

УДК 666.227.8,666.11.01

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ФОРМЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

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

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

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

В данной работе предложен оригинальный метод получения образцов стеклокерамики на основе иодидов щелочноземельных элементов, активированных  $\text{Eu}^{2+}$ , исследованы их структурные и спектрально-люминесцентные свойства. Формирование указанных образцов, содержащих как безводные иодиды щелочноземельных элементов, так и кристаллогидраты иодидов щелочноземельных элементов, подтверждается рентгенофазовым анализом при использовании в процессе синтеза от 30 до 60 мас. %  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , от 40 до 50 мас. %  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  и 40 мас. %  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Показана возможность регулирования результирующего цвета свечения образцов стеклокерамики (от голубого до лилово-красного) путем варьирования их состава.

**Ключевые слова:** люминесценция;  $\text{Eu}^{2+}$ ; стеклокерамика; иодид бария; иодид стронция; иодид кальция.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17Д-002) и Международного инновационного центра нанотехнологий СНГ (грант № 014-107).

## LUMINESCENT MATERIALS IN THE FORM OF GLASS CERAMIC

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

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

<sup>b</sup>Belarusian State Technological University, 13a Svyardlova Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: T. A. Salamakha (solomakha.tanja@gmail.com)

In this paper an original method for obtaining glass ceramic samples based on iodides of alkaline-earth elements activated by  $\text{Eu}^{2+}$  is proposed, their structural and spectral-luminescent properties are studied. The formation of glass ceramic

### Образец цитирования:

Соломаха ТА, Трусова ЕЕ, Третьяк ЕВ. Люминесцентные материалы в форме стеклокерамики. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:88–94.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-88-94>

### For citation:

Salamakha TA, Trusova EE, Tratsiak YY. Luminescent materials in the form of glass ceramic. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:88–94. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-88-94>

### Авторы:

**Татьяна Александровна Соломаха** – младший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

**Екатерина Евгеньевна Трусова** – кандидат технических наук; научный сотрудник кафедры технологии стекла и керамики факультета химической технологии и техники.

**Евгений Владимирович Третьяк** – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории нанохимии.

### Authors:

**Tatsiana A. Salamakha**, junior researcher of the laboratory of nanochemistry.

[solomakha.tanja@gmail.com](mailto:solomakha.tanja@gmail.com)

<http://orcid.org/0000-0002-8383-9826>

**Ekaterina E. Trusova**, PhD (engineering sciences); researcher of the laboratory of glass and ceramic technology, faculty chemical technology and engineering.

[trusovakaterina@mail.ru](mailto:trusovakaterina@mail.ru)

<http://orcid.org/0000-0001-5622-049X>

**Yauhen V. Tratsiak**, PhD (chemistry); senior researcher of the laboratory of nanochemistry.

[slon.zhenya@gmail.com](mailto:slon.zhenya@gmail.com)

<http://orcid.org/0000-0002-1432-1054>

samples containing both anhydrous iodides of alkaline-earth elements and crystalline hydrates of iodides of alkaline-earth element is confirmed by X-ray diffraction analysis when using in the synthesis process from 30 to 60 wt. %  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , from 40 to 50 wt. %  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  and 40 wt. %  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . The possibility of adjusting the resulting color of glass ceramic samples emission (from blue to purple-red) by varying its composition is shown.

**Keywords:** luminescence;  $\text{Eu}^{2+}$ ; glass ceramic; barium iodide; strontium iodide; calcium iodide.

**Acknowledgements.** Authors gratefully acknowledge the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X17D-002 and International Innovative Nanotechnology Center of the CIS countries (grant No. 014-107).

## Введение

Галогениды металлов являются перспективными люминесцентными материалами, широко применяющимися в различных областях (от светодиодов до сцинтилляционных детекторов) [1–3]. Среди них иодиды щелочноземельных элементов, активированные ионами  $\text{Eu}^{2+}$ , вызывают интерес благодаря относительно низкой стоимости, высокому световыходу (до 120 000 фотонов/МэВ) и оптимальному энергетическому разрешению (до 3 % при 662 кэВ). Однако сильно выраженная структурная анизотропия и высокая гигроскопичность для  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{BaI}_2$  и в меньшей степени для  $\text{SrI}_2$  делают сложным получение этих соединений в виде монокристаллов большого размера. Это приводит к тому, что коммерчески доступным является только  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}$ . Альтернативой монокристаллам может стать стеклокерамика, которая сочетает в себе прозрачность стекла и эффективность кристаллического соединения. Синтез люминофоров в виде стеклокерамики представляется перспективным в силу следующих преимущественных возможностей: 1) стеклянная матрица служит защитой гигроскопичного кристаллического материала от окружающей среды; 2) состав кристаллической фазы изменяется путем варьирования исходного состава стекла; 3) размер кристаллитов управляется с помощью изменения условий кристаллизации. Стоит отметить, что практически любые галогениды щелочноземельных элементов могут быть получены в форме стеклокерамики [4; 5].

