

09,08

## Люминофоры холодного голубого излучения на основе оксида алюминия, допированного диспрозием

© И.В. Бакланова, В.Н. Красильников, А.П. Тютюнник, Я.В. Бакланова

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: baklanova\_i@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 30 августа 2021 г.

В окончательной редакции 30 августа 2021 г.

Принята к публикации 3 сентября 2021 г.

По прекурсорной технологии были синтезированы оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  различных цветов свечения. Рентгеноструктурным анализом установлены фазовый состав и структура, полученных материалов. Исследованы спектры возбуждения и эмиссии, кривые затухания, термическое тушение люминесценции. При УФ-возбуждении люминофоры демонстрирует голубую, фиолетово-синюю и белую эмиссию в зависимости от концентрации диспрозия и температуры отжига прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  на воздухе.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, диспрозий, прекурсорный метод синтеза, люминесценция, цветовые координаты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.01.51837.196

### 1. Введение

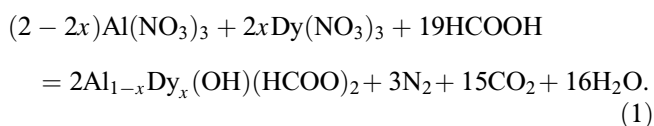
Люминесцентные материалы окрашенного и белого свечения являются предметом интенсивных исследований в связи с реальной перспективой применения в производстве светодиодов, жидкокристаллических и плазменных дисплеев, осветительных приборов, радиационных дозиметров и т.д. [1]. Для развития современной оптической и цифровой технологии большое значение приобретает создание люминофоров, позволяющих регулировать цветовые характеристики излучения и обеспечивать требуемую цветовую гамму. Один из наиболее часто применяемых методов настройки цвета излучения основан на рациональном подборе люминесцентных матриц и примесных ионов, эмиссионные спектры которых будут перекрываться друг с другом. В последнее время материалы, излучающие синий или голубой свет, приобрели большое значение в контексте получения люминофоров с белой люминесценцией. Так, путем комбинации синей люминесценции  $\text{InGaN}$  и желтой  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  был впервые получен коммерческий светодиод белого свечения (WLED) [2]. В качестве источников синего излучения кроме  $\text{InGaN}$  могут быть, например, использованы  $\text{ZnS}$  [3],  $\text{AWO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) [4] и  $\text{NaYF}_4$  [5], допированные ионами  $\text{Tm}^{3+}$ , а также  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ , допированный ионами  $\text{Eu}^{2+}$  [6–7]. Однако в ходе эксплуатации описанных [2–7] люминесцентных материалов были выявлены их существенные недостатки. Например, для  $\text{InGaN}/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  характерно разделение синего и желтого спектральных диапазонов, а также неудовлетворительная цветопередача, вызванная отсутствием красного компонента спектра. Синие люминофоры  $\text{ZnS}:\text{Tm}^{3+}$  отличаются высокой светоотдачей, но химически нестабильны и подвержены термическому

гашению люминесценции при относительно низких рабочих температурах [3]. Допирование тулием (III) вольфраматов  $\text{AWO}_4$  позволяет получить синее излучение при УФ-возбуждении (электронный переход  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$  в ионе  $\text{Tm}^{3+}$ ), но из-за малого поглощения имеет очень слабое свечение в видимом диапазоне спектра [4]. Повышение эффективности люминесценции ионов  $\text{Tm}^{3+}$  в матрице  $\text{NaYF}_4$  возможно за счет передачи энергии от других ионов, например,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  или  $\text{Dy}^{3+}$  [5]. Несмотря на высокую интенсивность синего свечения  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  подвержен окислительной деструкции при эксплуатации, связанной с окислением ионов  $\text{Eu}^{2+}$  до  $\text{Eu}^{3+}$ , что постепенно приводит к понижению его люминесцентных характеристик [8]. Кроме того, спектр возбуждения  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  обладает сильным поглощением в коротковолновом и средневолновом УФ-диапазоне и гораздо меньшим в длинноволновом, что совершенно не подходит для изготовления светодиодов. Известны матрицы с голубой люминесценцией, например,  $\text{NaCaVO}_3$  и  $\text{Gd}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}$ , активированные ионами церия (III) [9–10]. Замена дорогого европия на относительно дешевый церий дает коммерческий эффект, однако наличие церия в люминесцентных объектах, как и в случае с  $\text{Eu}^{2+}$  [6–7], требует особых условий синтеза, препятствующих переходу  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$ . С учетом этого актуальной задачей являются поиск и разработка новых более дешевых люминофоров синего-голубого спектра с хорошими эмиссионными характеристиками и стабильных в условиях эксплуатации, синтез которых основан на простых технологических решениях. В предыдущих работах [11–13] нами было показано, что для нанодисперсного оксида алюминия, полученного термообработкой основного формиата алюминия состава  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ , характерна голубая

