

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ LiAl_5O_8 ,
АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА

© 2022 г. Н. М. Хайдуков^а, М. Н. Бреховских^{а, *}, Н. Ю. Кирикова^б,
В. А. Кондратюк^б, В. Н. Махов^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mbrekh@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 06.10.2021 г.

Принята к публикации 07.10.2021 г.

Методом высокотемпературных твердофазных реакций синтезированы керамические образцы литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца. Образцы, полученные в результате отжига в воздушной атмосфере в течение 4 ч при 1000, 1100, 1200 и 1300°C, идентифицированы как соединение LiAl_5O_8 , принадлежащее к структурной группе кубических шпинелей, которые кристаллизуются в пр. гр. $P4_132$. После отжига при температурах 1000–1200°C образцы с параметром кристаллической решетки $a = 7.923\text{--}7.925 \text{ \AA}$ показывают интенсивную красную люминесценцию ионов Mn^{4+} , имеющую узкую полосу свечения с максимумом при 662 нм. Зарядовая компенсация ионов Mn^{4+} , замещающих ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях решетки LiAl_5O_8 , достигается избыточным количеством ионов лития (по сравнению со стехиометрией), замещающих соседние с Mn^{4+} ионы Al^{3+} . Однако отжиг при более высокой температуре (1300°C) приводит к практически полному исчезновению люминесценции Mn^{4+} при 662 нм, хотя рентгенофазовый анализ показывает, что кристаллическая структура этих керамик остается прежней, принадлежащей к пр. гр. $P4_132$, но параметр решетки a становится равным 7.908 Å, точно соответствующим параметру монокристалла LiAl_5O_8 . Предполагается, что керамики, полученные при более низкой температуре и имеющие большую величину параметра решетки, являются твердыми растворами, в которых некоторая часть ионов Al^{3+} замещена более крупными ионами Li^+ . Такие твердые растворы не являются стабильными и теряют ионы Li^+ при отжиге при высокой температуре, переходя в стехиометрическое соединение LiAl_5O_8 . В стехиометрическом LiAl_5O_8 ионы Mn^{4+} не могут быть стабилизированы в октаэдрических позициях из-за отсутствия механизма зарядовой компенсации, и красная люминесценция ионов Mn^{4+} в таких образцах отсутствует.

Ключевые слова: керамика, люминесценция, шпинель, ионы марганца, красный люминофор

DOI: 10.31857/S0044457X22040092

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается постоянный рост публикаций по синтезу и исследованию новых люминофоров для источников света, основанных на использовании светодиодов, излучающих в ближней УФ- или синей спектральной области, для возбуждения одного или нескольких конвертирующих люминофоров [1]. Необходимо отметить, что повсеместно используемые в бытовом освещении светодиодные лампы белого света представляют комбинацию синего светодиода и желтого люминофора YAG : Ce^{3+} , в частности с добавлением красного люминофора, обычно на основе нитридной матрицы, содержащей ионы Eu^{2+} , для получения теплого белого света. В связи

с этим одним из основных направлений таких исследований является поиск новых эффективных красных люминофоров, активированных ионами переходных металлов, т.е. люминофоров, не содержащих ионы редкоземельных элементов. В частности, люминесцентные материалы, обладающие узкополосным излучением в красной области спектра вследствие излучательных переходов в ионах Mn^{4+} , активно исследуются для разработки перспективных красных люминофоров, возбуждаемых синими светодиодными чипами [2–6].

В кристаллических соединениях ионы Mn^{4+} способны замещать катионы с меньшим зарядом, в частности, ионы Al^{3+} в октаэдрических позици-

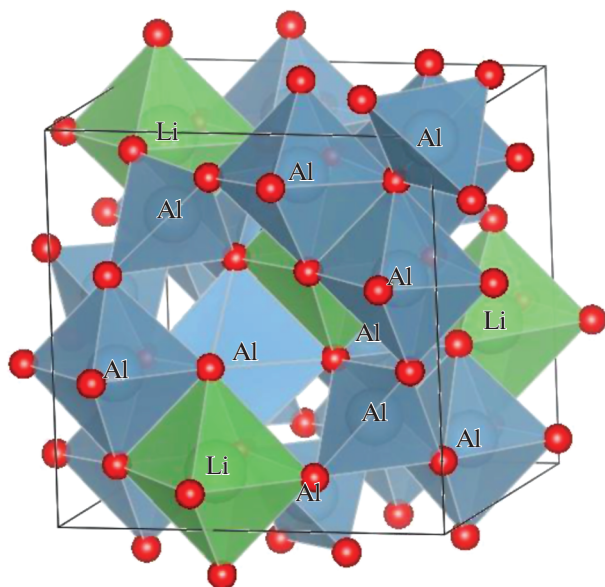


Рис. 1. Кристаллическая структура LiAl_5O_8 (пр. гр. $P4_132$).

ях, и в таком случае для стабилизации ионов Mn^{4+} в структуре кристаллической матрицы необходима зарядовая компенсация. Для такой компенсации заряда часто используется солегирование ионов Mn^{4+} ионами Mg^{2+} или Li^+ , которые замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях [7, 8]. Соответственно, магний-алюминиевые и литий-алюминиевые шпинели являются весьма перспективными матрицами для легирования ионами Mn^{4+} , в которые не требуется внедрять компенсирующие ионы, отличные от ионов кристаллической основы люминофора.