В целом все подходы к синтезу стеклокерамики можно разделить на две группы:

- выращивание кристаллической фазы люминофора в стеклянной матрице во время кристаллизации [6];
- смешивание стекла и порошка люминофора с последующей обработкой при высоких температурах [7].

В первом случае возможно формирование побочных фаз (не являющихся люминофорами) в процессе кристаллизации. Это обуславливает тщательный поиск подходящих составов и условий кристаллизации, что зачастую является сложной задачей. Во втором случае частицы люминофора в стеклянной матрице могут распределяться неоднородно в зависимости от их формы и смачиваемости матрицей. Ввиду трудности выращивания частиц иодидов щелочноземельных элементов непосредственно в стеклянной матрице реализация второго подхода является предпочтительной. Отметим также, что разработка методов получения стеклокерамических материалов особенно актуальна для соединений, которые не могут быть образованы в виде монокристаллов необходимого размера.

В соответствии с вышесказанным целью данной работы – разработка общего подхода к синтезу стеклокерамики на основе иодидов щелочноземельных металлов, активированных  $\text{Eu}^{2+}$ , исследование ее структурных и спектрально-люминесцентных свойств.

## Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Чистота всех реактивов была квалификации «ч. д. а.». Порошки  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) получали с помощью двухстадийного метода, описанного ранее [8]. Первая стадия включала в себя синтез  $\text{MCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), из которых на второй стадии путем термообработки в атмосфере иодирующего агента ( $\text{NH}_4\text{I}$ ) получали  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Реализация такого подхода позволяет в широких пределах варьировать условия синтеза как иодидов щелочноземельных элементов, так и их карбонатов, что открывает возможность эффективно управлять оптическими свойствами конечной стеклокерамики.

Смесь порошка  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  и тонкоизмельченного стекла  $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ), взятых в различном массовом соотношении, в кварцевой лодочке помещали в кварцевую трубку, через которую пропускали аргон в течение 10 мин. После трубку ставили в трубчатую печь, предварительно нагретую до 200 °С, и выдерживали в течение 15 мин для удаления кристаллизационной воды из  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , затем прогревали еще 15 мин при 900 °С (скорость нагрева ~50 °С/мин). Все операции проводили в постоянном токе аргона. После синтеза образцы извлекали из трубки и быстро охлаждали на воздухе. Обозначения полученных стеклокерамик приведены в табл. 1.

Обозначение образцов стеклокерамики в зависимости от количества порошка  $M\text{I}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , использованного при синтезе

Table 1

The description of glass ceramic samples depending on the  $M\text{I}_2 : \text{Eu}^{2+}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) powders amount used in the synthesis

Стеклокерамика	Количество порошка, мас. %						
	30	32,5	35	40	45	50	60
$\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ в стекле $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	Ca30	Ca32	Ca35	Ca40	–	–	–
$\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ в стекле $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$	–	–	Sr35	Sr40	Sr45	Sr50	–
$\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ в стекле $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	Ba30	–	–	Ba40	Ba50	–	Ba60

Рентгенограммы исследуемых порошков и стеклокерамики записывали на дифрактометре Eprugean (*PANalytical*, Нидерланды) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), величины  $2\theta$  в диапазоне  $10-70^\circ$ . Для предотвращения контакта образца иодида бария с парами воды из воздуха его помещали в держатель между двумя полиэтиленовыми пленками, которые на рентгенограмме проявляются рефлексамми с максимумами при  $2\theta = 21,6^\circ$  и  $2\theta = 23,8^\circ$ . Обработку полученных рентгенограмм с последующим расчетом параметров элементарной ячейки проводили в программах *WinPLOTR-2006* и *DICVOL06* пакета *FullPROF*.

Спектры люминесценции (СЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) порошков и стеклокерамики регистрировали на спектрофлуориметре FluoroMax-2 (*HORIBA Scientific*, Япония), исправляли с учетом спектральной чувствительности системы регистрации и распределения спектральной плотности возбуждающего излучения соответственно. Все СЛ и СВЛ записывали при температуре  $298 \text{ K}$ .

Результаты и их обсуждение

Установлено, что рефлексы на рентгенограммах исследуемых образцов  $\text{MCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$  соответствуют индивидуальным карбонатам щелочноземельных элементов (рис. 1) и лишь в случае карбоната кальция – смеси кальцита (PDF 86-2339) и фатерита (PDF 24-0030).

