрева 1200 °C) (см. рис. 1).

Данные рентгенофазового анализа синтезированных образцов, прогретых при разных условиях

X-ray phase analysis data of synthesised samples heated under different conditions

Номер образца	Состав образца	Температура прогрева, °C	Время прогрева, ч	Фазовый состав
1	$\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$, 1,0 ат. % Bi^{3+} , 0,1 ат. % Mn^{2+}	1200	2	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
2		1200	4	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
3		1200	6	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
4		1400	2	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$
5		1500	2	$\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

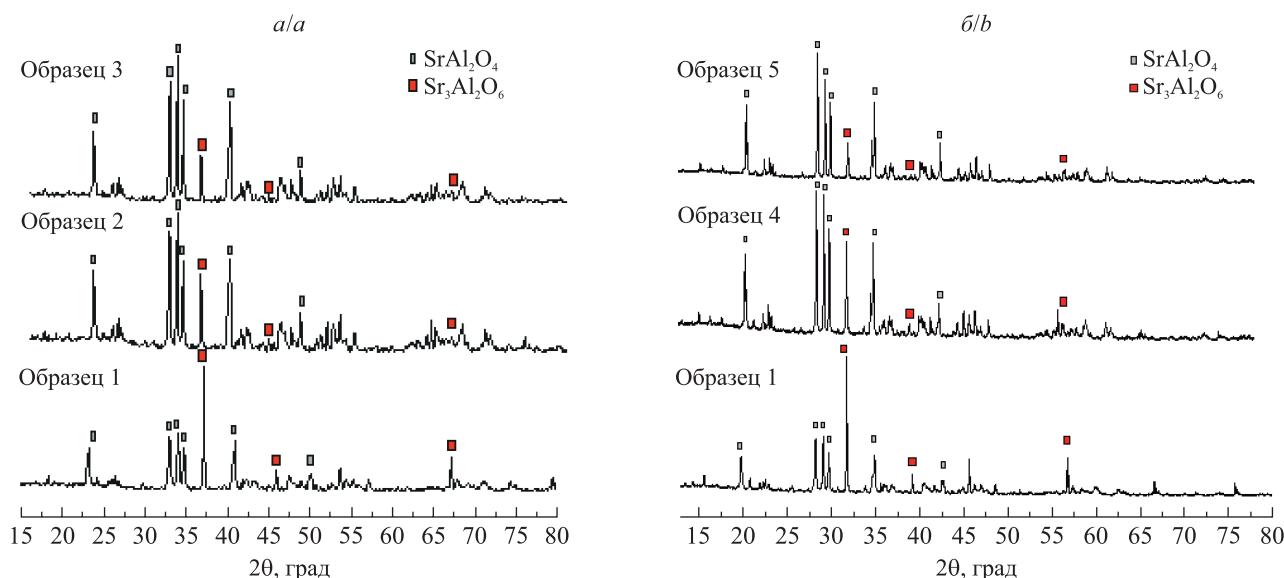


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1, 2, 3, полученные с использованием CoK_{α} -излучения (a), и образцов 1, 4, 5, полученные с использованием CuK_{α} -излучения (б)

Fig. 1. XRD patterns of samples 1, 2, 3 obtained using CoK_{α} -radiation (a) and samples 1, 4, 5 obtained using CuK_{α} -radiation (b)

СЭМ-снимки исследуемых образцов, полученных при температурной обработке 1200 °C (время прогрева 2 и 6 ч) и 1500 °C (время прогрева 2 ч), представлены на рис. 2. На фотографиях видно, что все образцы состоят из крупных агломератов произвольной формы, размеры которых лежат в пределах от нескольких микрометров до 20 мкм, однако наблюдается тенденция увеличения размеров при более длительной и высокотемпературной обработке.