Алюминат лития LiAl_5O_8 рассматривается как перспективная матрица для разработки люминофоров, содержащих ионы 4f- и 3d-элементов. Исследования спектроскопических свойств сложного оксида LiAl_5O_8 , содержащего оптически активные ионы, показывают, что синтез алюмината LiAl_5O_8 с избытком недостатком Li_2O по сравнению со стехиометрическим составом вызывает изменения в кристаллическом поле, действующем на оптически активный ион, что влияет на структуру спектров поглощения и излучения люминофора, в частности, вследствие образования кислородных вакансий [9, 10].

Соединение LiAl_5O_8 имеет кристаллическую структуру шпинельного типа, основу которой составляет плотноупакованная кубическая кислородная подрешетка, а катионы могут занимать два типа позиций: с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением ионами кислорода. В LiAl_5O_8 ионы Li^+ и Al^{3+} в отношении 1 : 3 занимают два типа октаэдрических позиций, а именно: ионы

Li^+ занимают октаэдрическую позицию 4b, тогда как часть ионов Al^{3+} занимает октаэдрическую позицию 12d. Остальные ионы Al^{3+} занимают тетраэдрическую позицию 8c кристаллической решетки [11, 12]. Кристаллическая структура LiAl_5O_8 , воспроизведенная с использованием программного обеспечения VESTA [13] и файла *.cif из открытой базы данных Materials Project [14], показана на рис. 1. Структура решетки шпинели $(\text{Al})_8[\text{Li}_{0.5}]_{4b}[\text{Al}_{1.5}]_{12d}\text{O}_4$, где круглые скобки обозначают тетраэдрическую, а квадратные – октаэдрическую позицию, относится к пр. гр. $P4_132$.

Люминесценцию ионов Mn^{4+} в матрице LiAl_5O_8 изучали авторы [15], однако в работе не были проведены подробные исследования зависимости люминесцентных свойств люминофоров LiAl_5O_8 , содержащих ионы марганца, от условий синтеза. В настоящей работе исследованы особенности структурных и люминесцентных свойств керамических люминофоров, полученных на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца, в зависимости от условий синтеза, а именно от температуры и длительности отжига, а также от влияния ионов лития на эти свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамики литий-алюминиевых шпинелей, содержащие 0.2 ат. % ионов марганца относительно ионов алюминия, синтезированы методом высокотемпературных твердофазных реакций с использованием Li_2CO_3 (99.99%), Al_2O_3 (99.99%) и MnO_2 (99.999%). Принимая во внимание высокую летучесть Li_2O , для синтеза литий-алюминиевых шпинелей использовали мольное соотношение исходных компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ и $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равное 2.5 для синтеза неактивированных и активированных образцов соответственно, т.е. исходная смесь содержала в два раза больше ионов Li^+ по сравнению со стехиометрическим составом LiAl_5O_8 . Исходные реактивы смешивали в этаноле и растирали в агатовой ступке для гомогенизации. После просушки порошковые смеси одноосно прессовали в матрице из нержавеющей стали при давлении ~150 МПа в таблетки диаметром 10 мм и толщиной ~2 мм. Для уменьшения потери Li_2CO_3 и затем Li_2O при термической обработке, а также для стабилизации ионов марганца в четырехвалентном состоянии спрессованные таблетки подвергали предварительному последовательному отжигу при температурах 500, 700 и 900°C в корундовых тиглях [16, 17]. Для исследования использовали образцы, подвергнутые дополнительному последовательному отжигу при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°C в течение 4–20 ч

Таблица 1. Условия отжига и параметры кубической кристаллической решетки литий-алюминиевых керамик

Образец	Активатор	t , °C	Длительность, ч	Параметр решетки, Å
LI	Mn	1000	4	7.925
LII	Mn	1100	4	7.924
LIИ	Mn	1200	4	7.923
LIV-1	Mn	1300	4	7.912
LIV-2	Mn	1300	8	7.908
LIV-3	Mn	1300	12	7.908
LV	—	1300	8	7.908

в воздушной атмосфере. Перед каждым отжигом таблетки растирали и прессовали заново. Полученные керамические таблетки полировали для исследования их люминесцентных свойств.

Фазовый состав и структуру синтезированных керамик контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для идентификации синтезированных соединений использовали пакет программ Diffrac.eva (Bruker) и базу кристаллографических данных ICDD PDF-2. Идентификаторы, детали условий отжига и параметры кристаллической решетки для полученных керамик приведены в табл. 1.

Спектры люминесценции синтезированных образцов исследовали на установке [16–18], в состав которой в качестве возбуждающих источников излучения входили УФ (385 нм) и синий (455 нм) светодиоды фирмы Mightex, управляемые контроллером SLA-1000-2, которые являются аналогами светодиодных источников белого света. Спектры люминесценции анализировали с помощью светосильного монохроматора МДР-12, управляемого с персонального компьютера через контроллер КСП-3.3.001.0 (ОКБ “Спектр”).