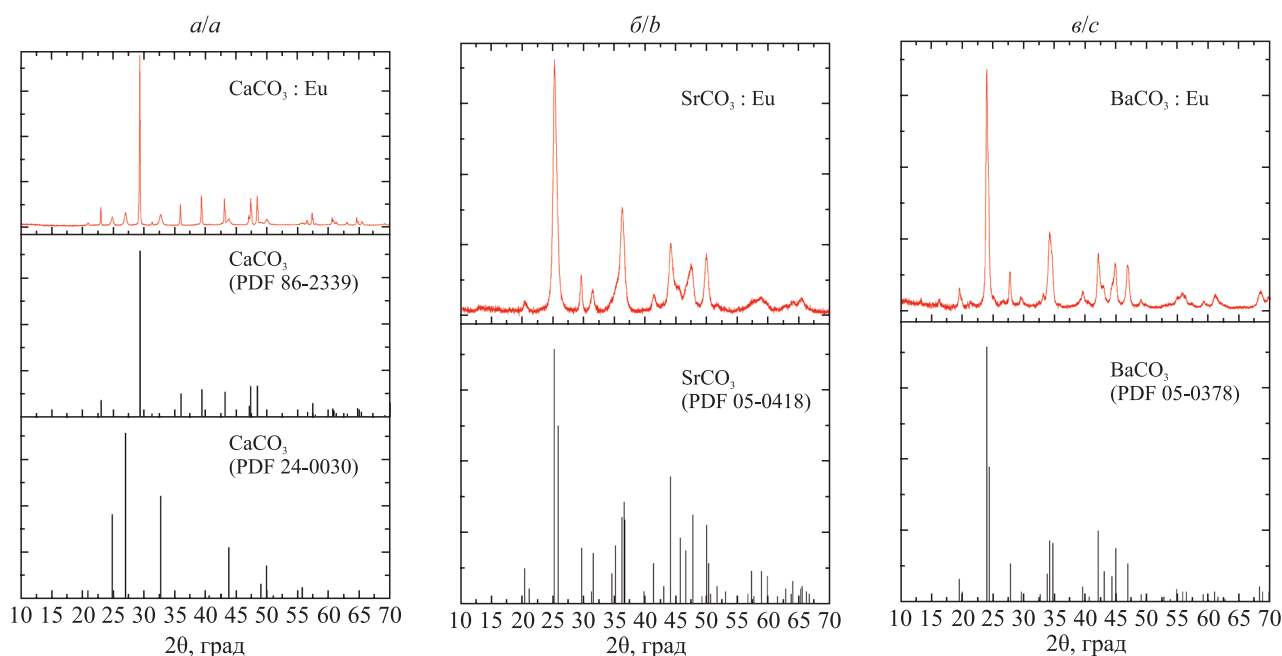


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а –  $\text{CaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ; б –  $\text{SrCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ; в –  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$   
Fig. 1. XRD patterns of samples: а –  $\text{CaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ; б –  $\text{SrCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ ; в –  $\text{BaCO}_3 : \text{Eu}^{3+}$

На рентгенограммах образцов  $MI_2 : Eu^{2+}$ , полученных из карбонатов соответствующих элементов (рис. 2), наблюдаются рефлексы, характерные для  $CaI_2$  (PDF 04-0481),  $CaI_2 \cdot 6,5H_2O$  (PDF 75-2492) и  $NH_4I$  (PDF 78-0636) (см. рис. 2, а);  $SrI_2$  (PDF 71-2302) и  $SrI_2 \cdot 6H_2O$  (PDF 08-0213) (см. рис. 2, б);  $BaI_2$  (PDF 73-1849) (см. рис. 2, в). Оводненность образцов в случае  $CaI_2$  и  $SrI_2$  может быть обусловлена большей вероятностью поглощения воды из атмосферы во время синтеза (ввиду увеличения растворимости иодидов в ряду  $BaI_2 \rightarrow SrI_2 \rightarrow CaI_2$ ). Наличие рефлексов, характерных для  $NH_4I$ , возможно, связано с неполным протеканием реакции образования  $CaI_2$  из-за присутствия примесной фазы фатерита (см. рис. 1, а (PDF 24-0030)).