эмиссия с максимумом около 450 nm, происхождение которой связано с наличием собственных дефектов решетки и/или примесного углерода. Нанодисперсные оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ ) с содержанием допантов 2.5 mol% были синтезированы путем термолитического прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  на воздухе при 700°C [14]. Рассчитанные цветовые координаты демонстрируют, что цвет их люминесценции близок к белому [15]. Ионный радиус иона  $\text{Dy}^{3+}$  меньше радиусов ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  ( $\text{Dy}^{3+}(\text{VI})$  0.912 Å) [16], а в диапазоне 400–760 nm может демонстрировать голубую, желтую и красную люминесценцию иона диспрозия, связанную с f–f-переходами  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ . Известно, что электрический дипольный переход  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  особенно чувствителен к окружению иона диспрозия в матрице в отличие от магнитного дипольного перехода  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  [17]. Когда ион  $\text{Dy}^{3+}$  занимает в матрице низкосимметричные позиции, желтое излучения люминофора является более доминирующим по сравнению с голубым. Напротив, голубое излучение будет преобладающим при расположении ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в высокосимметричных позициях. Все эти структурные особенности в итоге сказываются на суммарном цветовом излучении. Сведения по люминесценции  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  уже были представлены в ряде работ [18–22], но ни в одной из них не сообщается о вкладе матрицы оксида алюминия в люминесценцию в видимом диапазоне. Публикации в основном связаны с подбором оптимального содержания активатора в матрице  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не вызывающего концентрационного тушения люминесценции. В настоящей работе представлены структурные, морфологические, оптические и люминесцентные характеристики порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  полученных отжигом прекурсоров на воздухе, а также установлено влияние концентрации диспрозия и условий термообработки прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  на цвет излучения люминофора. Возможность дозированного замещения алюминия на лантаноид в структуре прекурсора, а соответственно и в синтезируемом оксиде алюминия является важным преимуществом используемой прекурсорной технологии.

## 2. Методика эксперимента

Для получения допированного диспрозием оксида алюминия номинального состава  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  была разработана методика прекурсорного синтеза, при которой оксид получали нагреванием на воздухе прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ . Синтез  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  с  $x = 0.005, 0.01, 0.02$  и  $0.025$  был осуществлен по следующей реакции:



Аналитически чистые нитрат алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , нитрат диспрозия  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и муравьиная кислота (99.7%  $\text{HCOOH}$ ) были применены как реактивы, дистиллированная вода как растворитель. Взятые в стехиометрических количествах согласно химической формуле  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  нитраты алюминия и диспрозия растворяли в разбавленной муравьиной кислоте (20%) при комнатной температуре. Упаривание раствора проводили при 60°C до сухого остатка в виде белого порошка, который перетирали в фарфоровой ступке. Для получения оксидов прекурсора  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  нагревали при 700, 900 и 1100°C на воздухе в течение двух часов. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью дифрактометра STADI-P (STOE), оснащенного линейным позиционно-чувствительным детектором. Съемка проводилась в  $\text{CuK}\alpha_1$  излучении в интервале углов  $2\theta$  от 5 до 120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний ( $a = 5.43075(5)$  Å). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки PDF2 (ICDD, 2016). Уточнение кристаллических структур соединений проведено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [23–24]. КР-спектр был зарегистрирован при комнатной температуре с использованием конфокального Рамановского микроскопа Renishaw InVia Reflex ( $\lambda = 532$  nm,  $P = 5$  mW). Термический анализ осуществляли на термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter при нагревании на воздухе со скоростью 10°/min. Регистрация спектров возбуждения и люминесценции, кривых затухания была осуществлена с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (Xe лампа). Спектры люминесценции в диапазоне температур от 25 до 150°C записаны с использованием температурно-контролируемой ячейки GS-21525 (Specac Ltd).

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На примере  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  с содержанием диспрозия 2 mol.% ( $x = 0.02$ ) было показано, что синтезированные согласно реакции (1) прекурсоры структурно идентичны гидроксоформату алюминия  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  [25]. Дифрактограмма  $\text{Al}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  (рис. 1) была индентифицирована в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C2$ ) с параметрами элементарной ячейки:  $a = 8.900(2)$  Å,  $b = 9.955(3)$  Å,  $c = 10.262(2)$  Å,  $\beta = 106.41(1)^\circ$ ,  $V = 872.2(4)$  Å<sup>3</sup>.

Формирование диспрозий-замещенного гидроксоформата  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  со структурой  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  подтверждается данными КР-спектроскопии (рис. 2) [13,14,25]. Частота 1068  $\text{cm}^{-1}$  отвечает за внеплоскостные деформационные колебания связи C–H. Валентные колебания связей C–H фиксируются при 2922, 2937, 2978 и 3015  $\text{cm}^{-1}$ . Линия 784  $\text{cm}^{-1}$

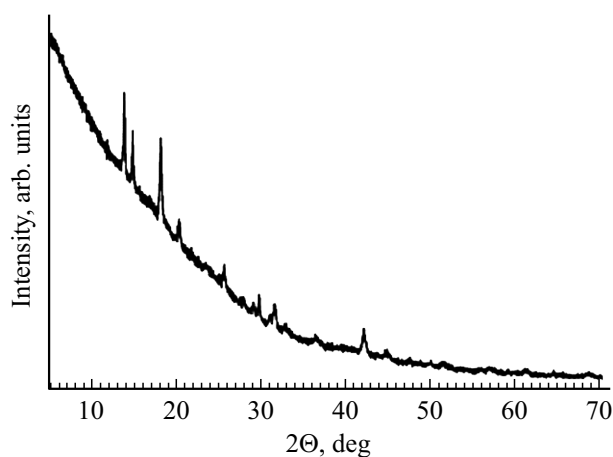


Рис. 1. Рентгенограмма  $\text{Al}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ .

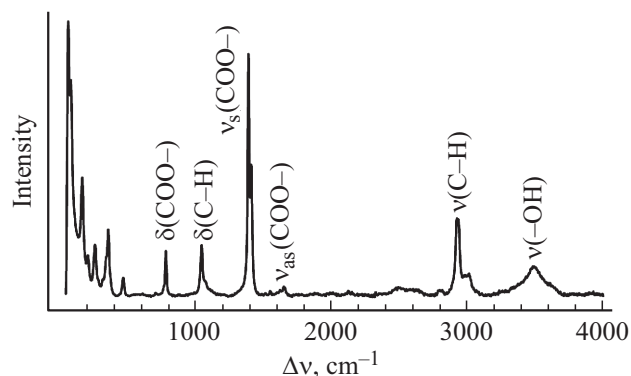


Рис. 2. КР спектр  $\text{Al}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ .

соответствует деформационным ножничным колебаниям  $\text{COO}^-$ . Асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилат-иона принадлежат частоты  $1653$  и  $1552\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ),  $1412$  и  $1392\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ), соответственно. Слабоинтенсивная линия  $3489\text{ cm}^{-1}$  связана с валентными колебаниями  $\text{O-H}$  связей металл-координированных гидроксид-ионов. Линии ниже  $500\text{ cm}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей  $\text{Al}(\text{Dy})-\text{O}$ .

Термогравиметрический анализ был проведен для прекурсора состава  $\text{Al}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  (рис. 3). Разложение прекурсора при нагревании до  $700^\circ\text{C}$  происходит в два основных этапа с общей потерей массы  $61.44\%$ , что соответствует потере массы ( $61.33\%$ ) при образовании оксида  $(\text{Al}_{0.99}\text{Dy}_{0.01})_2\text{O}_3$ . Наблюдаемая на первом этапе (до  $291^\circ\text{C}$ ) небольшая потеря массы ( $\sim 6\%$ ) обусловлена удалением воды за счет термостимулированного распада  $\text{OH}$ -групп и образованием гипотетической фазы состава  $(\text{Al}_{0.99}\text{Dy}_{0.01})_2\text{O}(\text{HCOO})_4$ , подобной  $\text{Al}_2\text{O}(\text{HCOO})_4$  [26]. Второй этап разложения характеризуется узким интервалом температур ( $\sim 300\text{--}350^\circ\text{C}$ ) и более значительной потерей массы ( $\sim 55.5\%$ ), связанной с распадом органической составляющей  $(\text{Al}_{0.99}\text{Dy}_{0.01})_2\text{O}(\text{HCOO})_4$  и выделением газооб-

разных продуктов. Наблюдаемая на кривой ТГ небольшая потеря массы ( $\sim 0.5\%$ ) в интервале температур  $\sim 350\text{--}500^\circ\text{C}$ , вероятно, связана с удалением элементарного углерода, образующегося при термоллизе прекурсора [11].

Нагреванием прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  с  $x = 0.005, 0.01, 0.02$  и  $0.025$  при  $700, 900$  и  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе с выдержкой в течение  $2\text{ h}$  при каждой температуре были синтезированы образцы номинального состава  $(\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ . По данным РФА образцы оксидов, полученных путем нагревания прекурсоров при  $700^\circ\text{C}$ , рентгеноаморфны. Рис. 4 демонстрирует дифрактограммы образцов  $(\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$  ( $x = 0.005, 0.01$  и  $0.02$ ), полученных нагреванием при  $900^\circ\text{C}$ , которые были отнесены к структуре  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (пр. гр.  $I4_1/amd$ , #141) (табл. 1). Для образца с  $x = 0.025$  в дополнении к  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$  ( $98.5\text{ mass}\%$ ) обнаруживаются в малых

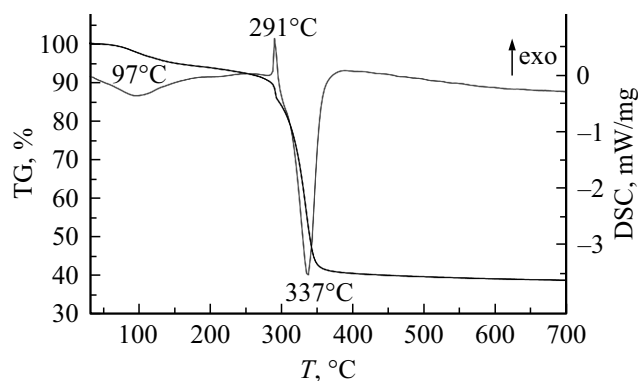


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК  $\text{Al}_{0.99}\text{Dy}_{0.01}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ .

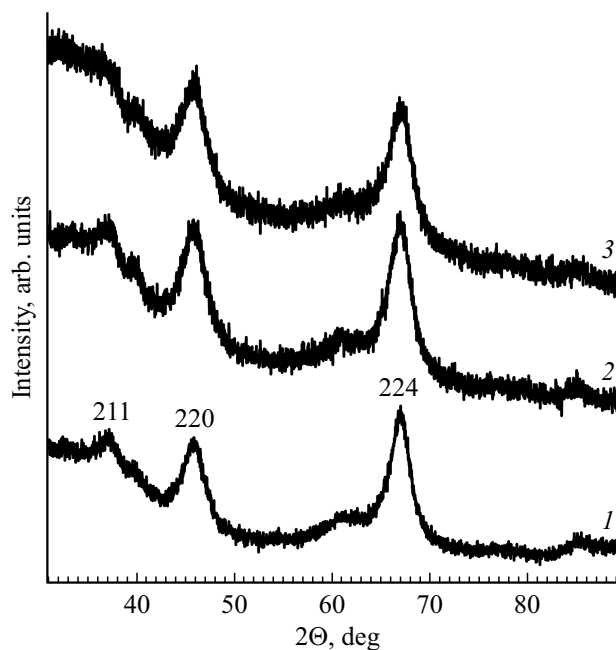


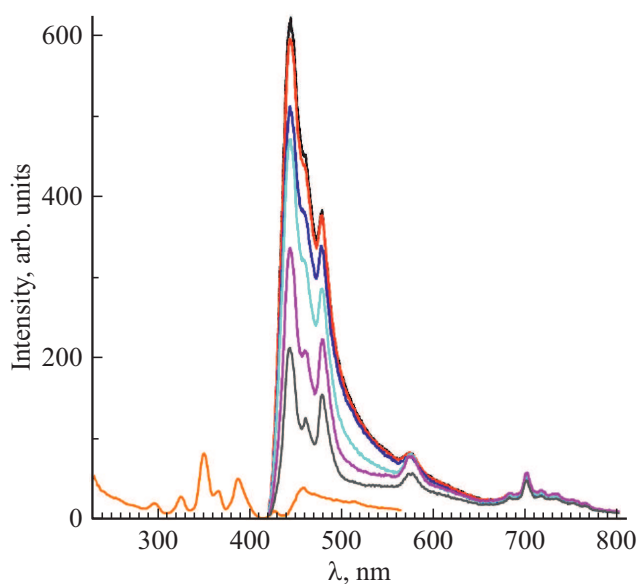
Рис. 4. Рентгенограммы  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ :  $x = 0.005$  (1),  $0.01$  (2) и  $0.02$  (3).

**Таблица 1.** Параметры решетки для  $(Al_{1-x}Dy_x)_2O_3$ , полученных нагреванием прекурсоров  $Al_{1-x}Dy_x(OH)(HCOO)_2$  при температуре  $900^\circ C$  на воздухе

| $x$                  | 0.005    | 0.01     | 0.02     |
|----------------------|----------|----------|----------|
| $a$ , Å              | 5.594(2) | 5.636(2) | 5.642(2) |
| $c$ , Å              | 7.912(3) | 7.962(3) | 7.978(3) |
| $V$ , Å <sup>3</sup> | 247.6(1) | 252.9(1) | 253.9(1) |

содержаниях примесные фазы  $DyAlO_3$  (0.6 mass%) и  $Dy_3Al_5O_{12}$  (0.9 mass%). Образцы, полученные отжигом прекурсоров при температуре  $1100^\circ C$ , также неоднородны. Например, в образце с  $x = 0.005$  помимо фазы со структурой  $\gamma-Al_2O_3$  присутствует  $\alpha$ -модификация  $Al_2O_3$  (10.1 mass%), а в образце с  $x = 0.02$  помимо того обнаружены небольшие количества  $DyAlO_3$  (1.1 mass%). Таким образом, можно заключить, что в результате нагревания прекурсоров  $Al_{1-x}Dy_x(OH)(HCOO)_2$ , где  $0.005 \leq x \leq 0.02$ , при температуре  $900^\circ C$  имеет место формирование твердых растворов  $(Al_{1-x}Dy_x)_2O_3$  со структурой  $\gamma-Al_2O_3$ . После нагревания до  $1100^\circ C$  наблюдается частичное превращение оксида со структурой  $\gamma-Al_2O_3$  в оксид со структурой  $\alpha-Al_2O_3$ . Ранее нами было показано, что в результате нагревания  $Al(OH)(HCOO)_2$  на воздухе образование  $\gamma-Al_2O_3$  происходит уже при  $750^\circ C$ , а его превращение в  $\alpha-Al_2O_3$  начинается при  $950^\circ C$  [11]. Следовательно, допирование ионами  $Dy^{3+}$  оказывает существенное влияние на структуру матрицы оксида алюминия, приводя к росту температуры фазового перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  [14]. Атомы алюминия в оксиде  $\gamma-Al_2O_3$  со структурой шпинели  $\square_{2(2/3)}Al_{21(1/3)}O_{32}$  ( $\square = Al$  вакансии) находятся в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении [26]. В октаэдрических позициях в структуре дефектной шпинели  $\gamma-Al_2O_3$  располагаются катионные вакансии [27–29]. Ионы  $Dy^{3+}$  не имеют координационного числа ниже шести, поэтому могут замещать алюминий ( $Al^{3+}(VI)$  0.535 Å [16]) только в октаэдрических позициях в  $\gamma-Al_2O_3$  [14].