Спектры возбуждения люминесценции синтезированных образцов исследовали с использованием спектрофлуориметра CM 2203 (Solar, Минск). Источник излучения в приборе — импульсная ксеноновая лампа FX-4401 (Perkin Elmer Optoelectronics) с длительностью импульса несколько микросекунд. Поэтому в приборе имеется также методика измерений кинетики люминесценции в субмиллисекундном диапазоне. Типичное спектральное разрешение при измерении спектров люминесценции и возбуждения люминесценции составляло 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные свойства синтезированных керамик

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что образцы керамик, подвергнутые отжигу в температурном диапазоне 1000–1300°C,

идентифицируются как литий-алюминиевые шпинели. В частности, полученные рентгенограммы синтезированных соединений (рис. 2) соответствуют имеющимся в базах данных рентгенограммам соединения LiAl_5O_8 , принадлежащего к пр. гр. $P4_132$, в которой ионы Li^+ и Al^{3+} упорядоченно занимают октаэдрические узлы решетки в соотношении 1 : 3, а остальные ионы Al^{3+} занимают тетраэдрические узлы. Однако параметр решетки a , определенный из величины межплоскостного расстояния $d(440)$, уменьшается с увеличением температуры и (или) длительности отжига от 7.925 Å для керамики, отожженной при 1000°C (образец LI), до 7.908 Å для керамики, подвергнутой достаточно длительному отжигу при 1300°C (образец LIV-2). Следует отметить, что величина $a = 7.908$ Å точно соответствует параметру кубической кристаллической решетки, полученному в [11] для монокристалла, т.е. для идеально стехиометрического состава LiAl_5O_8 . Поскольку образцы были синтезированы при двухкратном избытке лития в исходной смеси реактивов по сравнению со стехиометрическим составом, можно предположить, что полученные керамики с параметрами кристаллической решетки больше, чем 7.908 Å, являются твердыми растворами, в которых некоторая часть ионов Al^{3+} замещена ионами Li^+ . Такие твердые растворы не являются стабильными и теряют ионы Li^+ при отжиге, переходя в стехиометрическое соединение LiAl_5O_8 , стабильное до конгруэнтного плавления при 1915°C [19]. При этом длительность отжига, необходимого для полного перехода в стехиометрический LiAl_5O_8 , зависит, очевидно, от температуры отжига. Соответственно, принимая во внимание значительно больший ионный радиус Li^+ (0.76 и 0.59 Å в октаэдрической и тетраэдрической координации соответственно [20]) по сравнению с Al^{3+} (0.535 и 0.39 Å в октаэдрической и тетраэдрической координации соответственно), вполне закономерно, что происходит уменьшение параметра решетки синтезированных образцов твердых растворов керамик при потере ионов Li^+ . Дополнительным аргумен-

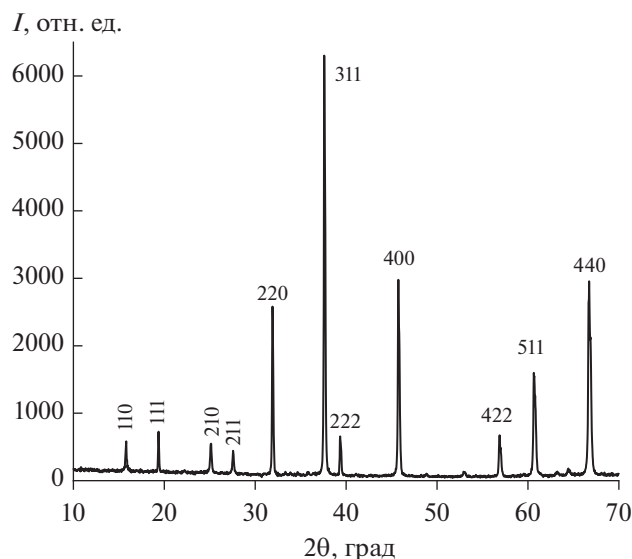


Рис. 2. Рентгенограмма литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1300°C (образец LIV-2). Рентгенограмма индиферирована в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 7.908 \text{ \AA}$. Рядом с пиками указаны индексы Миллера соответствующих плоскостей кристаллической решетки (hkl).

том в пользу образования твердых растворов гетероэвентного замещения является то, что полная ширина на половине высоты (FWHM) дифракционных пиков становится меньше с увеличением температуры и продолжительности отжига, т.е. степень кристалличности образцов при такой обработке повышается.

Люминесцентные свойства синтезированных керамик

Спектральные свойства люминесценции Mn^{4+} в литий-алюминиевых шпинелях. Исследования люминесцентных свойств легированных ионами марганца керамик, синтезированных при различных температурах, выявили существенные различия в люминесцентных свойствах образцов, отожженных при 1000–1200°C, по сравнению с образцами после отжига при 1300°C, хотя, как было показано выше на основании результатов рентгенофазового анализа, все эти керамические образцы кристаллизуются в пр. гр. $P4_132$ и являются твердыми растворами на основе LiAl_5O_8 . В спектре люминесценции керамик, синтезированных при 1000–1200°C, преобладает относительно узкая полоса излучения в красной области с пиком при 662 нм и FWHM ~20 нм, которая подавлена в образцах, подвергнутых отжигу при 1300°C, и имеются также более широкие боковые полосы с коротковолновой и длинноволновой сторон основной полосы (рис. 3). Следует отметить прак-