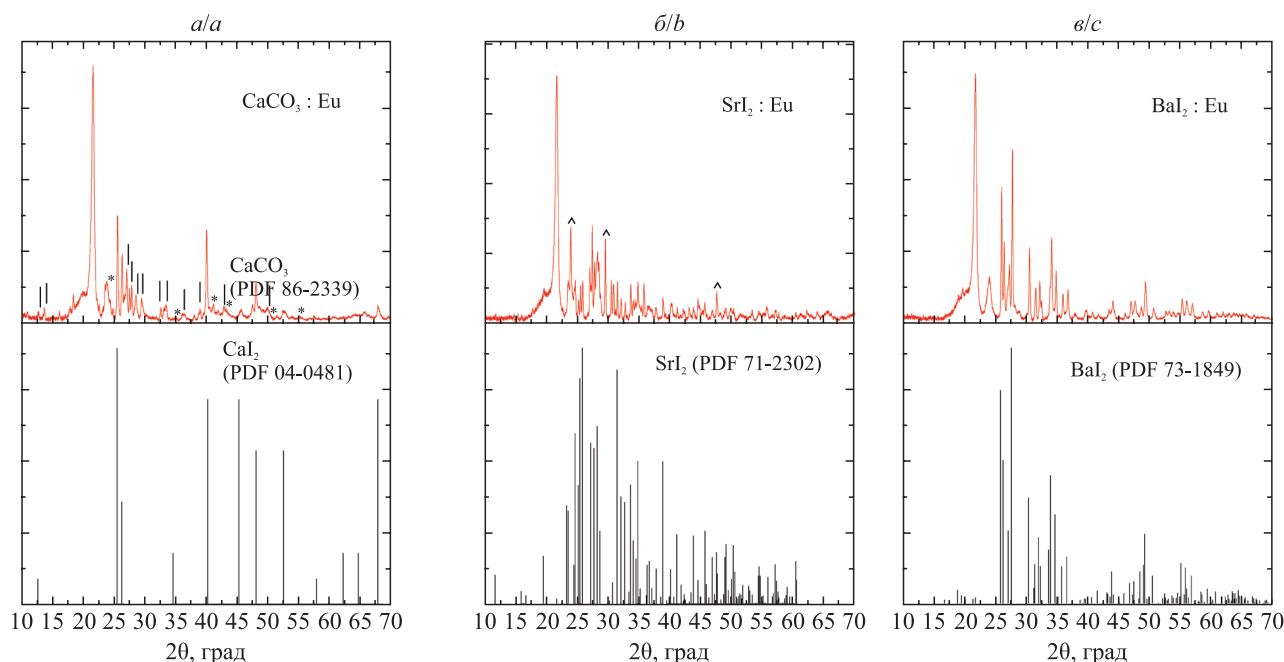


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: а –  $CaI_2 : Eu^{2+}$ ; б –  $SrI_2 : Eu^{2+}$ ; в –  $BaI_2 : Eu^{2+}$ .  
Уширенные рефлексы с максимумами при  $21,6^\circ$  и  $23,8^\circ$  относятся к полиэтиленовой пленке.  
Символьные обозначения рефлексов: (l) – для  $CaI_2 \cdot 6,5H_2O$  (PDF 75-2492);  
(\*) – для  $NH_4I$  (PDF 78-0636); (^) – для  $SrI_2 \cdot 6H_2O$  (PDF 08-0213)  
Fig. 2. XRD patterns of: а –  $CaI_2 : Eu^{2+}$ ; б –  $SrI_2 : Eu^{2+}$ ; в –  $BaI_2 : Eu^{2+}$  samples.  
Broaden reflections with maxima at  $21,6^\circ$  and  $23,8^\circ$  refers to polyethylene film.  
The  $CaI_2 \cdot 6,5H_2O$  reflections (PDF 75-2492) are marked with (l),  $NH_4I$  reflections (PDF 78-0636) (\*),  
 $SrI_2 \cdot 6H_2O$  reflections (PDF 08-0213) (^)

Расчетные значения параметров элементарной ячейки для  $CaI_2$ ,  $SrI_2$ ,  $BaI_2$  приведены в табл. 2. Полученные величины хорошо согласуются с табличными данными для  $CaI_2$  (PDF 04-0481),  $SrI_2$  (PDF 71-2302) и  $BaI_2$  (PDF 73-1849). Ввиду низкого содержания фазы  $CaI_2 \cdot 6,5H_2O$  в образце и малого количества разрешенных рефлексов для  $SrI_2 \cdot 6H_2O$  вычисление параметров элементарной ячейки для них не проводилось.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки  
синтезированных  $CaI_2 : Eu^{2+}$ ,  $SrI_2 : Eu^{2+}$ ,  $BaI_2 : Eu^{2+}$

Table 2

Parameters of the cell unit of the synthesized  
 $CaI_2 : Eu^{2+}$ ,  $SrI_2 : Eu^{2+}$ ,  $BaI_2 : Eu^{2+}$  samples

Соединение	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град
$CaI_2$	P-3m1	4,495 6 (35)	4,495 6 (35)	6,962 0 (39)	90,000	90,000	120,000
$SrI_2$	Pbca	15,145 8 (103)	8,092 7 (84)	7,844 8 (58)	90,000	90,000	90,000
$BaI_2$	Pbnm	10,664 0 (57)	8,899 4 (57)	5,278 0 (30)	90,000	90,000	90,000