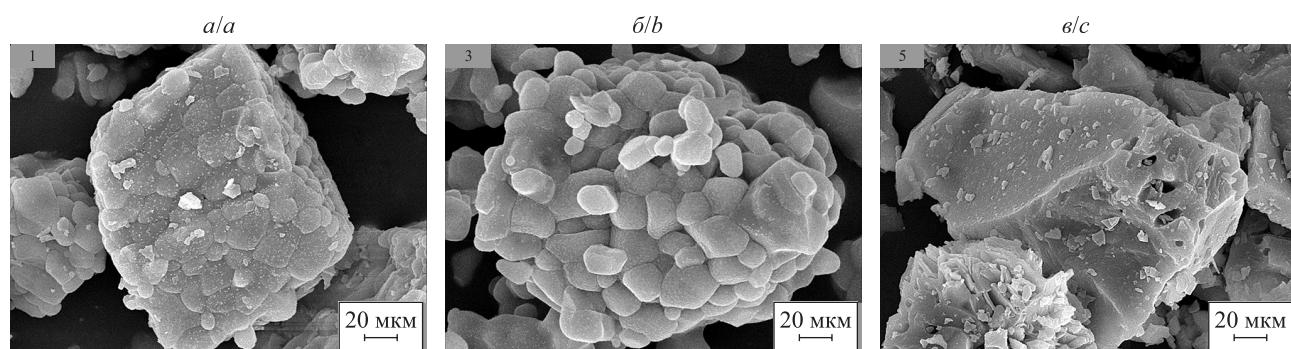


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии образца 1 (a), образца 3 (b), образца 5 (c)
 Fig. 2. Scanning electron microscope images of sample 1 (a), sample 3 (b), sample 5 (c)

На рис. 3 показаны спектры люминесценции исследуемых образцов ($\lambda_{\text{возб}} = 315 \text{ нм}$) в зависимости от условий прогрева. Характер спектров люминесценции образцов алюминатов стронция, активированных ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} и прогретых при 1200 °C в течение 2; 4 и 6 ч, идентичен. Данные спектры представляют собой широкополосное излучение в области 375–700 нм, состоящее из двух уширенных полос с максимумами при 407 нм и 536 (558) нм и одной узкой полосы с максимумами при 646; 661 и 678 нм, причем соотношение интенсивностей этих полос изменяется и зависит от длительности прогрева. Так, с увеличением времени прогрева при 1200 °C от 2 до 6 ч интенсивность полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 407 \text{ нм}$ уменьшается приблизительно в 2,0 раза, а интенсивность полосы с максимумами при 646; 661 и 678 нм увеличивается в 2,0–2,5 раза. Интенсивность полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 536$ (558) нм практически не изменяется. При прогреве образцов выше 1200 °C (см. рис. 3, б) их спектры люминесценции значительно изменяются. Так, в спектрах образцов 4 и 5 отсутствует широкая полоса с максимумом в области 500–600 нм ($\lambda_{\text{макс}} = 540 \text{ нм}$), а также наблюдаются существенное уменьшение (практически в 5 раз) интенсивности полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 408 \text{ нм}$ и ее смещение в коротковолновую область с $\lambda_{\text{макс}} = 382 \text{ нм}$. Вместе с тем сохраняется полоса с максимумами при 646; 661 и 678 нм, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры прогрева образцов.

Наблюдаемые различия в спектрах люминесценции исследуемых образцов влияют на цветовую гамму их излучения, что подтверждается соответствующими им диаграммами цветности (рис. 4 и 5). Так, цвет люминесценции образцов, прогретых при 1200 °C, с увеличением времени прогрева от 2 до 6 ч изменяется от синего до почти белого (см. рис. 4). Цвет люминесценции образцов, прогретых в интервале 1200–1500 °C в течение 2 ч, изменяется от синего до красного (см. рис. 5).

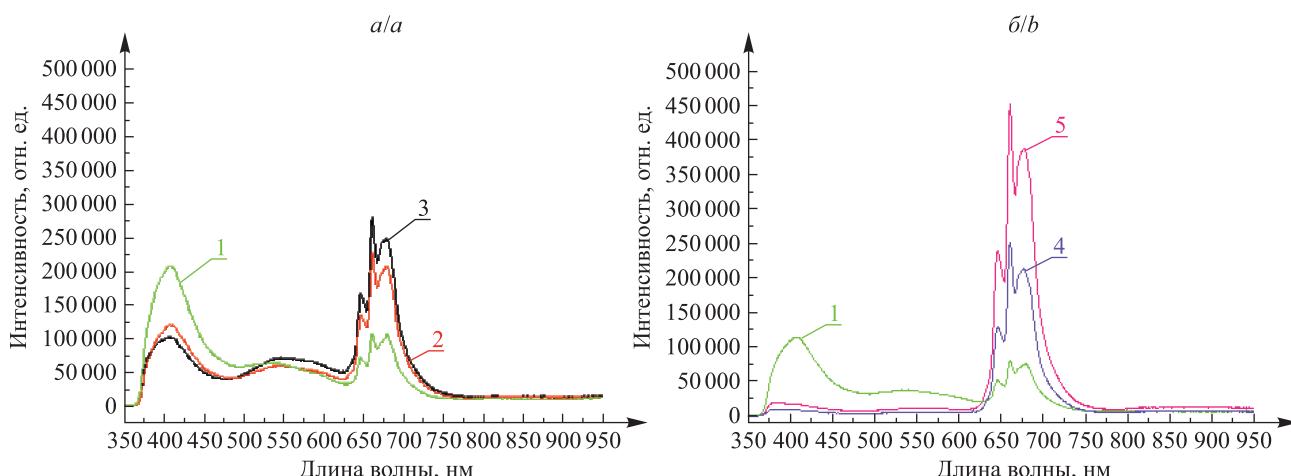


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов 1, 2, 3 (a) и образцов 1, 4, 5 (б), $\lambda_{\text{возб}} = 315 \text{ нм}$
 Fig. 3. Luminescence spectra of samples 1, 2, 3 (a) and samples 1, 4, 5 (b), $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$