В предыдущих работах нами уже было установлено, что способ термообработки прекурсора  $Al(OH)(HCOO)_2$  оказывает существенное влияние на эмиссионные характеристики конечного продукта [11–14]. Полученный термолизом прекурсора  $Al(OH)(HCOO)_2$  на воздухе оксид алюминия демонстрирует голубую люминесценцию с максимумом  $\sim 450$  nm, появление которой обусловлено собственными дефектами матрицы оксида алюминия и/или остаточным углеродом прекурсора. На рис. 5 приведен спектр возбуждения  $\gamma-(Al_{0.995}Dy_{0.005})_2O_3$  при длине волны 572 nm. Узкие линии относятся к электронным переходам с основного уровня  ${}^6H_{15/2}$  на более высокие энергетические уровни иона  $Dy^{3+}$ :  ${}^4F_{3/2}$  (295 nm),  ${}^6P_{3/2}$  (325 nm),  ${}^6P_{7/2}$  (350 nm),  ${}^6P_{5/2}$  (365 nm),  ${}^4I_{13/2}$  (386 nm),  ${}^4F_{7/2}$  (426 nm) и  ${}^4I_{15/2}$  (457 nm), соответственно. Самая интенсивная линия наблюдается при 350 nm



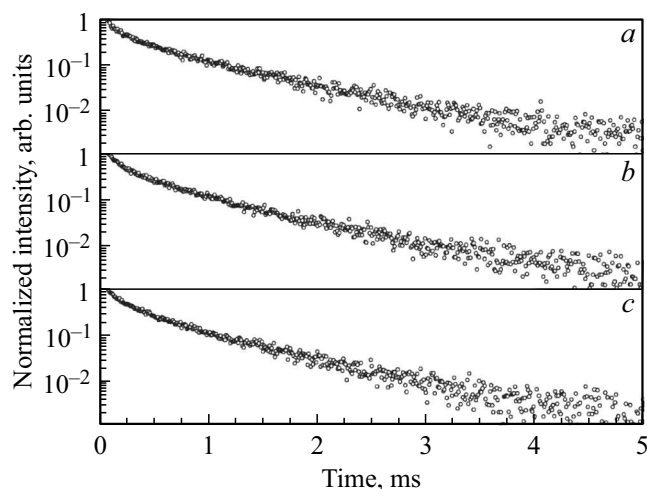
**Рис. 5.** Спектр возбуждения ( $\lambda = 573$  nm (оранжевый)) и спектры эмиссии ( $\lambda = 350$  nm) продуктов термолиза прекурсоров  $Al_{1-x}Dy_x(OH)(HCOO)_2$  при различных температурах отжига на воздухе:  $x = 0.005$  при  $700^\circ C$  (черный),  $x = 0.005$  при  $900^\circ C$  (красный),  $x = 0.005$  при  $1100^\circ C$  (синий),  $x = 0.02$  при  $700^\circ C$  (голубой),  $x = 0.02$  при  $900^\circ C$  (розовый) и  $x = 0.02$  при  $1100^\circ C$  (серый).

и соответствует переходу  ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ . Спектры эмиссии всех полученных образцов при УФ-возбуждении ( $\lambda = 350$  nm) состоят из широких полос с максимумом в синей области спектра, представляющих собой наложение эмиссионных линий, связанных с собственными дефектами матрицы и f–f переходами в ионах  $Dy^{3+}$  (рис. 5). На спектре представлены следующие линии люминесценции принадлежащие f–f-переходам иона  $Dy^{3+}$ :  ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (445 nm),  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (458 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$  (477 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$  (572 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  (681 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{9/2} + {}^6F_{11/2}$  (699 nm),  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{7/2} + {}^6F_{9/2}$  (764 nm). Можно отметить существенное изменение интенсивности люминесценции в зависимости от концентрации диспрозия и температуры отжига прекурсора (рис. 5). С увеличением температуры отжига прекурсора происходит уменьшение интенсивности эмиссии, наблюдается тушение люминесценции матрицы оксида алюминия. Аналогичная зависимость интенсивности люминесценции от температуры отжига прекурсоров наблюдалась для продуктов термолиза  $Al(OH)(HCOO)_2$ , полученных на воздухе и в гелии и связана со структурными изменениями матрицы оксида алюминия [11]. Допирование диспрозием оксида алюминия также приводит к подавлению голубой люминесценции. Однако, если проследить за изменением интенсивности линий, относящихся к переходам иона диспрозия, то можно заметить, что тушение люминесценции наблюдается лишь для образца, полученного термолизом прекурсора

