

**ФИЗИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
PHYSICAL SCIENCES
ФИЗИЧЕСКИЕ НАУКИ**

ӨОЖ 538.911
FTAXP 29.19.22

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2025-22-2-290-300>

^{1,2*}Пазылбек С.А.,

PhD, қауымдастырылған профессор, ORCID ID: 0000-0002-2318-9155,
e-mail: sapargali.pa@gmail.com

¹Ж.А. Тәшенев атындағы университет, Шымкент қ., Қазақстан

²Вильнюс университеті, Вильнюс қ., Литва

**НОБЕЛИЙМЕН БЕЛСЕНДІРІЛГЕН СТРОНЦИЙ АЛЮМИНАТЫНЫҢ
($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$) СИНТЕЗІ МЕН ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТІ****Аңдатпа**

Нобелиймен белсендірілген стронций алюминаты ($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$) әртүрлі концентрацияда золь-гель әдісі арқылы, бор қышқылын қолданып синтезделді. Алынған үлгілер ауада әртүрлі температурада қыздырылып, рентгендік дифракциялық (XRD) талдау нәтижелері бойынша 1300°C температурада бір фазалы $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ алынғаны анықталды. Стронций иондарын кальций иондарымен ішінара ауыстыру үшін құрамында 0,04 моль/г нобелий бар бірдей стронций алюминаты таңдалып, бір фазалы үлгілер кальцийдің $x\text{Ca} = 0,9$ -ға дейінгі концентрациясында алынды. Барлық үлгілердегі No^{3+} иондарының люминесценциясының ең жоғары салыстырмалы қарқындылығы осы иондардың $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ өтуіне сәйкес келетін спектрдің қызыл аймағында байқалды. Үлгілердің фотолюминесценциялық зерттеулерінде толқын ұзындықтары 465 нм және 560 нм болатын сәулеленумен қоздырғанда, жарық шығарудың ~652 нм, ~692 нм және ~694 нм максимумдары пайда болды. Синтезделген бір фазалы материалдардың барлық серияларында жарық шығарудың ең қарқынды шыңдары Sr^{2+} стронций иондарын Ca^{2+} иондарымен алмастырған қосылыстарда байқалды. Сканерлеуші электронды микроскоп (СЭМ) көмегімен түсірілген суреттерде $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$ бөлшектері қыздырудың аса жоғары температурасына байланысты бір-біріне жабысып қалған монолитті блоктар түрінде көрінді. Стронцийді кальциймен алмастыру синтезі бірдей температурада жүргізілгенімен, морфологияда өзгерістер байқалды: Ca^{2+} иондарымен жартылай ауыстырылған алюминат бөлшектерінің алтыбұрышты пішіні айқын көрінді.

Тірек сөздер: стронций алюминаты, золь-гель әдісі, люминесценция, XRD, СЭМ.

Кіріспе

Заманауи технологияның ажырамас бөлігі – люминесцентті материалдар. Стронций алюминаттары химиялық тұрақты материалдар, сондықтан сирек кездесетін металдарды белсендіруге өте қолайлы. Сондықтан сирек кездесетін металдарды таңдау көрінетін жарық саласында ғана емес, сонымен қатар инфрақызыл сәулелену саласында да эмиссияға мүмкіндік береді [1]. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}$ стронций алюминатында Стокс ығысуы аз болуына байланысты,

оның кванттық тиімділігі жоғары болатындығын және люминесценттік қасиеттерін [2–6] авторлары зерттеген. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ люминофорларын көк жарықпен (450 нм) тиімді қоздыруға және 630–680 нм диапазонында қызыл жарықты шығаруға болатындығын және инкапсуляцияланған құрылғы люминофорлардың ақ жарықты диодтарының түс көрсетуін жақсартатынын көрсетеді [7]. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+/3+}$ люминофоры коэффициенттік оптикалық термометрияда қолдану үшін перспективті, температураға сезімтал материал ретінде қолдануға болатындығын көрсетеді [8].

Фосфордың ішінде сирек жер иондары бар сілтілі жер алюминаттары көк және қызыл аймақтарда күшті люминесценциясы бар функционалды бейорганикалық материалдар болып табылады [9–11]. Бұл материалдар әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады, мәселен: апат белгілерін, жарығы аз эвакуациялау жүйелерін, әскери қолданбаларды, тоқыма талшықтарын, жарықтандыру құрылғыларын, шығу белгілерін және т.б. қамтуы мүмкін [12]. Бұл материалдар аса қауіпсіз, химиялық тұрақты, фототұрақтылығы өте жақсы, өте жоғары жарық шығару және сәулеленуден кейінгі ұзақ уақытқа созылатын жарқырау [13] арқасында әртүрлі керамикалық салаларда маңызды материалдарды құрайды [14].