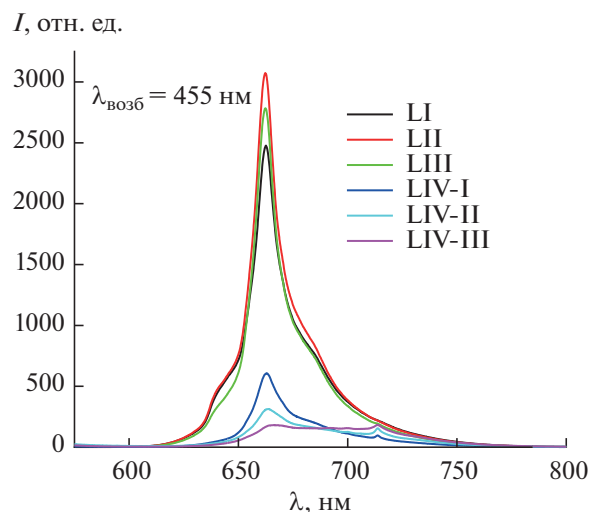


Рис. 3. Спектры люминесценции ионов Mn^{4+} в керамике литий-алюминиевых шпинелей, синтезированных при 1000, 1100, 1200 и 1300°C. Для температуры синтеза 1300°C показаны спектры трех образцов с различной длительностью отжига: 4, 8 и 12 ч. Длина волны возбуждающего излучения составляет 455 нм.

тически полное отсутствие излучения в зеленой спектральной области для этих образцов, обусловленное, по-видимому, люминесценцией ионов Mn^{2+} .

Спектр возбуждения красной люминесценции имеет три полосы с максимумами при ~450, ~370 и ~305 нм (рис. 4). Наблюдаемые спектры люминесценции и возбуждения люминесценции хорошо соответствуют ожидаемым для люминесценции ионов Mn^{4+} . Согласно схеме энергетических уровней Mn^{4+} , представленной на диаграмме Та-набе–Сугано (ТС) для электронной конфигурации $3d^3$ в октаэдрическом кристаллическом поле (КП) [21], легированные Mn^{4+} люминофоры демонстрируют широкие полосы поглощения (возбуждения) в синей и ближней УФ-спектральных областях, которые обусловлены относительно сильными разрешенными по спину переходами в ионе Mn^{4+} , а именно: ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (полоса 450 нм) и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (полоса 370 нм) соответственно, тогда как люминесценция происходит за счет запрещенного по спину перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Mn^{4+} . Полоса возбуждения при ~305 нм обусловлена переходом с переносом заряда $\text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$. Соответственно, узкую полосу при 662 нм можно отнести к бесфононной линии (БФЛ) перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в ионе Mn^{4+} , а более длинноволновые и коротковолновые боковые полосы — к стоксовым и антистоксовым вибранным полосам этого перехода соответственно. Очевидно, что ионы Mn^{4+} замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры литий-алюминиевых шпинелей, по-

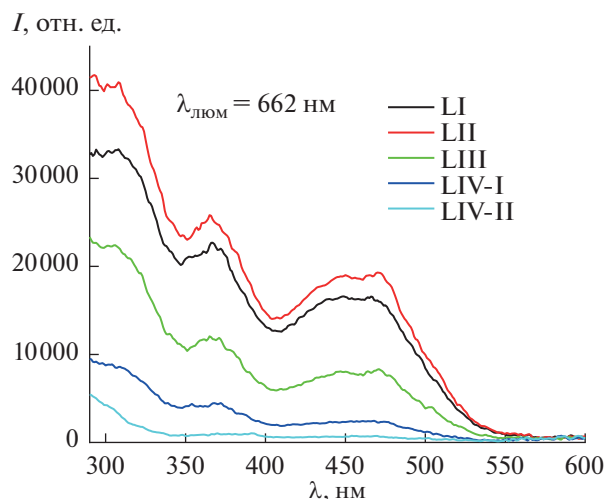


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции при 662 нм ионов Mn^{4+} в керамиках литий-алюминиевых шпинелей, синтезированных при 1000, 1100, 1200 и 1300°C. Для температуры синтеза 1300°C показаны спектры двух образцов с различной длительностью отжига: 4 и 8 ч.

сколько ионы Mn^{4+} и Al^{3+} имеют очень сходные ионные радиусы в октаэдре, а именно 0.53 и 0.535 Å соответственно [20]. При этом компенсация заряда может быть достигнута в результате гетеровалентного замещения некоторых соседних с Mn^{4+} ионов Al^{3+} ионами Li^+ : $\text{Mn}^{4+} + 2\text{Li}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$. Такое замещение реализуется в нестабильных твердых растворах литий-алюминиевых шпинелей, принимая во внимание, что компенсирующие ионы Li^+ имеются в избытке в таких соединениях и отсутствуют в соединениях стехиометрического состава LiAl_5O_8 , образующихся в результате термической обработки твердых растворов.