$\text{Al}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  при  $1100^\circ\text{C}$ . При увеличении концентрации диспрозия расстояние между ионами активатора становится меньше, что приводит к более высокой вероятности безызлучательного переноса энергии. В образце оксида алюминия полученного при  $1100^\circ\text{C}$  присутствуют примесные фазы ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{DyAlO}_3$ ), которые также могут оказывать влияние на тушении люминесценции. Для остальных образцов интенсивности линии, отнесенные к переходам  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$  (572 nm),  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$  (681 nm),  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$  (699 nm),  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$  (764 nm) не сильно зависят от концентрации диспрозия. Также не наблюдается никакого сдвига максимумов интенсивностей в сторону большей или меньшей длины волны при изменении концентрации ионов  $\text{Dy}^{3+}$ .

Кривые затухания (рис. 6) для  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$  с  $x = 0.005, 0.01$  и  $0.02$  были зарегистрированы при длине волны возбуждения 350 nm и длине волны излучения 479 nm и могут быть аппроксимированы двойной экспоненциальной функцией. Рассчитанные средние времена жизни для  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$  равны 0.6 ms ( $x = 0.005$ ), 0.52 ms ( $x = 0.01$ ) и 0.51 ms ( $x = 0.02$ ), и близки к значениям, полученным для различных соединений, допированных диспрозием [30–32]. Двойной экспоненциальный профиль кривых затухания, а также уменьшение времени жизни с концентрацией диспрозия могут быть объяснены как передачей энергии от алюминиевой матрицы к ионам  $\text{Dy}^{3+}$ , процессами кросс-релаксации между соседними ионами  $\text{Dy}^{3+}$ , так и неоднородным распределением люминесцентных центров в алюминиевой матрице [30,31].

Параметры, характеризующие цвет излучения исследуемых соединений, были рассчитаны из спектров люминесценции при длине волны возбуждения 350 nm и представлены в табл. 2. Координаты цвет-



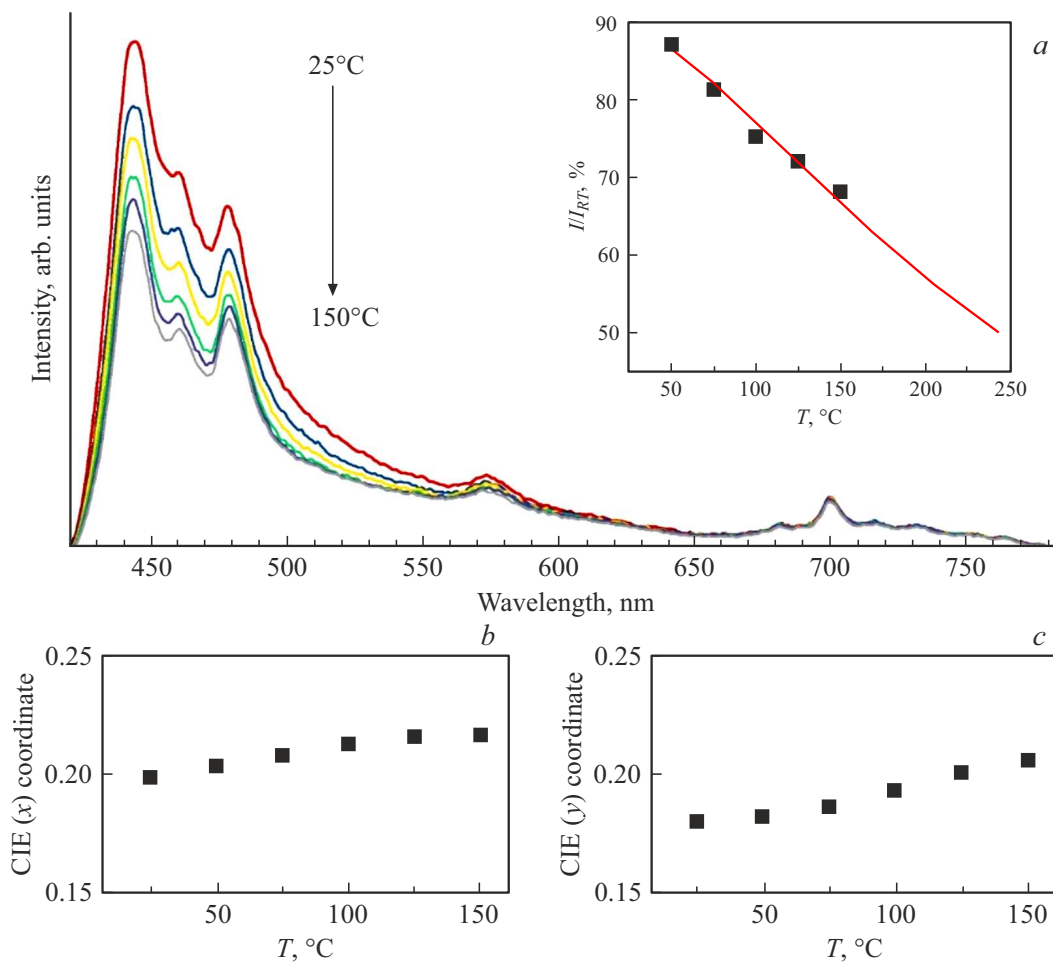
**Рис. 6.** Кривые затухания люминесценции продуктов термолиты прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  при  $x = 0.005$  (a),  $x = 0.01$  (b) и  $x = 0.02$  (c), измеренные при  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm и  $\lambda_{\text{em}} = 479$  nm.