Eu^{2+} және Dy^{3+} қоспалары қосылған SrAl_2O_4 мен $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ тамаша люминофорлар ретінде қарастырылып, зерттеушілердің қызығушылығын тудырып, фосфоресценцияны жақсарту үшін жүргізілген көптеген зерттеулер қоспаларға, молярлық қатынасқа және дайындау әдістеріне назар аударды [14–16]. Стронций алюминаттары болат және цемент өнеркәсібінде байланыстырушы зат ретінде біраз уақыттан бері қолданылып келеді. Ғылыми салада бұл материалдар ұзаққа созылған фотолюминесценциясының арқасында аса қызығушылыққа ие болды [17]. Әдебиеттерде стронций алюминаттарының әртүрлі фазалары сипатталған: SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ және $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, SrAl_4O_7 , $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Sr}_{10}\text{Al}_6\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$ [18, 19]. Стронций алюминаты $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ($4\text{SrO}-7\text{Al}_2\text{O}_3$) – орторомбты кристалды құрылым, Рmmа кеңістіктік топ (51) болып табылады [20]. Бұрынғы кеңестік зерттеушілер Наджина және т.б. [21] гидротермиялық әдіспен $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ [$\text{Al}_{10}\text{O}_{23}$] ($4\text{SrO}-7\text{Al}_2\text{O}_3$) монокристалын синтездеді және құрылымдық мәліметтерді келтірген. Сонымен қатар көптеген зерттеушілер сирек жер иондарының қоспасы мен қатынасы әсер еткендегі оптикалық қасиеттерін зерттеді [20], Al/Sr [22] қатынасы мен B_2O_3 қоспасының мөлшері арқылы [23] $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ немесе $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ люминофоры жоғары температура мен әлсіз атмосферада агломерациялау арқылы дайындалған.

Материалдар мен әдістер

Стронций алюминаты золь-гель әдісімен синтезделді. Sr–Al–O гельдерін синтездеу үшін $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (тазалығы 99% (CarlRoth, Германия)) мен $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (тазалығы 98% (Aldrich, Германия)) стехиометриялық мөлшерлері теңестірілді. Белсендірілген қосылыстарды синтездеу үшін сәйкес H_2O_2 (тазалығы 99,9% (Aldrich, Германия)) мөлшері, ал алмастырылған қосылыстар үшін $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (тазалығы 99% (AlfaAesar, Германия)) сәйкес мөлшерде алынады. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ стронций нитраты азот қышқылында (HNO_3 , тазалығы 66% (Reachem, Словакия)) ерітіледі, одан кейін $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ қосылады. Белсендірілген қосылыстар үшін алдымен H_2O_2 қышқылда ерітіледі, алмастырылған қосылыстар үшін $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ нитраттары $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ қосылады. Алынған қоспалар 60–65 °C температурада қыздыру арқылы араластырылады. Оларға комплекс түзуші глицерин ($\text{HOCH}_2\text{CHONCH}_2\text{OH}$, тазалығы 99% (Aldrich, Германия)) реагенті араластыруды тоқтатпай қосылады және жабық стаканда араластырылады. Алынған мөлдір, түссіз ерітінділерді ашық стакандарда араластыру арқылы буланады. Алынған гельдер 100 °C температурада кептіру шкафында 12 сағат бойы кептірілді және агат ұнтақтағышында мұқият ұсақталады. Алынған ұнтақ, оның бір бөлігіне 2,5% массалық бор қышқылын (H_3BO_3 , тазалығы 99,8% (CarlRoth, Германия)) қосқаннан кейін

пеште 900 °C температурада 8 сағат бойы қыздырылды. Органикалық қосылыстарды күйдіру және қалған нитраттарды ыдырату үшін қыздырылған қоспалар ағат ұнтақтағышында мұқият ұсақталып, 8 немесе 10 сағат бойы ауада 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C және 1600°C температурада қыздырылды [24, 25].

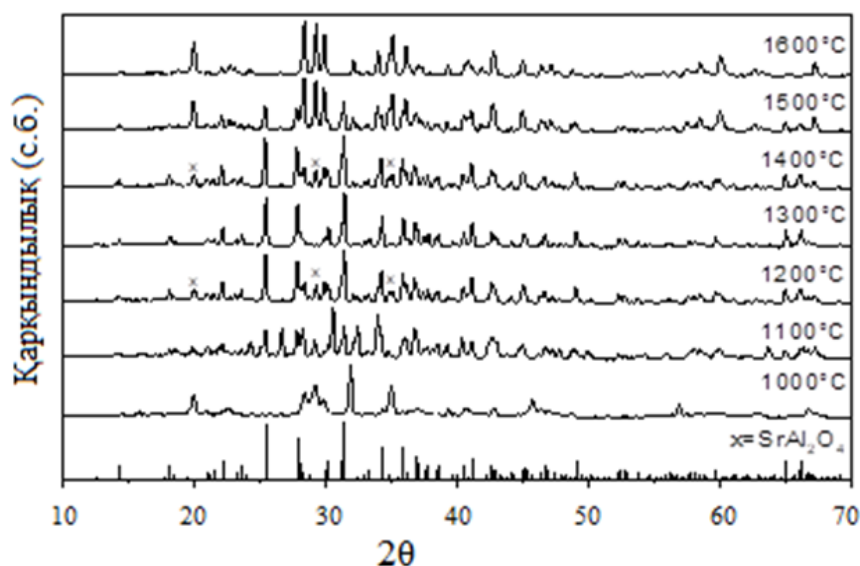
Синтез өнімдерінің рентгендік дифракция (XRD) спектрлері Cu K α сәулеленуін ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) пайдаланып Rigaku MiniFlex II дифрактометрінде (Брагг-Брентан геометриясы) жазылды. Сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) кескіндері Hitachi SU-70 микроскопымен алынды. Люминесценция R928P детекторы бар Edinburgh Instruments FLS920 құралында өлшенді.

