

А.П. Худяков, аспирант,  
Л.В. Затонская, ст. преподаватель,  
В.А. Петухов, преподаватель  
В.П. Смагин, проф., д-р хим. наук  
(АлтГУ, г. Барнаул)

## **СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ**

Актуальность работы обусловлена потребностью светотехники и оптоэлектроники в конкурентных материалах и технологиях их получения. К таким материалам относятся неорганические люминесцирующие композиции, характеризующиеся высокой термической устойчивостью, стабильностью структуры и оптических свойств, эффективным преобразованием поглощаемой энергии в люминесцентное излучение с заданной длиной волны. Среди них керамические композиции представляют большой интерес в качестве активных лазерных сред, визуализирующих покрытий, основы люминофоров и других применений [1]. Основными стадиями их синтеза являются получение неагломерированных порошков заданного состава и размера частиц, приготовление из них образцов высокой плотности и последующее их спекание до состояния керамики [2]. Среди керамических материалов выделим композиции на основе оксидов иттрия и алюминия. Они являются одними из наиболее перспективных матриц для ионов лантаноидов. При фторировании оксидов изменяются структурные и энергетические характеристики. Их изменение оказывает влияние на эффективность преобразования поглощенной энергии в люминесцентное излучение. Возрастает эффективность обмена энергией между активаторными центрами при реализации каскадных и сенсбилизационных схем передачи энергии возбуждения.

Актуальной является проблема, связанная с синтезом предшественников люминофоров и керамики. Для их синтеза применяются различные химические методы. В большинстве своем, на первой стадии, они связаны с использованием водных растворов. После термической обработки выделенных из растворов соединений образуются порошки активированных оксидов. Получение слабо агломерированных порошков этим способом является сложной задачей. Кроме того, присутствие воды и гидроксильных производных

в продуктах синтеза отрицательно влияет на люминесценцию лантаноидов. Положительный оптический эффект связывают с наноразмерным состоянием порошков. Широкое применение на первой стадии синтеза для получения слабо агломерированных наноразмерных порошков находят золь-гель технологии [3].

Целью нашего исследования является разработка синтеза люминесцирующих композиций на основе фторированного оксида иттрия, а также оксидов иттрия и алюминия с применением на первой низкотемпературной стадии синтеза органических растворителей и комплексообразующих агентов. Данный подход позволяет исключить из состава реагентов и продуктов воду, обеспечить более равномерное распределение активаторов в оксидных и оксифторидных матрицах, целенаправленно формировать состав активаторных центров. В качестве модельных, нами выбраны составы, содержащие в качестве активаторов ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Их использование связано с расширением номенклатуры красных люминофоров. Кроме того, они являются удобными моделями для изучения лантаноидсодержащих систем, исходя из относительной легкости тушения и сенсбилизации их люминесценции.

В данном сообщении представлены результаты синтеза и исследования композиций, полученных при различном соотношении реагентов и при разных условиях синтеза. Исследования проведены методами колебательной и электронной спектроскопии, сканирующей микроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Предложена схема, отражающая состав основных продуктов, образующихся при увеличении температуры и времени синтеза композиций. Выявлены зависимости спектров люминесценции и возбуждения люминесценции от состава реагентов и продуктов, условий синтеза и других факторов [4,5].

Люминесценция композиций связана с собственным свечением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , формирующим активаторные центры при замещении ионов иттрия в кристаллической решетке оксида иттрия, смешанного оксида иттрия - алюминия, а затем оксифторидов иттрия. Показано, что введение комплексообразующих агентов в реакционные смеси оказывает влияние на состав активаторных центров. Кроме узких полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах зарегистрированы широкие полосы, например, рис. 1. Появление широкой полосы в спектре люминесценции связано с формированием на поверхности частиц серосодержащих активаторных центров, например, при использовании тиацетамида (ТАА) в качестве комплексообразующего агента [5].

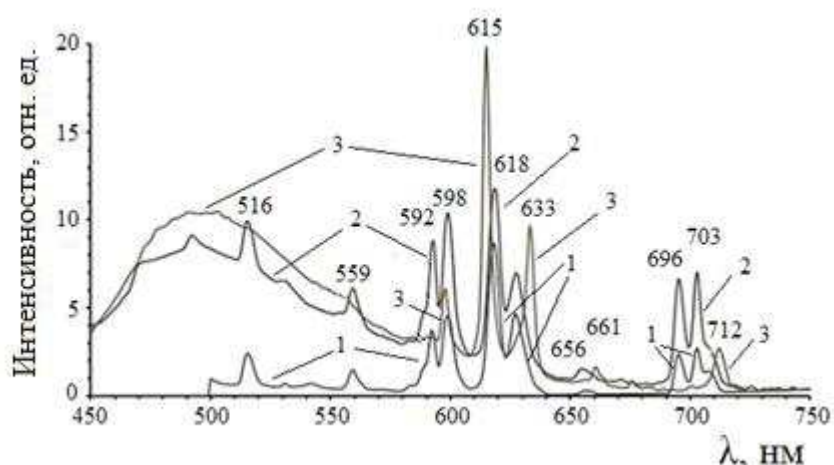


Рисунок – 1 Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{в}} = 394 \text{ нм}$ ) композиций, синтезированных из исходных смесей стыва  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 2 ч,  $600^\circ\text{C}$  (1),  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{TAA}$ , 2 ч,  $400^\circ\text{C}$  (2),  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{TAA}$ , 2 ч,  $600^\circ\text{C}$  (3);  $C_{\text{Eu}} = 1.0$  ат. % относительно содержания атомов иттрия [5]

Возбуждение люминесценции связано с  $4f - 4f$  электронными переходами ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $>300 \text{ нм}$ ) и поглощением ими колебательной энергии матрицы в области  $<340 \text{ нм}$  (рис. 2).

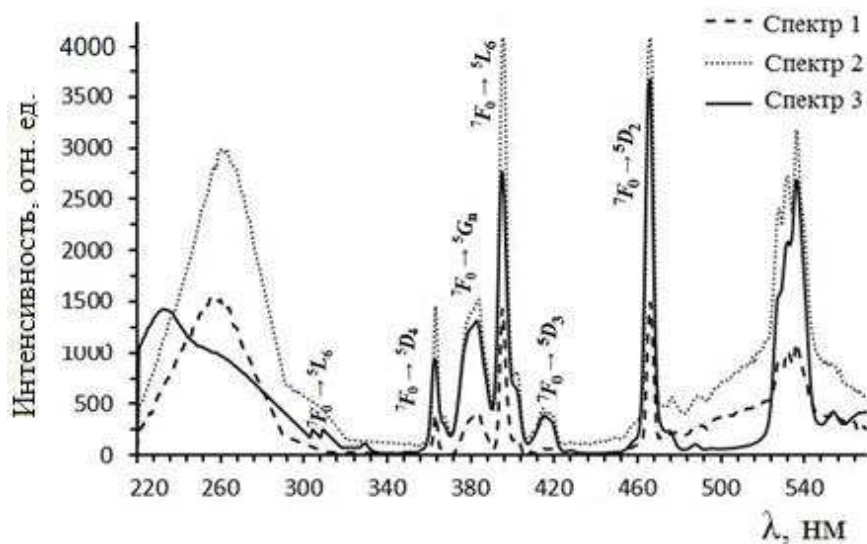


Рисунок 2 – Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{л}} = 615 \text{ нм}$ ) композиций, синтезированных из исходных смесей  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ЭА}$ , концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  равна 1.0 ат. % (спектр 1), 5.0 ат. % (спектр 2), 10 ат. % (спектр 3, зарегистрирован при настройке прибора «низкая чувствительность детектора»),  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ ч}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ikcsuc A., Aung Y.L., Taira T. et al. Progress in ceramic lasers // Annual Review of Materials Research. 2006. V. 36. P. 397.
2. Chong M.K., Pita K., Kam C.H. Photoluminescence of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  thin film phosphors by sol-gel deposition and rapid thermal annealing // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. V. 66. № 1. P. 213.
3. Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique // Journal of the European Ceramic Society. 2010. T. 30. № 7. P. 1707.
4. Smagin V.P., Eremina N.S., Michueva Z.V. Synthesis and Luminescence Spectra of  $(Y_2O_3-YOF):Ln(III)$  Composites // Inorganic Materials, 2017, Vol. 53, № 8, P.838.
5. Smagin V.P., Khudykov A.P. Effect of Synthesis Conditions on the Luminescence of Europium-Containing Materials Based on Oxide and Oxyfluorides Yttrium // Inorganic Materials. 2019. V. 55. № 1. P. 64.