**Таблица 2.** Цветовые координаты ( $x, y$ ) продуктов термолиты прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  при различных температурах на воздухе

| $x$   | $T, ^\circ\text{C}$ | $x$  | $y$  | Цвет излучения  | Чистота цвета, % |
|-------|---------------------|------|------|-----------------|------------------|
| 0.005 | 700                 | 0.19 | 0.17 | голубой         | 59.31            |
|       | 900                 | 0.19 | 0.17 | голубой         | 59.31            |
|       | 1100                | 0.20 | 0.18 | голубой         | 55.37            |
| 0.02  | 700                 | 0.20 | 0.17 | фиолетово-синий | 57.51            |
|       | 900                 | 0.23 | 0.18 | фиолетово-синий | 50.29            |
|       | 1100                | 0.24 | 0.22 | белый           | 39.65            |

ности ( $x, y$ ) люминофора, полученного нагреванием прекурсора  $\text{Al}_{0.98}\text{Dy}_{0.02}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  при  $1100^\circ\text{C}$  составляют (0.24, 0.22) и располагаются на диаграмме, предложенной К.Л. Kelly в области белого цвета [15]. Чистота цвета образцов, рассчитанная по координатам цветности белого источника света и доминирующей длины волны,  $\lambda = 443$  nm [33], варьирует от  $\sim 60$  до  $\sim 40\%$  (табл. 2).

Существенное изменение эмиссии люминофора с ростом температуры ставит под сомнение его технологические перспективы, поэтому оценка термической стабильности является одной из обязательных характеристик при исследовании новых излучающих материалов. Для соединений, рассматриваемых для применения в видимом спектральном диапазоне, считается допустимым сохранение достаточной эффективности эмиссии при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  [34]. Соответственно температура (температура термического тушения —  $T_{50\%}$ ), при которой соединение демонстрирует половину своей интенсивности излучения, зарегистрированной при комнатной температуре, является пороговым значением, которое определяет будущие перспективы соединения. Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm) соединения  $\gamma\text{-(Al}_{0.995}\text{Dy}_{0.005})_2\text{O}_3$ , измеренные в широком температурном интервале, приведены на рис. 7. Постепенный нагрев образца до  $150^\circ\text{C}$  сопровождается уменьшением интенсивности эмиссионных линий в голубом спектральном диапазоне, связанных с собственными дефектами матрицы оксида алюминия, тогда как интенсивность линии излучения в длинноволновом диапазоне, соответствующих  $f\text{-}f$  переходам в ионах диспрозия, остается почти неизменной. При нагреве порошка до  $150^\circ\text{C}$ , интенсивность люминесценции составляет 68% от первоначального значения. Рассчитанная зависимость  $I/I_{RT} = f(T)$ , представленная на вставке к рис. 7, описывается модифицированным уравнением Аррениуса [35], и позволяет достаточно точно определить температуру термического тушения. Соединение демонстрирует высокую термическую стабильность эмиссии: рассчитанное значение  $T_{50\%}$  составляет  $245^\circ\text{C}$ , а координаты цветно-



**Рис. 7.** Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ )  $\text{Al}_{0.995}\text{Dy}_{0.005}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ , измеренные при различной температуре нагрева (а); температурные зависимости интегральной интенсивности люминесценции (вставка) и значений цветовых координат ( $x$ ,  $y$ ) (b, c).

сти остаются неизменными во всем зарегистрированном температурном интервале (рис. 7).