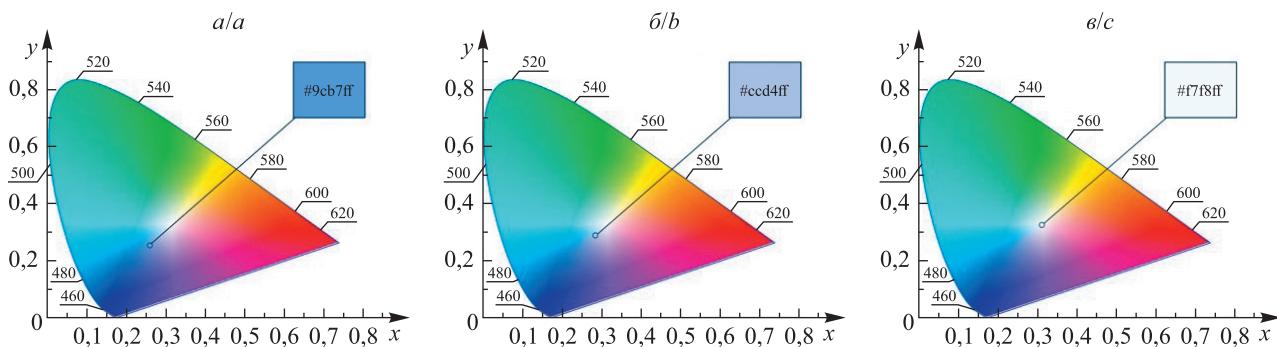


Рис. 4. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE-1931) и цветовые характеристики образца 1 (а), образца 2 (б), образца 3 (с)

Fig. 4. Chromaticity diagrams (CIE-1931 colour space) and colour characteristics of sample 1 (a), sample 2 (b), sample 3 (c)

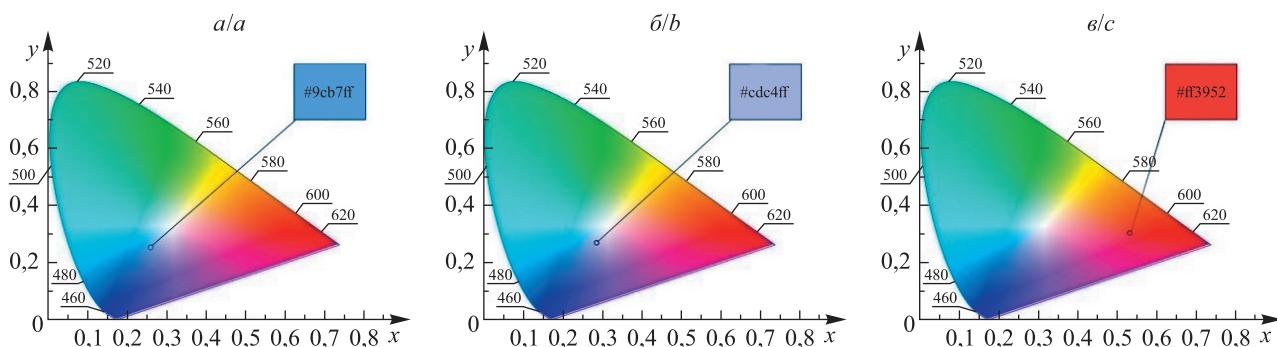


Рис. 5. Диаграммы цветности (цветовое пространство CIE-1931) и цветовые характеристики образца 1 (а), образца 4 (б), образца 5 (с)

Fig. 5. Chromaticity diagrams (CIE-1931 colour space) and colour characteristics of sample 1 (a), sample 4 (b), sample 5 (c)