Нәтижелер мен талқылау

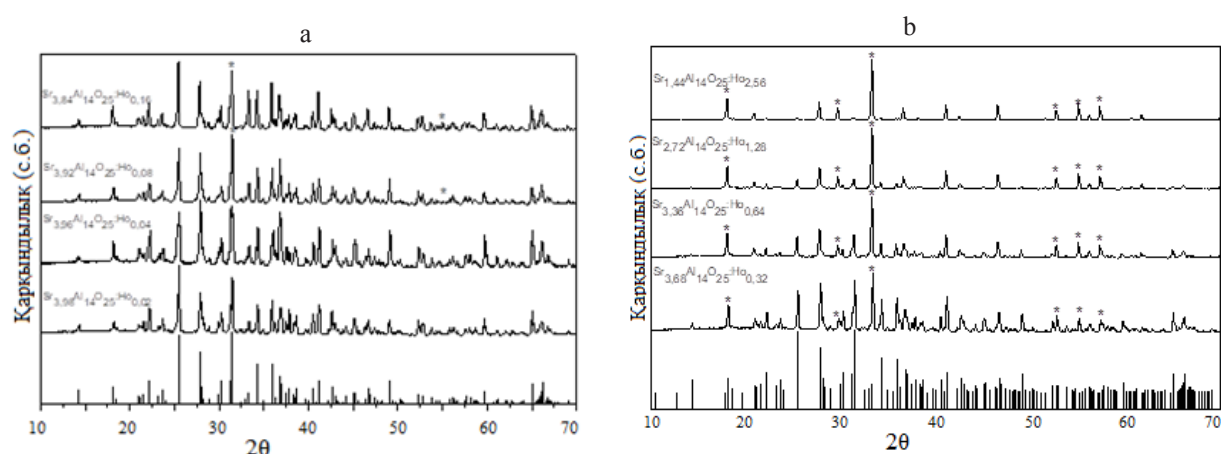
Бір фазалы $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ Sr–Al–O алу үшін бастапқы гельдер әртүрлі температурада қыздырылды. Синтезделген заттардың рентгендік дифракциялық (XRD) талдаулары бор қышқылын пайдаланбай $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ фазасын алу мүмкін еместігін көрсетті. Синтез кезінде бор қышқылын қолданылған үлгілердің XRD талдау нәтижелері 1-суретте көрсетілген.

1200°C және 1400°C температурада синтезделген үлгілер бір фазалы емес материал түзетіні анықталды. Алайда, 1300°C температурада бір фазалы $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ алу мүмкін болды. Сондықтан басқа синтездерді жүргізу үшін флюс ретінде үлесі бойынша 2,5% бор қышқылы қолданылып, үлгіні 1300 °C температурада 8 сағат бойы қыздыру шарттары таңдалады.

Золь-гель әдісімен синтезделіп 1300 °C температурада күйдірілген гольмий қосылған стронций алюминатының рентгендік дифрактограммалары 2-суретте көрсетілген. Бір фазалы стронций алюминатын гольмийдің төмен концентрациясында (0,02–0,04 моль/г) алуға болатынын 2-суреттегі дифрактограммадан көреміз. Гольмий концентрациясын жоғарылату арқылы қоспалы қосылыс – гольмий алюминий тотығы (гольмий алюминий гранаты) түзеледі. Стронций алюминаты $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ мен гольмий алюминий оксидінің $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ тән дифракциялық шағылысулары ұқсас 2θ мәндерінде орналасқан, сондықтан бұл қосылыстарды ажырату қиын, тек шыңдардың қарқындылығымен ерекшеленеді.