#### 4. Заключение

Люминофоры на основе оксида алюминия допированного диспрозием  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  были получены термическим разложением на воздухе прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Dy}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ . Из анализа структурных данных следует, что при термолизе прекурсоров оксиды  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$  ( $x = 0.005, 0.01, 0.02$ ) образуются только при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Широкая и интенсивная люминесценция синтезируемых образцов в видимом диапазоне с максимумами в синей области обусловлена перекрытием эмиссионных линий матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и спектра иона  $\text{Dy}^{3+}$ , вызванного  $f-f$  переходами. Согласно цветовым координатам, синтезируемые оксиды обладают разным по цвету излучением в зависимости от концентрации диспрозия и температуры термолиза прекурсора. Учитывая высокую термическую стабильность излучения, оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  становятся очень

привлекательными соединениями для использования в качестве люминофоров холодного свечения.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Института химии твердого тела УрО РАН и планами НИР в сфере фундаментальных научных исследований (№ АААА-А19-119031890025-9).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] G.B. Nair, H.C. Swart, S.J. Dhoble. Prog. Mater. Sci. **109**, 100622 (2020).
- [2] S. Nakamura. J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 705 (1995).
- [3] D. Adachi, H. Haze, H. Shirahase, T. Toyama, H. Okamoto. J. Non-Cryst. Solids **352**, 1628 (2006).
- [4] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, J. Chen, W. You, L. Liu. J. Alloys Compd. **487**, 758 (2009).

- [5] V.N.K.B. Adusumalli, S. Sarkar, V. Mahalingam. *Chem. Phys. Chem.* **16**, 2312 (2015).
- [6] K.B. Kim, Y.I. Kim, H.G. Chun, T.Y. Cho, J.S. Jung, J.G. Kang. *Chem. Mater.* **14**, 5045 (2002).
- [7] L. Ye, X. Peng, S. Zhang, Y. Wang, W. Chang. *J. Rare Earths* **32**, 1109 (2014).
- [8] P. Boolchand, K.C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, P.C. Schmidt. *Phys. Rev. B* **66**, 134429 (2002).
- [9] X. Zhang, J. Song, C. Zhou, L. Zhou, M. Gong. *J. Lumin.* **149**, 69 (2014).
- [10] F. Lu, L. Bai, Z. Yang, X. Han. *Mater. Lett.* **151**, 9 (2015).
- [11] 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.* **698**, 1102 (2017).
- [12] M.A. Melkozerova, O.I. Gyrdasova, I.V. Baklanova, E.V. Vladimirova, E.V. Zabolotskaya, V.N. Krasil'nikov. *Mendeleev Commun.* **28**, 668 (2018).
- [13] 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 A* **227**, 117658 (2020).
- [14] I.V. Baklanova, V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, Ya.V. Baklanova. *J. Solid State Chem.* **292**, 121699 (2020).
- [15] K.L. Kelly. *J. Opt. Soc. Am.* **33**, 627 (1943).
- [16] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A*, **32**, 751 (1976).
- [17] G.B. Nair, S.J. Dhoble. *RSC Adv.* **5**, 49235 (2015).
- [18] T. Ishizaka, Y. Kurokawa. *J. Lumin.* **92**, 57 (2001).
- [19] S. Kumar, R. Prakash, V. Kumar. *Funct. Mater. Lett.* **8**, 1550061 (2015).
- [20] N. Ishiwada, E. Fujii, T. Yokomori. *J. Lumin.* **196**, 492 (2018).
- [21] R. Martínez-Martínez, S. Rivera, E. Yescas-Mendoza, E. Álvarez, C. Falcony, U. Caldiño. *Opt. Mater.* **33**, 1320 (2011).
- [22] S. Stojadinović, A. Cirić. *J. Lumin.* **226**, 117403 (2020).
- [23] B.H. Toby. *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).
- [24] A.C. Larson, R.B. VonDreele. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos, NM (2004). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748.
- [25] V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, A.N. Enyashin, I.F. Berger, V.G. Zubkov. *CrystEngComm.* **20**, 2741 (2018).
- [26] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7493 (1999).
- [27] J.M.A. Caiut, L. Bazin, R. Mauricot, H. Dexpert, S.J.L. Ribeiro, J. Dexpert-Ghys. *J. Non-Cryst. Solids* **354**, 4860 (2008).
- [28] A. Rastorguev, M. Baronskiy, A. Zhuzhgov, A. Kostyukov, O. Krivoruchko, V. Snytnikov. *RSC Adv.* **5**, 5686 (2015).
- [29] G. Gutierrez, A. Taga, B. Johansson. *Phys. Rev. B* **65**, 012101 (2001).
- [30] J. Zhang, Q. Guo, L. Liao, Y. Wang, M. He, H. Ye, L. Mei, H. Liu, T. Zhou, B. Ma. *RSC Adv.* **8**, 38883 (2018).
- [31] Z. An, X. Xiao, J. Yu, D. Mao, G. Lu. *RSC Adv.* **5**, 52533 (2015).
- [32] U. Fawad, H.J. Kim, S. Khan, M. Khan, L. Ali. *Solid State Sci.* **62**, 1 (2016).
- [33] J.S. Kumar, K. Pavani, A.M. Babu, N.K. Giri, S.B. Rai, L.R. Moorthy. *J. Lumin.*, **130**, 1916 (2010).
- [34] J. Li, J. Yan, D. Wen, W. Ullah Khan, J. Shi, M. Wu, Q. Su, P.A. Tanner. *J. Mater. Chem. C* **4**, 8611, (2016).
- [35] V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink. *Chem. Mater.* **21**, 316 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская