

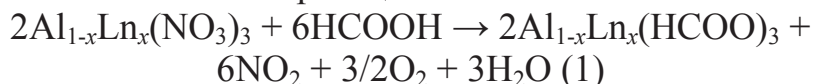
Я.В. Бакланова, В.Н. Красильников, И.В. Бакланова
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

ЛЮМИНОФОР БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ и Tb)

Разработка методов синтеза люминесцентных материалов с окрашенным и белым спектром свечения, близким к спектру солнечного света (WLEDs), обладающих высокой стабильностью свойств во времени и низкой стоимостью, является одной из важнейших задач современной науки и техники. В последние годы активно ведутся работы по созданию методов синтеза люминофоров на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые готовят в виде пленок, нанопорошков и композитов. Интерес к этому оксиду обусловлен его широкой доступностью, высокой термической, химической и радиационной стойкостью, а также способностью существовать в виде различных структурных модификаций и низкой стоимостью. Эффекта цветности добиваются преимущественно путем модифицирования оксида алюминия добавками лантаноидов (Ln^{3+}) [1–2] и углерода [3]. Использование недорогих и нетоксичных материалов на основе оксида алюминия в светоизлучающих устройствах даст возможность оптимизировать и сделать экономичной технологию их производства.

В настоящее время для получения допированного лантаноидами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ используют сложные методы, основанные на различных химических и физических подходах. Разрабатываемый авторами данного сообщения прекурсорный способ синтеза отличается простотой исполнения и возможностью получения простых и сложных оксидов за одну стадию термообработки прекурсора. В качестве прекурсоров используются соединения металлов, включающих анионы органического происхождения. Например, в результате нагревания прекурсора $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ на воздухе и в атмосфере гелия были получены образцы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, обладающие голубой (470 нм) и бело-голубой люминесценцией соответственно [3]. В ряде работ [1–2] было показано, что совместное допирование оксида алюминия ионами европия (III) и тербия (III) может в совокупности создавать белое свечение. В настоящей работе представлены результаты исследования условий образования, структуры, оптических и люминесцентных свойств оксидов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) полученных по прекурсорной технологии с термообработкой прекурсоров в атмосфере гелия. В качестве прекурсоров использовали образцы допированного лантаноидами формиата алюминия состава $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$.

Синтез прекурсоров $Al_{1-x}Ln_x(HCOO)_3$ осуществляли путем смешения аналитически чистых нитратов $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с муравьиной кислотой $HCOOH$ (99.7%) при комнатной температуре и последующей выдержки до их полной гомогенизации с образованием бесцветного прозрачного раствора. Взаимодействие компонентов смесей начинается спонтанно сразу после их гомогенизации, протекает с сильным разогревом и выделением паров бурого газа, что позволяет представить его в виде следующей гипотетической реакции:



В отсутствие лантаноида не зависимо от концентрации муравьиной кислоты имеет место реакция иного типа [3–5]:



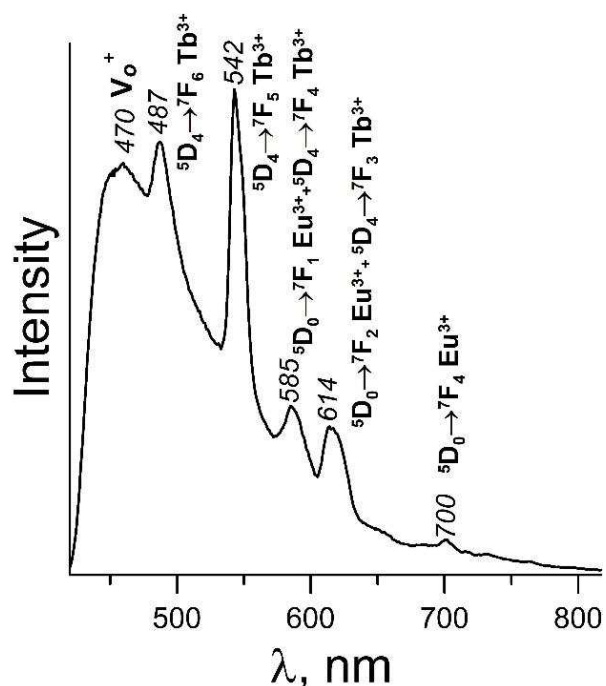
Можно видеть, что реакция (2) протекает по окислительно-восстановительному типу, где нитрат-ионы играют роль окислителя и восстанавливаются до газообразного азота, а муравьиная кислота – восстановителя. Восстановление NO_3^- до N_2 муравьиной кислотой, используемое для денитрификации воды в промышленных масштабах, обычно проводят в присутствии биметаллических катализаторов, содержащих благородные металлы.

Для получения фазово-однородных образцов оксидов $Al_2O_3:Ln^{3+}$ ($Ln = Eu, Tb$) нагревание прекурсоров $Al_{1-x}Ln_x(HCOO)_3$ проводили при температуре $700^\circ C$ в атмосфере гелия.

В колебательных спектрах синтезированных согласно реакции (1) образцов формиатов $Al_{1-x}Ln_x(HCOO)_3$ в области частот ниже 550 см^{-1} наблюдаются моды, принадлежащие колебаниям $Al(Ln)-O$. Колебаниям иона $HCOO^-$ отвечают моды при $1733, 1607\text{ см}^{-1}$ (ИК) и 1732 см^{-1} (КР) - $\nu_{as}(COO^-)$, $1464, 1381\text{ см}^{-1}$ (ИК) и $1407, 1373\text{ см}^{-1}$ (КР) - $\nu_s(COO^-)$. Валентные колебания связи C-H проявляются при $2854, 2923\text{ см}^{-1}$ (ИК), и $2920, 2933$ и 2980 см^{-1} (КР). Частоты при $1128, 1098\text{ см}^{-1}$ (ИК) и $1286, 1072\text{ см}^{-1}$ (КР) относятся к деформационным колебаниям связи C-H. Моды при $864, 769\text{ см}^{-1}$ (ИК) и $844, 643\text{ см}^{-1}$ (КР) соответствует ножничным колебаниям группы COO^- .

На эмиссионных спектрах $Al_2O_3:Ln^{3+}$ при УФ-возбуждении с $\lambda_{ex} = 260\text{ нм}$ наблюдаются люминесцентные линии от переходов в ионах европия (III) и тербия (III) (см. рисунок). Основные излучательные переходы иона Tb^{3+} с уровня 5D_4 на уровни $^7F_3, ^7F_4, ^7F_5$ и 7F_6 фиксируются в диапазоне $425\text{--}700\text{ нм}$. Самая интенсивная линия в зеленой области с максимумом 542 нм отвечает переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Максимум в синем диапазоне при 487 нм с менее сильным испусканием относится к переходу ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. Другие переходы от возбужденных уровней 5D_4 на основные уровни 7F_J по интенсивности значительно слабее и в данных спектрах совпадают с эмиссионными переходами иона европия (III): переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ иона Tb^{3+} совмещается с переходом иона Eu^{3+} ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, а переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ иона Tb^{3+} – с переходом иона Eu^{3+} ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Для иона Eu^{3+} люминесцентные переходы располагаются в



области 550–770 нм и соответствуют переходам с уровня 5D_0 на уровни 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 и 7F_4 . Переходу магнитного диполя ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ отвечают линия при 585 нм в оранжевом диапазоне. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ обладает красным свечением имеет природу электрического диполя и при 614 нм регистрируется линия с наиболее сильным испусканием. Малая по интенсивности линии при 700 нм относится к переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ на спектрах эмиссии не проявляется. Полученный экспериментальный спектр люминесценции свидетельствуют, что имеет место передача энергии от Tb^{3+} к Eu^{3+} , а именно: ионы Tb^{3+} действуют как сенсбилизаторы люминесценции ионов Eu^{3+} . Уровень энергии иона Tb^{3+} (5D_4) немного выше, чем у иона Eu^{3+} (5D_1 и 5D_0), что делает возможной передачу энергии через безызлучательные процессы. Часть энергии излучения с уровня 5D_4 иона Tb^{3+} передается на 5D_1 или 5D_0 уровни иона Eu^{3+} с помощью электрического диполь-дипольного взаимодействия, частично релаксируют на уровень 5D_0 , и затем транслируется на уровни иона Eu^{3+} 7F_1 или 7F_2 путем радиационного перехода. Резонансный перенос энергии от уровня 5D_4 (Tb^{3+}) до 5D_1 или 5D_0 (Eu^{3+}) повышает популяции 5D_0 уровня (Eu^{3+}), что приводит к повышению люминесценция иона Eu^{3+} . Голубые, синие, зеленые и красные полосы излучения присутствуют в спектре люминесценции оксида алюминия, что в сумме свечений позволяет реализовать белый свет (CIE: $x = 0.24$ и $y = 0.31$).

Таким образом, в результате использования оригинальной прекурсорной методики синтеза получен допированный

одновременно европием и тербием оксид алюминия, характеризующийся люминесценцией белого свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00296а).
Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Red, White and Blue Light Emission from Europium Doped Al_2O_3 Confined into a Silica Matrix / J. Reyes, D.Y. Medina, M. Aguilar, M.A. Barron, E. Garfias, A. de Jesus Morales // *Open J. Appl. Sci.* – 2018. – V. 8. P. 338–345.
2. White Light Emitting Transparent Double Layer Stack of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} , and Ce^{3+} Films Deposited by Spray Pyrolysis / S. Carmona-Tellez, C. Falcony, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcon-Flores, M. Garcia-Hipolito, R. Martinez-Martinez // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2013. – 2. – P. R111–R115.
3. The luminescence properties of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ produced by precursor method / V.N. Krasil'nikov, I.V. Baklanova, V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, A.P. Tyutyunnik, R.F. Samigullina, O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 698. – P. 1102–1110.
4. Synthesis, crystal structure and optical properties of $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ (Me = Al, Ga) / V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, A.N. Enyashin, I.F. Berger, V.G. Zubkov // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – V. 20. – P. 2741–2748.
5. Synthesis, spectroscopic and luminescence properties of Ga-doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / I.V. Baklanova, V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, A.N. Enyashin, Ya.V. Baklanova, O.I. Gyrdasova, R.F. Samigullina, E.G. Vovkotrub // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2020. – V. 227. – P. 117658.