Кривые затухания красной люминесценции Mn^{4+} (рис. 5), очевидно, не соответствуют одноэкспоненциальному распаду, но двухэкспоненциальная функция достаточно хорошо имитирует форму кривых затухания. Кроме того, форма кривых изменяется при изменении длины волны детектирования. Быстрая компонента затухания люминесценции, регистрируемой в диапазоне 662–750 нм, составляет ~0.33 мс, что характерно для люминесценции ионов Mn^{4+} в различных оксидных матрицах [6]. Вклад медленной компоненты затухания люминесценции возрастает с увеличением детектируемой длины волны с 662 до 750 нм. Этот факт указывает на то, что данный спектр люминесценции соответствует распаду по крайней мере из двух разных люминесцентных центров.

Следует отметить, что общая ширина спектра красной люминесценции значительно шире, чем можно было ожидать для одного оптического

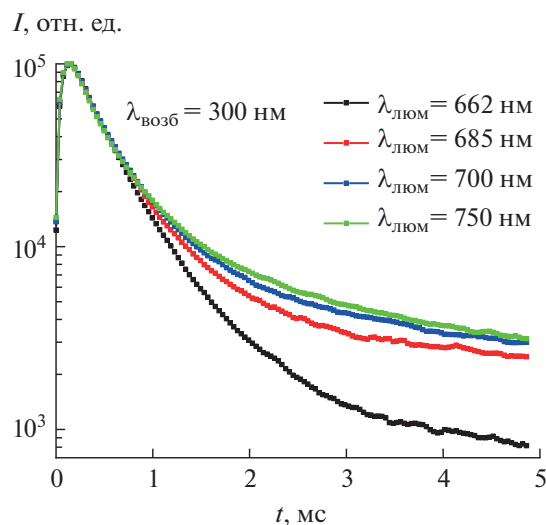


Рис. 5. Кривые затухания люминесценции, регистрируемой при различных длинах волн в пределах полосы красной люминесценции ионов Mn^{4+} , для образца литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1100°C (образец LII). Длина волны возбуждающего излучения равна 300 нм.

центра Mn^{4+} , для которого спектральная ширина стоксовой или антистоксовой боковой полосы должна быть порядка энергетического диапазона колебательных мод (~800 cm^{-1}) октаэдра $[\text{MnO}_6]^{8-}$ в $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Mn}^{4+}$ [3, 22]. Очевидно, что некоторое разупорядочение решетки около ионов Mn^{4+} , вызванное присутствием ионов Li^+ на соседних октаэдрических позициях 12d, приводит к уширению БФЛ и вибронных линий. С другой стороны, это уширение не может быть очень большим, так как энергия излучающего состояния ${}^2\text{E}$ иона Mn^{4+} не зависит от силы КП согласно диаграмме ТС для ионов d^3 в октаэдрическом КП, а сдвиг спектра обусловлен нефелоксетическим эффектом, который зависит, в частности, от величины локальных искажений вокруг иона Mn^{4+} , вызванных присутствием ионов Li^+ . Это уширение можно оценить по ширине полосы 662 нм, идентифицированной как БФЛ перехода ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в Mn^{4+} , которая равна ~450 cm^{-1} . Такое относительно большое уширение может быть вызвано дополнительным сдвигом энергии излучающего состояния ${}^2\text{E}$ для ионов Mn^{4+} , находящихся в различных зернах поликристаллических керамических образцов, которые могут иметь разный состав твердых растворов и, соответственно, несколько разное локальное окружение вблизи ионов Mn^{4+} . Следовательно, можно предположить, что в синтезированных керамиках твердых растворов литий-алюминиевых шпинелей существует непрерывный ряд оптических центров Mn^{4+} с изменяющимся локальным окружением.

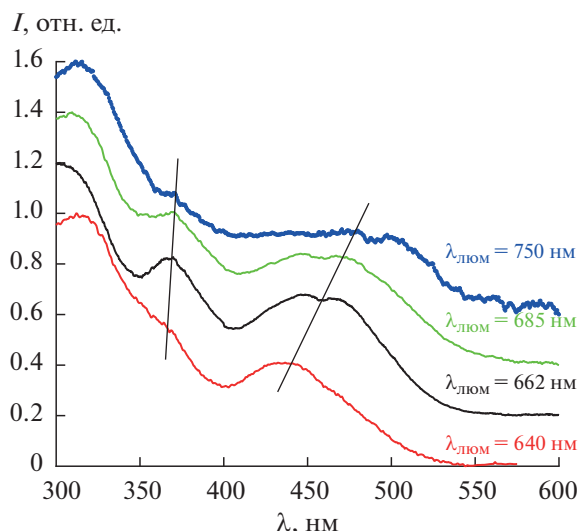


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ионов Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели, синтезированной при 1100°C (образец ЛП). Спектры измерены при регистрации на различных длинах волн в пределах полосы красной люминесценции: 640, 662, 685 и 750 нм. Спектры сдвинуты по вертикали. Прямые линии на рисунке даны только в качестве ориентира для глаз.

Наличие множества различных оптических центров Mn^{4+} в образцах подтверждается измерениями спектров возбуждения люминесценции при регистрации на различных длинах волн в пределах ширины спектра люминесценции (рис. 6). Как видно из рисунка, положение характерных полос в спектрах возбуждения люминесценции (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ и ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$) смещается от более коротких к более длинным волнам при изменении детектируемой длины волны люминесценции от коротковолновой к длинноволновой части спектра. Кроме того, форма спектра возбуждения люминесценции также изменяется с увеличением длины волны детектируемого излучения. Это может свидетельствовать о том, что люминесценция оптического центра другого типа вносит свой вклад в длинноволновую часть спектра люминесценции.

Температурная зависимость люминесценции Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели. Температурные зависимости структуры спектра и интенсивности люминесценции ионов Mn^{4+} в литий-алюминиевой шпинели исследованы в диапазоне от 22 до 300°C для образца, подвергнутого отжигу при 1200°C (рис. 7). Из рисунка видно, что даже при комнатной температуре наблюдается некоторое тушение люминесценции Mn^{4+} . Интенсивность люминесценции уменьшается на 50% при температуре $\sim 140^\circ\text{C}$. Наблюдаемая температурная зависимость интенсивности люминесценции может быть описана хорошо известной формулой

для температурного тушения через энергетический барьер (энергию активации):

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность люминесценции при $T = 0$ К, A характеризует скорость температурного тушения, k_B — постоянная Больцмана, E_a — энергетический барьер для температурного тушения. Величина E_a , полученная в результате моделирования этой функцией экспериментальных температурных зависимостей, дает оценку энергетического барьера для температурного тушения 0.33 ± 0.02 эВ.

Температурная зависимость спектра люминесценции Mn^{4+} демонстрирует специфическое поведение в коротковолновой части спектра. Известно, что даже при наличии температурного тушения интенсивность антистоксовых вибронных полос люминесценции может увеличиваться с ростом температуры в соответствии с выражением [3, 4]:

$$I_{a-s}(T) = I(T) / \left(\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right), \quad (2)$$

где $I(T)$ — температурная зависимость интенсивности люминесценции, описываемая формулой (1), $h\nu$ — энергия фононов колебаний решетки, k_B — постоянная Больцмана. Действительно, такое поведение с изменением температуры наблюдается для самой коротковолновой области спектра люминесценции (рис. 8), т.е. для самой коротковолновой части антистоксова крыла полосы люминесценции, которое соответствует наиболее высокоэнергетичным фононам. Энергия фононов, полученная в результате моделирования экспериментальной температурной зависимости формулой (2), равна 544 см^{-1} , что хорошо соответствует ожидаемой величине энергии высокоэнергетичной моды (ν_3) колебаний октаэдрического комплекса $[\text{MnO}_6]^{8-}$ [3, 22].

Примесная люминесценция ионов Cr^{3+} в литий-алюминиевой шпинели. Необходимо отметить, что степень чистоты химических реактивов, используемых для синтеза, часто является недостаточно высокой, и это приводит к появлению люминесценции неконтролируемых примесных ионов, в частности ионов Cr^{3+} , являющихся типичной примесью в алюминийсодержащих соединениях [23]. Неактивированные образцы литий-алюминиевой шпинели, принадлежащей к пр. гр. $P4_132$ (образец LV), демонстрируют спектры люминесценции, в которых доминируют характерные узкие линии люминесценции ионов Cr^{3+} при 700 и 714 нм [24] (рис. 9). Люминесценция примесного Cr^{3+} может вносить указанный выше вклад в

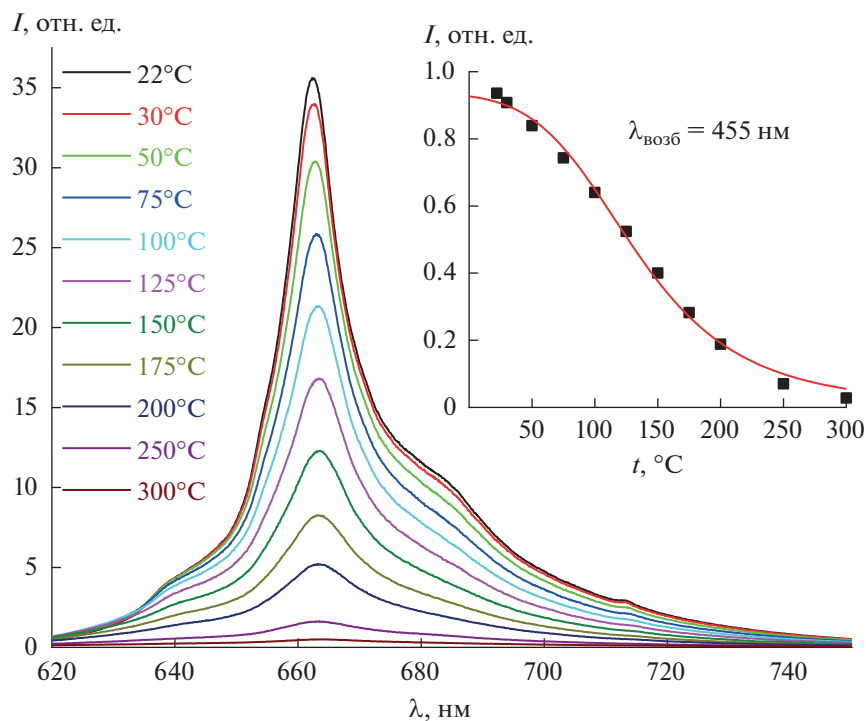


Рис. 7. Температурные зависимости структуры спектра и интенсивности (на вставке) люминесценции ионов Mn^{4+} в керамике литий-алюминиевой шпинели, подвергнутой термической обработке при 1200°C (образец ЛП). Линия на вставке — моделирование экспериментальной температурной зависимости интенсивности люминесценции по формуле (1). Длина волны возбуждающего излучения 455 нм.

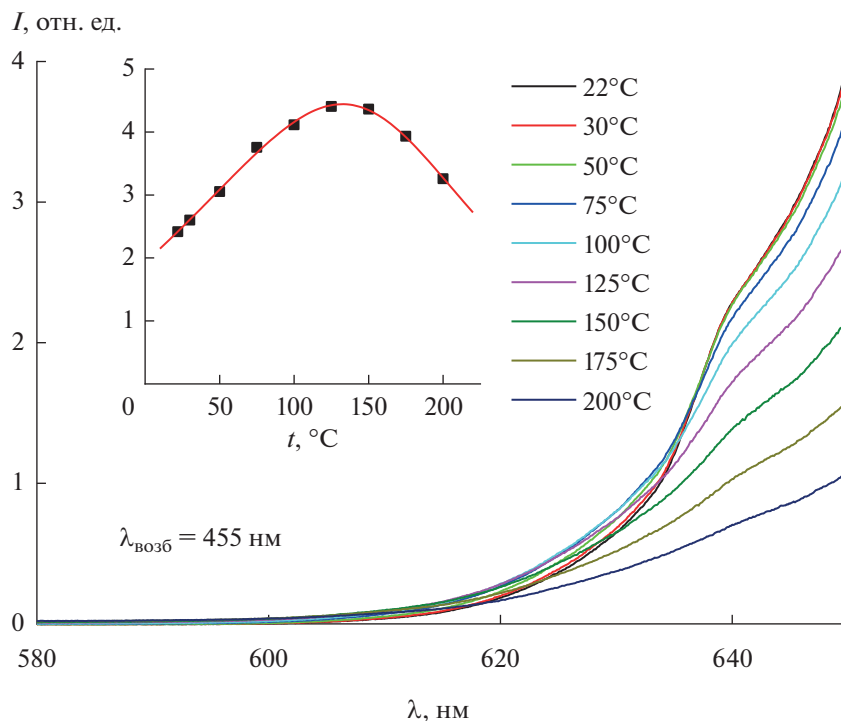


Рис. 8. Температурная зависимость формы и интенсивности (проинтегрированной в диапазоне 580–625 нм) коротковолновой части спектра люминесценции ионов Mn^{4+} в керамике литий-алюминиевой шпинели, подвергнутой термической обработке при 1200°C (образец ЛП). Линия на вставке — моделирование экспериментальной температурной зависимости интенсивности коротковолновой части спектра люминесценции по формуле (2). Длина волны возбуждения 455 нм.

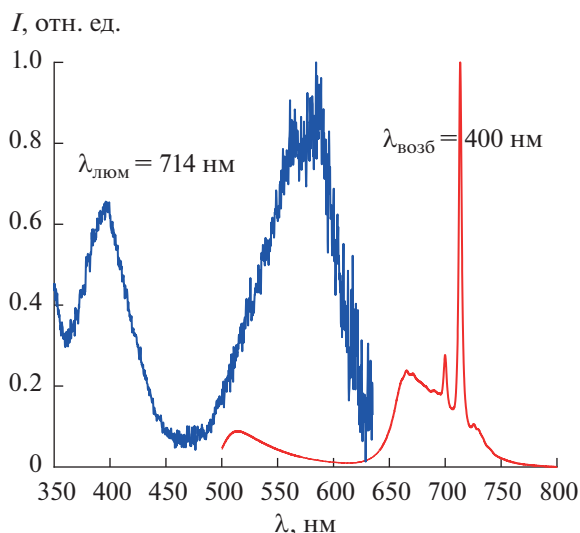


Рис. 9. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ионов Cr^{3+} в неактивированной литий-алюминиевой шпинели (пр. гр. $P4_132$, $a = 7.908$), отожженной при 1300°C (образец LV).

длинноволновую часть спектра люминесценции активированных марганцем керамик LiAl_5O_8 .

В работе [15] спектр люминесценции, зарегистрированный в области $700\text{--}760$ нм для активированного марганцем LiAl_5O_8 , был отнесен к люминесценции ионов Mn^{4+} , причем было указано, что спектр наблюдается практически в той же области, что и для ионов Cr^{3+} в этом соединении. Однако, как было показано выше, образцы керамик LiAl_5O_8 , синтезированных при температуре 1300°C , т.е. имеющих практически “идеальную” стехиометрию, не могут принять на свои октаэдрические позиции $12d$ ионы Mn^{4+} , однако могут быть легко активированы ионами Cr^{3+} , для которых не требуется зарядовая компенсация. Принимая во внимание эти факты, можно предположить, что спектр люминесценции в области $700\text{--}760$ нм, полученный в работе [15] для активированного марганцем LiAl_5O_8 , может быть обусловлен присутствием в образце примесных ионов Cr^{3+} , а не люминесценцией Mn^{4+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезирована серия керамических люминофоров на основе литий-алюминиевых шпинелей, активированных ионами марганца, и исследованы изменения параметра кубической кристаллической решетки и люминесцентных свойств полученных керамик в зависимости от условий синтеза. Установлено, что при соотношении исходных компонентов $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равном 2.5,