Несмотря на отмеченные выше различия в спектрах люминесценции образцов в зависимости от условий прогрева, обращает на себя внимание присутствие во всех образцах трех типов излучательных центров (в области 385–450 нм, в области 500–600 нм и в области 625–725 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 315$ нм), характерных для материалов на основе соединений алюминатов стронция, активированных ионами Bi^{3+} [1; 8–10] и Mn^{4+} [15]. Данный факт указывает на то, что активаторами люминесценции в исследуемых образцах являются ионы Bi^{3+} и Mn^{4+} . Когда ионы Bi^{3+} легируются в решетку алюмината стронция (хозяина) разного состава и разной структурной организации, они могут образовывать центры эмиссии различной концентрации, способные излучать в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетовой (400 нм) до зеленой (545 нм) и оранжевой (754 нм) областей) [8]. В нашем случае две наблюдаемые полосы излучения в спектрах люминесценции образцов в ультрафиолетовой (385–450 нм) и зеленой (500–600 нм) областях с учетом диаграммы уровней энергии для ионов Bi^{3+} [1] можно интерпретировать как точки переходов в состоянии, связанные с уровнями $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и $^1\text{P}_1$ возбужденной конфигурации $6s^1 p^1$ (переходы $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_2$ и $^1\text{P}_1$). Что касается излучения в области 625–725 нм с тремя максимумами, то оно связано с люминесценцией ионов Mn^{4+} , которые образуются при отжиге на воздухе в результате окисления ионов Mn^{2+} и соответствуют переходам $^2\text{T}_1 \rightarrow ^4\text{A}_2$ и $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ [15; 16].

Заключение

Установлено, что синтезированные люминофоры состава $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$, активированные ионами Bi^{3+} и Mn^{4+} , в зависимости от температуры и длительности их прогрева могут излучать как белый, так и красный свет. Проблема однозначного определения причин наблюдаемой зависимости люминесцентных свойств требует дальнейшего исследования и является актуальной для их будущих оптических применений (например, для получения и развития белых светодиодов).

Библиографические ссылки

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 $\text{XAl}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) 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 Bi³⁺-related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in LuVO₄: Bi³⁺ and ScVO₄: Bi³⁺ 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 Bi³⁺ yellow luminescence with strong near-ultraviolet excitation in La₃BWO₉: Bi³⁺ 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 CaTiO₃: Bi³⁺ yellow phosphor by codoping Al³⁺/B³⁺ 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 ABZn₂Ga₂O₇: Bi³⁺ (A = Ca, Sr; B = Ba, 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;23:101578. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101578.
9. Chen Q, Jing W, Yeung Y-Y, Yin M, Duan C-K. Mechanisms of bismuth-activated near-infrared photoluminescence – a first-principles study on the MXCl₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23:17420–17429. DOI: 10.1039/d1cp01632f.
10. 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. DOI: 10.33581/2520-257X-2022-2-3-9.
11. Lis ON, Belozerova NM, Kichanov SE, Shevchenko GP, Bokshyts YuV, Zhuravkov VA, et al. Crystal structure of strontium alumino-phosphors containing bismuth oxides. *Chemistry of Inorganic Materials*. 2024;3:100045. DOI: 10.1016/j.cinorg.2024.100045.
12. Wang Y, Guo N, Shao B, Yao C, Ouyang R, Miao Y. Adjustable photoluminescence of Bi³⁺ and Eu³⁺ in solid solution constructed by isostructural end components through composition and excitation-driven strategy. *Chemical Engineering Journal*. 2021;421(part 2):127735. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127735.
13. Zhou Z, Zhong Y, Xia M, Zhou N, Lei B, Wang J, et al. Tunable dual emission of Ca₃Al₄ZnO₁₀: Bi³⁺, Mn⁴⁺ via energy transfer for indoor plant growth lighting. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(33):8914–8922. DOI: 10.1039/C8TC02792G.
14. Arfin H, Kaur J, Sheikh T, Chakraborty S, Nag A, Bi³⁺–Er³⁺ and Bi³⁺–Yb³⁺ codoped Cs₂AgInCl₆ double perovskite near-infrared emitters. *Angewandte Chemie International Edition*. 2020;59(28):11307–11311. DOI: 10.1002/anie.202002721.
15. Chen L, Zhang Y, Fayong L, Zhang W, Deng X, Xue S, et al. The red luminescence of Sr₄Al₁₄O₂₅: Mn⁴⁺ enhanced by coupling with the SrAl₂O₄ phase in the 3SrO · 5Al₂O₃ system. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9):1791–1796. DOI: 10.1002/pssa.201329108.
16. Zhang Y, Zeng Z, Li G, Gao P, Li Y, Xia M, et al. Bi³⁺ sensitizer induced efficient deep-red luminescence in Mn⁴⁺-doped 4SrO · 7Al₂O₃ toward the applications of plant growth lamp. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2023;302:123122. DOI: 10.1016/j.saa.2023.123122.

Получена 17.04.2025 / принята 02.07.2025.
Received 17.04.2025 / accepted 02.07.2025.