СВЛ и СЛ образцов  $MI_2 : Eu^{2+}$  представлены на рис. 3. Широкая полоса возбуждения от 250 до 400 нм соответствует  $4f-5d$ -переходу ионов  $Eu^{2+}$  (см. рис. 3, а) [9]. На всех спектрах люминесценции наблюдается полоса, характерная для межконфигурационного излучательного  $4f^65d^1-4f^7$ -перехода (уровень  $^8S_{7/2}$ ) ионов  $Eu^{2+}$  в структуре  $MI_2$  (см. рис. 3, б) [10; 11]. При возбуждении с 320 нм регистрируются полосы люминесценции, характерные только для  $Eu^{2+}$  в структуре  $MI_2$ , с максимумами при 420; 427 и 465 нм для  $BaI_2 : Eu^{2+}$ ,  $SrI_2 : Eu^{2+}$  и  $CaI_2 : Eu^{2+}$  соответственно. Красное смещение результирующего максимума люминесценции связано с увеличением силы кристаллического поля в ряду  $BaI_2 \rightarrow SrI_2 \rightarrow CaI_2$ , что обусловлено особенностями кристаллической структуры и чувствительностью ионов  $Eu^{2+}$  к кристаллическому окружению ( $d-f$ -переход). Незначительная асимметричность полос люминесценции указывает на локализацию  $Eu^{2+}$  в нескольких различающихся окружениях. Полосы люминесценции, характерные для ионов  $Eu^{3+}$ , не регистрируются.

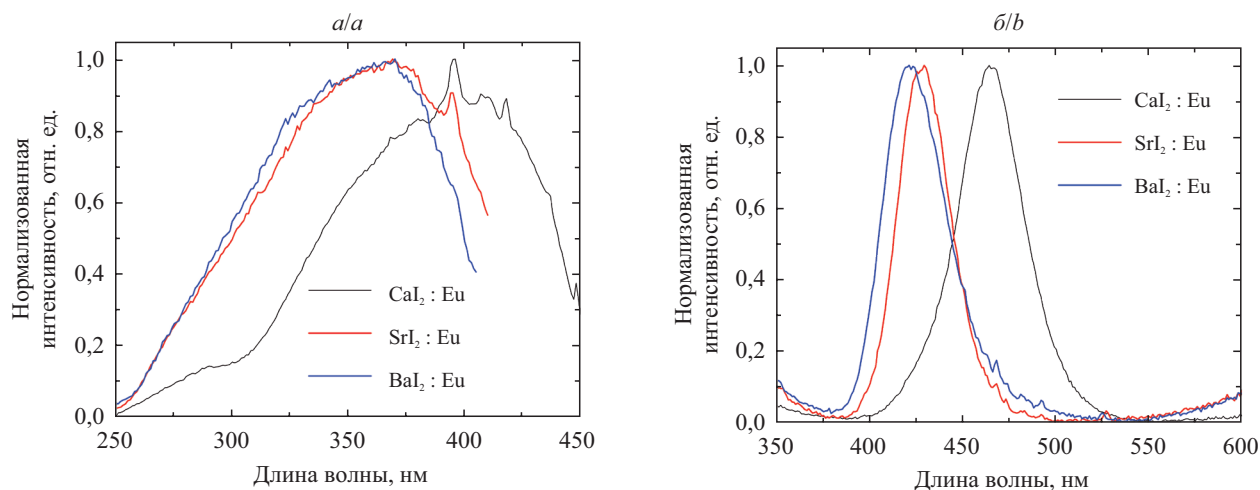


Рис. 3. СВЛ (а) и СЛ (б) ( $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм) образцов  $MI_2 : Eu^{2+}$

Fig. 3. Luminescence excitation (a) and luminescence (b) ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  nm) spectra of  $MI_2 : Eu^{2+}$  samples

Данные рентгенограмм (рис. 4) подтверждают формирование стеклокерамики для всех образцов на основе  $BaI_2 : Eu^{2+}$  и образцов Ca40, Sr40, Sr45 и Sr50. На рентгенограммах наблюдаются рефлексы, относящиеся как к безводным иодидам щелочноземельных элементов, так и к кристаллогидратам иодидов щелочноземельных элементов. С одной стороны, присутствие рефлексов, характерных для кристаллогидратов иодидов щелочноземельных элементов различного состава, обусловлено прежде всего процессом гидратации частиц иодида на поверхности образца парами воды из воздуха. С другой стороны, одновременное присутствие на рентгенограммах рефлексов, характерных для безводных иодидов щелочноземельных элементов, указывает на то, что стеклянная матрица достаточно эффективно защищает частицы иодидов от контакта с атмосферой.

СЛ и СВЛ образцов стеклокерамики на основе  $CaI_2 : Eu^{2+}$ ,  $SrI_2 : Eu^{2+}$  и  $BaI_2 : Eu^{2+}$  представлены на рис. 5. Значение длины волны возбуждающего излучения (395 нм) было выбрано с учетом необходимости возбуждения обоих люминесцентных центров  $Eu^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ . Также это значение близко к длине волны возбуждающего излучения, используемого для коммерчески доступных УФ-светодиодов.

Как видно из рис. 5, а, СВЛ образцов Ca40, Sr40 и Ba40, независимо от состава стеклокерамики, носят сложный характер и обусловлены переходами, характерными и для  $Eu^{2+}$  ( $4f-5d$ ), и для  $Eu^{3+}$  ( $f-f$ ) [9]. Так, спектр включает в себя неразрешенные узкие полосы с максимумами при 380; 395 и 415 нм, соответствующие переходам  $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ ,  $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$  и  $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$  ионов  $Eu^{3+}$  [12; 13].

Для образцов стеклокерамики на основе  $CaI_2 : Eu^{2+}$  и  $SrI_2 : Eu^{2+}$  наблюдаются широкие полосы СЛ центров  $Eu^{2+}$  (см. рис. 5, б, в). Различная ширина полос может быть обусловлена перераспределением ионов  $Eu^{2+}$  между кристаллической фазой и стеклянной матрицей, что приводит к эмиссии с участием нескольких люминесцентных центров. Этот факт хорошо согласуется с относительным сдвигом полос люминесценции, который, видимо, объясняется локализацией ионов  $Eu^{2+}$  на позициях с различной силой кристаллического поля. Данный эффект может быть связан с полным или частичным растворением частиц иодидов стеклянной матрицей во время термической обработки исходной смеси иодида и тонкоизмельченного стекла. Для образцов Sr45 и Sr50 в дополнение к полосам люминесценции  $Eu^{2+}$  регистрируются слабые полосы с максимумами при 530 нм. Наличие этих полос, вероятно,

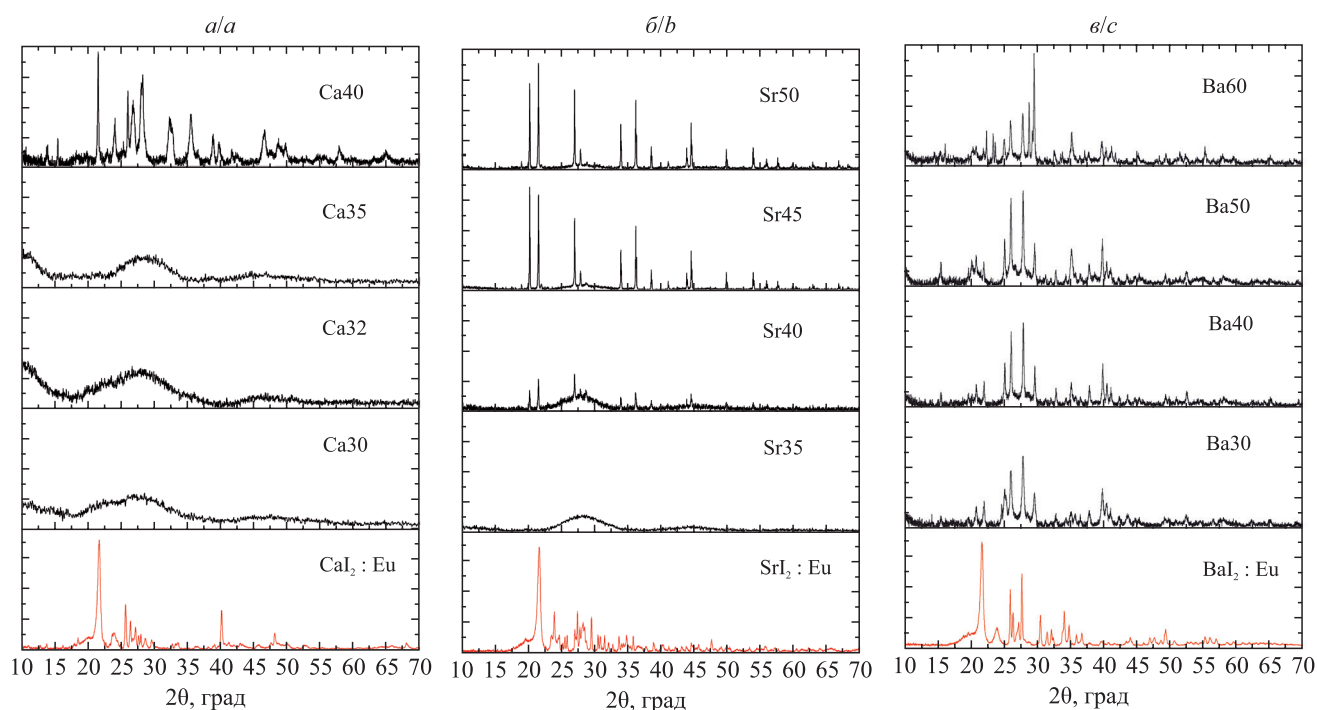


Рис. 4. Рентгенограммы образцов стеклокерамики на основе  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (а),  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (б),  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (в). Обозначения соответствуют табл. 1

Fig. 4. XRD patterns of glass ceramic samples based on:  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (a),  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (b),  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (c). Designations correspond to the table 1

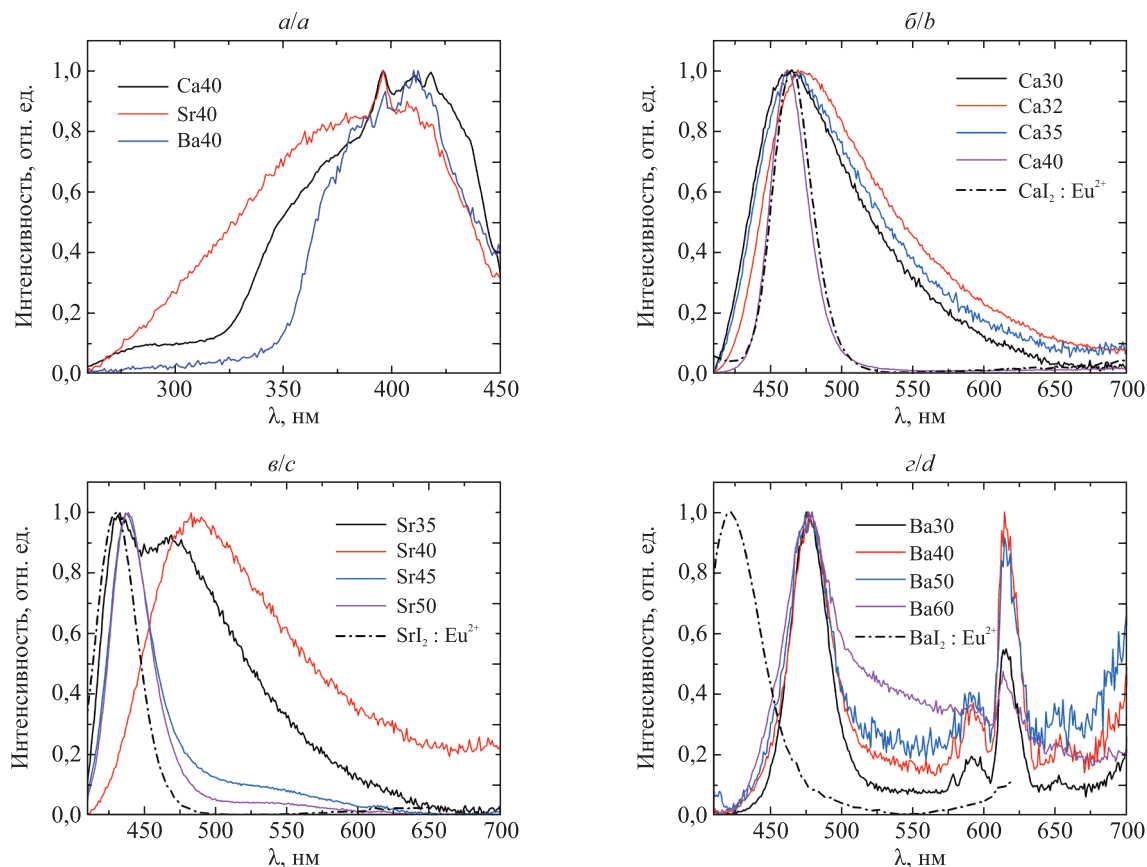


Рис. 5. СВЛ ( $\lambda_{\text{рег}} = 470 \text{ nm}$ ) (а) и СЛ ( $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ nm}$ ) образцов стеклокерамики на основе  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (б),  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (в),  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (г). Обозначения соответствуют табл. 1

Fig. 5. Luminescence excitation ( $\lambda_{\text{reg}} = 470 \text{ nm}$ ) (a) and luminescence spectra ( $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ nm}$ ) of glass ceramic samples based on:  $\text{CaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (b),  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (c),  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  (d). Designations correspond to the table 1

обусловлено люминесценцией  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{EuI}_2$  [14], кислородными центрами [15] или различными типами экситонных (экситонподобных) состояний [16]. Также не исключается совместное действие перечисленных механизмов [8]. Отсутствие полос у  $\text{Eu}^{3+}$  при возбуждении с 395 нм указывает на тушение его люминесценции в исследуемых образцах.

У стеклокерамики на основе  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$  на СЛ зарегистрированы полосы для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  (см. рис. 5, з). Полосы люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в диапазоне 570–670 нм обусловлены переходами  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) [12].

Таким образом, установлено, что, изменяя состав стеклокерамик на основе  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ , можно управлять положением максимума полосы люминесценции, характерной для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в структуре  $\text{MI}_2$ , и варьировать соотношение  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в образцах. Различия в относительной интенсивности полос, регистрируемых для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в стеклокерамиках, указывают на возможность целенаправленного изменения цвета свечения образцов.

### Заключение

Получены легкоплавкие стекла и разработан оригинальный метод синтеза стеклокерамик на основе порошков  $\text{MI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Данные рентгенофазового анализа подтверждают формирование стеклокерамики для образцов Ca40, Sr40, Sr45, Sr50 и всех образцов на основе  $\text{BaI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . Установлено, что на рентгенограммах стеклокерамики наблюдаются рефлексы, характерные как для безводных иодидов щелочноземельных элементов, так и кристаллогидратов иодидов щелочноземельных элементов, что подтверждает эффективность защиты частиц иодидов щелочноземельных элементов стеклянной матрицей. Обнаружено, что, изменяя состав стеклокерамик на основе указанных порошков, можно управлять положением максимума полосы люминесценции, характерной для ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в структуре  $\text{MI}_2$ , а также варьировать соотношение ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в образцах и, как следствие, регулировать результирующий цвет свечения стеклокерамики (от голубого до лилово-красного).

### Библиографические ссылки / References

1. Faoite D, Hanlon L, Roberts O, Ulyanov A, McBreen S, Tobin I, Stanton KT. Development of glass-ceramic scintillators for gamma-ray astronomy. *Journal of Physics: Conference Series*. 2015;620(1):0120021–0120026.
2. Nikl M, Yoshikawa A. Recent R & D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection. *Advanced Optical Materials*. 2015;3(4):463–481. DOI: 10.1002/adom.201400571.
3. Blasse G. Scintillator Materials. *Chemistry of Materials*. 1994;6(9):1465–1475.
4. Sun X, Gu M, Huang S, X-J Jin, Liu X-L, Bo Liu, Chen N. Luminescence behavior of  $\text{Tb}^{3+}$  ions in transparent glass and glass-ceramics containing  $\text{CaF}_2$  nanocrystals. *Journal of Luminescence*. 2009;129(8):773–777. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.02.017.
5. Greskovich C, Duclos S. Ceramic Scintillators. *Annual Review of Materials Research*. 1997;27(1):69–88. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.69.
6. Ma J, Chen CZ, Wang DG, Hu JH. Synthesis, characterization and *in vitro* bioactivity of magnesium-doped sol-gel glass and glass-ceramics. *Ceramics International*. 2011;37:1637–1644. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.01.043.
7. Huang J, Hu X, Shen J, Wu D, Yin C, Xiang R, et al. Facile synthesis of a thermally stable  $\text{Ce}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phosphor-in-glass for white LEDs. *CrystEngComm*. 2015;17:7079–7085.
8. Salamakha T, Buryi M, Tratsiak Y. Effect of Eu-doping on optical, structural and morphological properties of  $\text{BaI}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  powders. *Optical Materials*. 2018;78:352–359. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.02.044.
9. Biswas K, Sontakke AD, Sen R, Annapurna K. Luminescence properties of dual valence Eu doped nano-crystalline  $\text{BaF}_2$  embedded glass-ceramics and observation of  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  energy transfer. *Journal of Fluorescence*. 2012;22(2):745–752. DOI: 10.1007/s10895-011-1010-4.
10. Luo Q, Qiao X, Fan X, Liu S, Yang H, Zhang X. Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing  $\text{SrF}_2$  nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40–41):4691–4694. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019.
11. Lian Z, Wang J, Lv Y. 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. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;430(1–2):257–261.
12. Kalpana T, Brik MG, Sudarsan V, Veeraiah N. Influence of  $\text{Al}^{3+}$  ions on luminescence efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in barium boro-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015;419:75–81.
13. Kolesnikov IE, Tolstikova DV, Kurochkin AV, Pulkhin SA, Manshina AA, Mikhailov MD. Concentration effect on photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped nanocrystalline  $\text{YVO}_4$ . *Journal of Luminescence*. 2015;158:469–474. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.024.
14. Wang L, Wang S, Zhao X, Sun J. Stability, structure and fluorescence spectra of high-pressure-treated  $\text{Eu}^{2+}$  iodides. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;225(1–2):174–177. DOI: 10.1016/0925-8388(94)07029-6.
15. Pankratov V, Popov AI, Shirmane L, Kotlov A, Bizarri G, Burger A, et al. Luminescence and ultraviolet excitation spectroscopy of  $\text{SrI}_2$  and  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . *Radiation Measurements*. 2013;56:13–17. DOI: 10.1016/j.radmeas.2013.02.022.
16. Alekhin MS, de Haas JTM, Kramer KW, Dorenbos P. Scintillation properties and self absorption in  $\text{SrI}_2 : \text{Eu}^{2+}$ . *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2010;58(5):1589–1599. DOI: 10.1109/TNS.2011.2163642.

Статья поступила в редколлегию 21.10.2019.  
Received by editorial board 21.10.2019.