последовательный отжиг при температурах 1000 , 1100 , 1200 и 1300°C в течение 4 ч приводит к получению соединений, идентифицируемых как кубические LiAl_5O_8 , кристаллизующиеся в пр. гр. $P4_132$ с параметрами элементарной ячейки, изменяющимися от 7.925 до 7.912 Å. Дополнительный отжиг при температуре 1300°C в течение 4 ч приводит к получению образцов с параметром решетки $a = 7.908$ Å, точно соответствующим параметру, полученному при структурном исследовании монокристалла LiAl_5O_8 . Последующий отжиг образцов в течение ~ 20 ч не приводит к изменению этого параметра.

Установлено, что люминесцентные свойства синтезированных люминофоров могут сильно варьироваться при изменении условий синтеза. Легированные марганцем керамики литий-алюминиевых шпинелей (пр. гр. $P4_132$, параметр $a > 7.908$ Å), последовательно отожженные при температурах 1000 , 1100 и 1200°C в течение 4 ч на воздухе, демонстрируют интенсивную красную люминесценцию Mn^{4+} с довольно узкой полосой излучения с пиком при 662 нм (БФЛ перехода ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ в Mn^{4+}). С другой стороны, отжиг при температуре 1300°C приводит к подавлению полосы излучения при 662 нм. Эффект усиливается с увеличением продолжительности отжига, т.е. полоса люминесценции при 662 нм почти полностью исчезает после отжига при 1300°C в течение 8 ч.

Необходимым условием компенсации заряда и стабилизации ионов Mn^{4+} в октаэдрической позиции при замещении Al^{3+} является наличие ионов Li^+ в этой позиции. Учитывая это, можно предположить, что при синтезе литий-алюминиевой шпинели при отношении исходных реактивов $(0.998\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.002\text{Mn}_2\text{O}_4)/\text{Li}_2\text{CO}_3$, равном 2.5, образуется твердый раствор, в котором часть ионов Al^{3+} в октаэдрической позиции замещена на более крупный ион Li^+ по сравнению со стехиометрическим соединением LiAl_5O_8 . Последующий отжиг твердых растворов литий-алюминиевой шпинели (пр. гр. $P4_132$, параметр $a > 7.908$ Å) приводит к потере ионов Li^+ и образованию стабильного соединения LiAl_5O_8 , в котором отсутствуют ионы Li^+ для компенсации заряда Mn^{4+} .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФИАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00407).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nair G.B., Swart H.C., Dhoble S.J.* // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 109. P. 100622.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100622>
2. *Zhou Q., Dolgov L., Srivastava A.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 2652.
<https://doi.org/10.1039/c8tc00251g>
3. *Adachi S.* // J. Lumin. 2018. V. 202. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. *Adachi S.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. P. 016001.
<https://doi.org/10.1149/2.0022001JSS>
5. *Kim Y.H., Ha J., Im W.B.* // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 11. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.011>
6. *Dhoble S.J., Priya R., Dhoble N.S., Pandey O.P.* // Luminescence. 2021. V. 36. № 3. P. 560.
<https://doi.org/10.1002/bio.3991>
7. *Meng L., Liang L., Wen Y.* // Sci. Adv. Mater. 2017. V. 9. P. 456.
<https://doi.org/10.1166/sam.2017.2320>
8. *Jansen T., Gorobez J., Kirm M. et al.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2018. V. 7. P. R3086.
<https://doi.org/10.1149/2.0121801jss>
9. *Silva A.J.S., Freitas S.M., Nascimento P.A. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 15. P. 18994.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.140>
10. *Teixeira V.C., Silva A.J.S., Manali I.F. et al.* // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.029>
11. *Famery R., Queyroux F., Gilles J.-C. et al.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 30. P. 257.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90107-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90107-5)
12. *Kriens M., Adiwidjaja G., Guse W. et al.* // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte. 1996. V. 8. P. 344.
13. *Momma K., Izumi F.* // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
14. *Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al.* // APL Materials. 2013. V. 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>
15. *McNicol B.D., Pott G.T.* // J. Lumin. 1973. V. 6. P. 320.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(73\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(73)90027-6)
16. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 21351.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>
17. *Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1135.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
18. *Batygov S.Kh., Brekhovskikh M.N., Moiseeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1491.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621100028>
19. *Aoyama M., Amano Y., Inoue K. et al.* // J. Lumin. 2013. V. 136. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.012>
20. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. *Tanabe Y., Sugano S.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1954. V. 9. P. 776.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>
22. *Ji H., Hou X., Molokeev M. et al.* // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 5711.
<https://doi.org/10.1039/D0DT00931H>
23. *Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Khaidukov N.M.* // J. Lumin. 2020. V. 217. P. 116824.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116824>
24. *Pott G.T., McNicol B.D.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 132.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(73\)90145-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90145-X)