Сурет 1 – Бор қышқылымен синтезделген үлгілердің рентгендік дифрактограммалары. Вертикаль сызықтар $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ стандартты фазалық дифрактограммасы болып табылады; SrAl_2O_4 фазалық шыңдары x белгісімен [PDF#00–034–0379] белгіленген

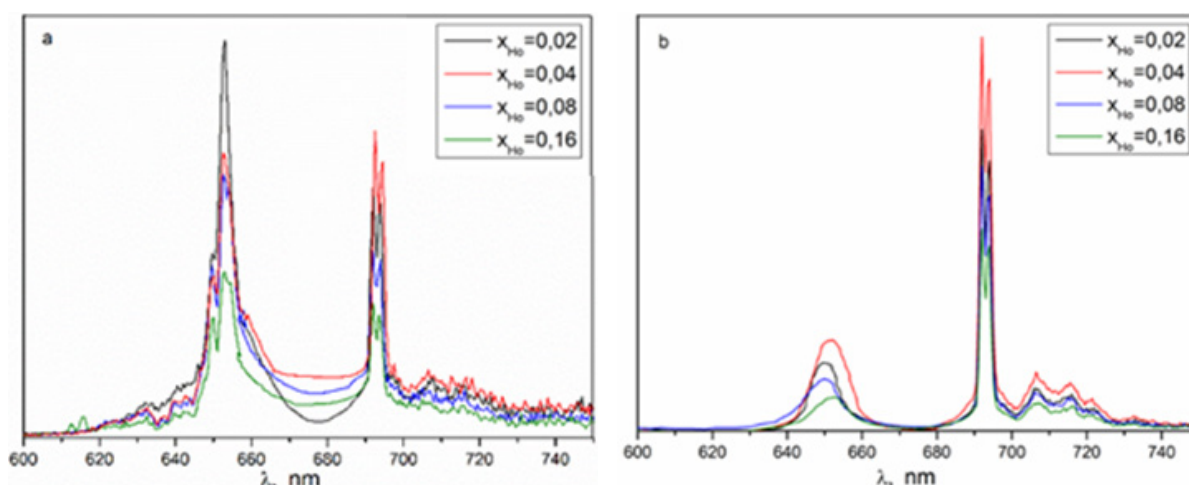


Сурет 2 – $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$ үлгілерінің рентгендік дифрактограммалары:
а) $x=0,02-0,16$ және б) $x = 0,32 - 2,56$. Вертикаль сызықтар стандартты $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ фазалық дифрактограммасы [PDF#00–074–1810] болып табылады;
 $\text{Ho}_3\text{Al}_{15}\text{O}_{12}$ фазалық шыңдары * белгісімен [PDF#00–076–0112] белгіленген

2-суреттегі рентгендік дифракция үлгіде гольмий мөлшері одан әрі жоғарылаған сайын барлық қосылыстар $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ фазасына тән шыңдардың бар екенін көрсетеді, бірақ бұл қосылыстардың ешқайсысы бір фазалы болмайды. Гольмий алюминий гранаты барлық үлгілерде кездеседі және гольмий концентрациясы 0,64 моль/г және одан да көп болғанда бұл фаза басым (сипатты шыңдар * белгісімен белгіленеді) болады.

Барлық үлгілердегі Ho^{3+} иондарының люминесценциясының ең жоғары салыстырмалы қарқындылығы осы иондардың $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ өтуіне сәйкес спектрдің қызыл аймағында болады. Үлгілердің фотолюминесценциялық зерттеулерінде қоздыру екі түрлі толқын ұзындығының көмегімен жүзеге асады.

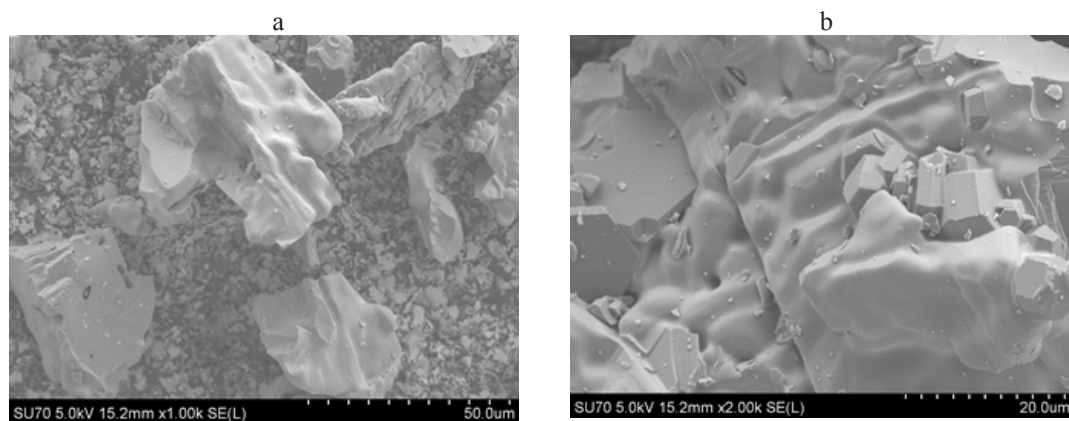
Толқын ұзындығы 465 нм сәулеленумен қоздыру кезінде гольмийдың ең аз төрт концентрациясы (0,02; 0,04; 0,08; 0,16) бар стронций алюминаттары үшін жарық шығарудың нәтижелері 3-суретте көрсетілген. Алынған нәтижелерден гольмийдың жарық шығаруының ең қарқындысы ~652 нм-де құрамында 0,02 моль/г мөлшердегі алюминатта болатынын көреміз. Жарық шығарудың ~692 нм және ~694 нм толқын ұзындықтарында қос шыңы да көрінеді. Бұл шыңдар 0,04 моль/г болатын қосылыстар үшін ең қарқынды екенін байқаймыз және құрамында 0,08 моль/г мен 0,16 моль/г гольмий бар қосылыстардың люминесценциясының төмендеуіне қоспалы зат – гольмий алюминий оксиді әсер етеді.



Сурет 3– $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$ жарық шығару спектрлері:
а) $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм және б) $\lambda_{\text{ex}} = 560$ нм

Қоздыру үшін толқын ұзындығы 560 нм болатын сәуле қолданғанда сол материалдардың жарық шығару спектрлері 3-суретте көрсетілген. Бұл толқын ұзындығында ~652 нм жарық шығару әлсіз болып, ал ~692 нм және ~694 нм жарық шығару максимумы пайда болады. Бұл жағдайда гольмийдің концентрациясына байланысты ең қарқынды люминесценция 0,04 моль/г болатын стронций алюминатымен сипатталады. Басқа концентрациясы жоғары қоспалары бар үлгілердің жарық шығару қарқындылығы бір фазалы үлгілерге карағанда аз болады. Концентрацияның жоғарлауымен жарық шығару спектрлерінің қарқындылығы азаяды. Осыған ұқсас үдеріс [26] әртүрлі аймақтағы иондар арасындағы энергия тасымалдау нәтижесімен түсіндіріледі. Ho^{3+} ион концентрациясының ұлғаюымен Ho^{3+} -ионы стронций торында жақындап Ho^{3+} – Ho^{3+} ион жұбын түзейді. Концентрация шектік мәннен асқанда концентрация механизмі өшеді. Сонымен қатар Ho^{3+} өте аз концентрацияда $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ тобымен әсерлеседі, ал аса жоғары концентрацияда оттегілік топтармен әсерлеседі. Концентрация сипатының өшуі негізгі деңгей мен қозған деңгей арасындағы резонанстық энергия тасымалдаумен байланысты болады.

Сканерлеуші электронды микроскоппен түсірілген суреттерде (4-сурет) стронций алюминатының бөлшектері монолитті блоктарға бір-біріне жабысып қалғанын көреміз. Мұндай беттік морфология балкудың аса жоғары температурасы кезінде ұсақ бөлшектердің бірігуі нәтижесінде пайда болады. Бөлшектердің өлшемі бірнеше жүздеген бөлшектерді кездейсоқ таңдау арқылы Fiji бағдарламасының ашық бастапқы коды бар ImageJ-дың көмегімен бағаланды. Үлгі үлкен поликристалды әртүрлі дұрыс емес пішінге ие бөлшектерден құралған, өлшемі 2–100 мкм аралығында болып табылады. Ұсақ бөлшектер де дұрыс емес пішінге ие және үлкен бөлшектердің жарылуының нәтижесі болып көрінеді.

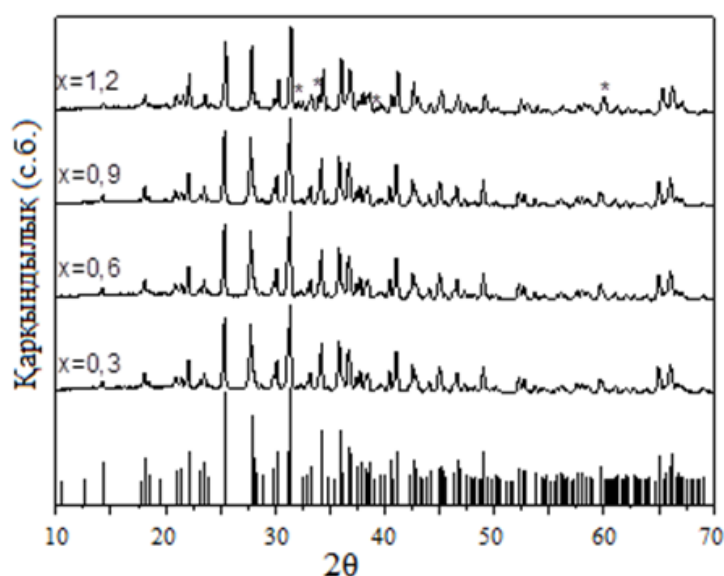


Сурет 4 – $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$ ($x = 0,04$) СЭМ суреттері: а) 50 мкм, б) 20 мкм

Стронций иондарын кальций иондарымен ішінара ауыстыру үшін құрамында 0,04 моль/г нобелий бар бірдей стронций алюминаты таңдалды. Гольмий $\text{Sr}_{(4x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0,04}$ үлгілеріне кальцийдің $x_{\text{Ca}}=0,3$ – $1,2$ сериясы дайындалды. Рентгендік дифракциялық талдау деректерінен бір фазалы үлгілердің $x_{\text{Ca}}=0,9$ -ға дейін алынатынын 5-суреттен көруге болады. Ал үлкен концентрацияда қосымша $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ фазасы алынады.

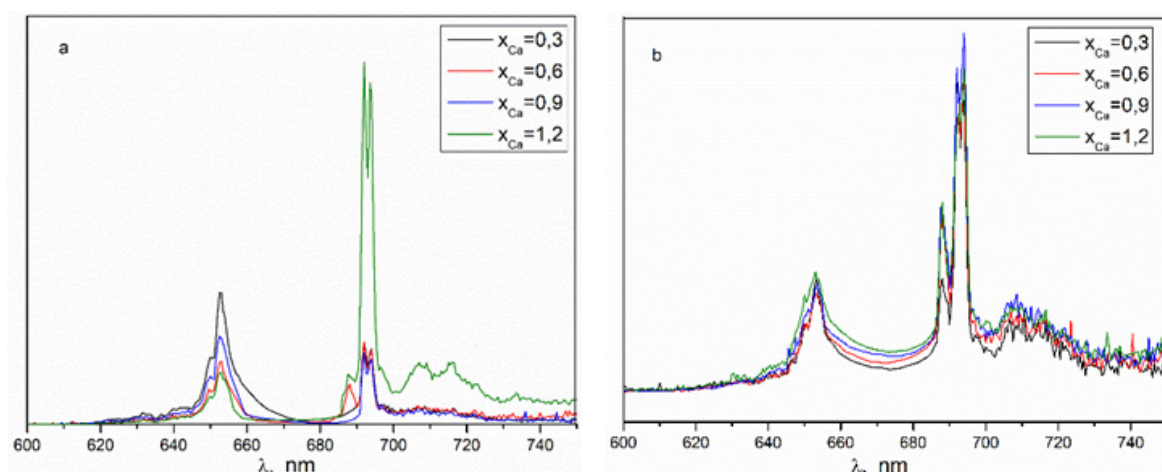
$\text{Sr}_{(4x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0,04}$ қосылыстарының люминесценциялық зерттеулері кезінде қоздыру үшін толқын ұзындығы 465 нм болатын сәуле қолданылады (6а-сурет). Жарық шығару спектрінен ~652 нм кезіндегі ең қарқынды шың $x_{\text{Ca}}=0,3$ болған кездегі қосылыс екенін көруге болады. Дегенмен, ~692 нм кезінде ең қарқынды жарық шығару $x_{\text{Ca}}=1,2$ қосылыс үшін байқалады. Толқын ұзындығы 560 нм сәулеленуді қолданып қоздыру кезінде ең қарқынды жарық шығару ~652 нм кезінде $x_{\text{Ca}}=1,2$ болып, ~692 нм кезінде $x_{\text{Ca}}=0,9$ болады (6-сурет). $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0,04}$ қосылыстарында Са қоспалары концентрациясының артуы жа- рық шығару қарқындылығының артуына әсер етеді. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{Eu}$ люминофорына RE^{3+} қосқанда жарық

шығару қарқындылығының артуы Eu^{2+} ионына қосымша қармауыштар/ақаулар пайда болып, Eu^{2+} иондарына энергия беріледі [26].

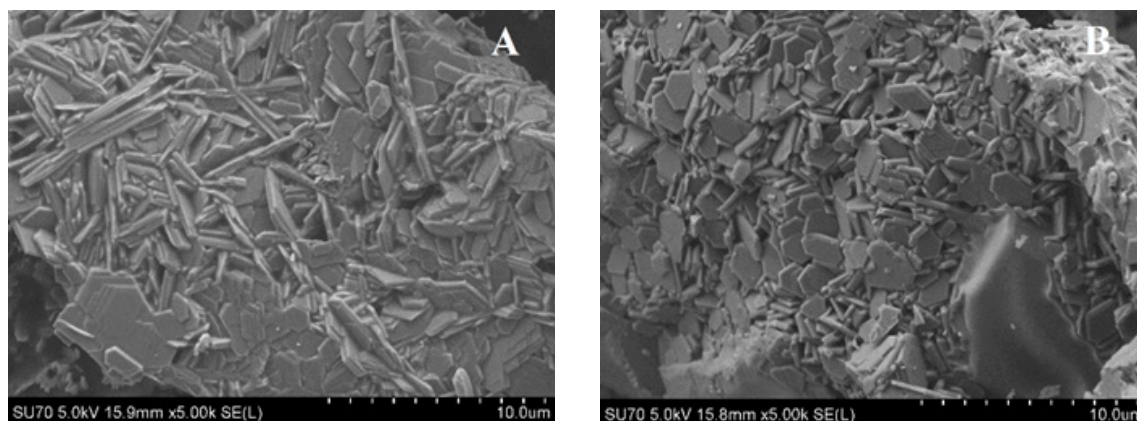


Сурет 5 – $\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0.04}$ рентгендік дифрактограммалар.
Вертикаль сызықтар $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ фазасының стандартты дифрактограммасы
[PDF#00–074–1810]; $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ фазасының шыңдары [PDF#00–080–1195]
* белгісімен белгіленген

Ca^{2+} иондарымен ішінара ауыстырылған стронций алюминатының SEM көріністері 7-суретте келтірілген. Үлгінің пішіні біркелкі емес бөлшектердің өлшемі 2–10 мкм аралығында болып, бөлшектердің орташа өлшемі шамамен 5,5 мкм болатыны анық болды. Стронцийді кальциймен алмастыру синтезі бірдей температурада жүргізілгенімен, морфологияны өзгертетінін байқауға болады. Алюминат бөлшектерінің алтыбұрышты пішіні айқын көрінеді, яғни алтыбұрышты пластиналардың жиектері мен беттері айқын көрінеді.



Сурет 6 – $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0.04}$ қосылыстарының жарық шығару спектрлері:
а) $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм және б) $\lambda_{\text{ex}} = 560$ нм



Сурет 7 – Ішінара алмастырылған стронций алюминатының $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_{0.04}$ $x=0,3$ (a) және $x=1,2$ (b) СЭМ суреттері

Жарық шығарулары ең қарқынды болатын барлық сериялардың бірфазалы материалдарын салыстыра отырып, біз ең қарқынды шың Sr^{2+} стронций иондарын Ca^{2+} иондарымен алмасатын қосылыста жарық шығару шыңының қарқындылығы жоғары болады.

Қорытынды

Бір фазалы стронций алюминаты $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ золь-гель әдісі арқылы 2,5% бор қышқылын пайдаланып, 1300 °C температурада 8 сағат қыздыру арқылы синтезделді. Гольмий қосылған ($\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$) стронций алюминатының қоздыру сәулеленуі $\lambda_{\text{ex}} = 465$ нм мен $\lambda_{\text{ex}} = 560$ болғанда Ho^{3+} иондарының $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ өтуіне сәйкес спектрдің қызыл аймағында болатын жарық шығарудың максимумдары $\lambda_{\text{em}} = 652$ нм және $\lambda_{\text{em}} = 692$ нм мен $\lambda_{\text{em}} = 694$ нм кезінде байқалды. Ең қарқынды жарық шығару гольмий концентрациясы $x_{\text{Ho}}=0,04$ болып, Sr^{2+} иондарын Ca^{2+} иондарының жоғары концентрациясымен ішінара ауыстыру кезінде байқалады. Ca^{2+} иондарымен жартылай ауыстырылған қосылыстар ($\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}^{3+}$) алтыбұрышты пластиналардан тұрады.

ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Thompson N., Murugaraj P., Rix C., Mainwaring D.E. Role of oxidative pre-calcination in extending blue emission of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ nanophosphors formed with microemulsions // J. Alloys Compd. – 2012. – Vol. 537. – P. 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.112>
- 2 Sharma S.K., Pitale S.S., Manzar Palik M., Dubey R.N., Qureshi M.S. Luminescence studies on the blue–green emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor synthesized through solution combustion route // Lumin J. – 2009. – Vol. 129. – P. 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.09.002>
- 3 Sang H.H., Young K.J. Luminescent properties of Ce and Eu doped $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors // Opt.Mat. – 2006. – Vol. 28. – P. 626–630. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.031>
- 4 Capron M., Fayon F., Massiot D., Douy A. $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Formation, Stability, and ^{27}Al High-Resolution NMR Characterization // Chem. Mater. – 2023. – Vol. 15. – No. 575. <https://doi.org/10.1021/cm0213265>
- 5 Nagamani S., Panigrahi B.S. Luminescence Properties of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Prepared at Different Temperatures // J. Am. Ceram. Soc. – 2010. – Vol. 93. – P. 3832–3836. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03938.x>
- 6 Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. – Berlin, Springer, 1994. – P. 123. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- 7 Wang X., Jiang Q., Wang Z., Song B., Hou H., Xu L. and L. Xia. High performance $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}^{4+}$ phosphor: structure calculation and optical properties // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10. – P. 7909–7916. <https://doi.org/10.1039/D2TC00795A>

- 8 Wang Z., Hou X., Liu Y., Hui Z., Huang Z., Fang M., Wu X. Luminescence properties and energy transfer behavior of colour-tunable white-emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ phosphors with co-doping of Eu^{2+} , Eu^{3+} and Mn^{4+} // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – No. 83. – P. 52995–53001. <https://doi.org/10.1039/C7RA07970B>
- 9 Chang C., Mao D., Shen J., and C. Feng. Preparation of long persistent $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics and their luminescent properties // J. of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 348. – No. 1–2. – P. 224–230. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00836-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00836-8)
- 10 Aitasalo T., H\"{o}ls\"{a} J., Jungner H., Lastusaari M., and J. Niittykoski. J. Lumin. – 2001. – V. 94–95. – P. 59–63. <https://doi.org/10.1155/2009/475074>
- 11 Zhong R., J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, and X.-J. Wang. Red phosphorescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Cr}^{3+}$, Eu^{2+} , Dy^{3+} through persistent energy transfer // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – No. 20. <https://doi.org/10.1063/1.2205167>
- 12 Shankar H. Chander H. Divi, and P.K. Ghosh. Long decay luminescent powder and process for preparation thereof, USpatent no. 0183807 A1, October 2003.
- 13 Lin Y., Zhang Z., Zhang F., Tang Z., and Q. Chen. Preparation of the ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ needle-like phosphor and its optical properties // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – Vol. 65. – No. 1. – P. 103–106. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00222-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00222-4)
- 14 Nag A. and T.R.N. Kutty. Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Dy}$ // J. of Alloys and Compounds. – 2003. – Vol. 354. – No. 1–2. – P. 221–231. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00009-4)
- 15 Yuan Z.-X., Chang C.-K., Mao D.-L., and W. Ying. Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors // J. of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 377. – No. 1–2. – P. 268–271. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.063>
- 16 Wu Zh., Gong M., Shi J., and Q. Su. Comparative investigation on synthesis and luminescence of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ applied in InGaN LEDs // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 458. – No. 1–2. – P. 134–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.139>
- 17 Douy A., Capron M. Crystallisation of spray-dried amorphous precursors in the $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system: a DSC study // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23. – P. 2075–2076. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00015-3)
- 18 Misevicius M., Seit O., Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. Sol-gel synthesis and investigation of un-doped and Ce-doped strontium aluminates // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38. – P. 5915–5924. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.042>
- 19 Avdeev M., Yakovlev S., Yaremchenko A.A., Kharton V.V. Transitions between P21, P63(3A), and P6322 modifications of SrAl_2O_4 by in situ high-temperature X-ray and neutron diffraction // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180. – No. 12. – P. 3535–3544. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.021>
- 20 Lin Y.H., Tang Z.L., Zhang Z.T. Preparation of long-afterglow $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ -based luminescent material and its optical properties // Mater. Lett. – 2001. – Vol. 51. – P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00257-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00257-9)
- 21 Nadzhina T.N., Pobedimskaya E.A. and N.V. Belov. Kristallografiya. – 1980. – Vol. 25. – P. 938.
- 22 Yuan Z.X., Chang C.K., Mao D.L., Ying W.J. Effect of composition on the luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 377. – P. 268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.063>
- 23 Chang C.K., Jiang L., Mao D.L., Feng C.L. Photoluminescence of $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics sintered with the aid of B_2O_3 // Ceram. Int. – 2004. – Vol. 30. – P. 285. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00101-9)
- 24 Sakirzanovas S., Katelnikovas A., Dutczak D., Kareiva A., Justel T. Synthesis and $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ doping effects on photoluminescence properties of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ // J. Lumin. – 2011. – Vol. 131. – P. 2255–2262. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.060>
- 25 Vistorskaja D., Laurikenas A., Montejo de Luna A., Zarkov A., Pazylbek S. and A. Kareiva. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Novel $\text{Y}_3-\text{xMxAl}_5-\text{yVyO}_{12}$ (M—Na, K) Garnet-Type Compounds. Inorganics. – 2023. – Vol. 11. – No. 2. – P. 58. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020058>
- 26 Hans-R Hagemann H., Afshani J. Chapter 321 – Synthesis, luminescence and persistent luminescence of europium-doped strontium aluminate // Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2021. – Vol. 60. – P. 163–225. <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2021.06.001>
- 27 Kadyana S., Singha S., Sheorana S., Samantillekeb A., Maric B., Singh D. Synthesis, luminescent and structural characteristics of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE=Nd, Dy) long persistent nanophosphors for solid state lighting // Optik. – 2020. – Vol. 204. – P. 164159. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164159>

REFERENCES

- 1 Thompson N., Murugaraj P., Rix C., Mainwaring D.E. *J. Alloys Compd.*, 537, 147–153 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.112>.
- 2 Sharma S.K., Pitale S.S., Manzar Palik M., Dubey R.N., Qureshi M.S. *J. Lumin.*, 129, 140–147 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.09.002>
- 3 Sang H.H., Young K.J., *Opt. Mat.*, 28, 626–630 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.09.031>.
- 4 Capron M., Fayon F., Massiot D., Douy A., *Chem. Mater.*, 15, 575 (2003). <https://doi.org/10.1021/cm0213265>.
- 5 Nagamani S., Panigrahi B.S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 3832–3836 (2010). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03938.x>.
- 6 Blasse G., Grabmaier B.C. *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, p. 123 (1994). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- 7 Wang X., Jiang Q., Wang Z., Song B., Hou H., Xu L. and L. Xia. *J. Mater. Chem. C*, 10, 7909–7916 (2022). <https://doi.org/10.1039/D2TC00795A>.
- 8 Wang Z., Hou X., Liu Y., Hui Z., Huang Z., Fang M., Wu X. *RSC Adv.* 7(83), 52995–53001 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7RA07970B>.
- 9 Chang C., Mao D., Shen J., and C. Feng. *J. of Alloys and Compounds*, 348, 1–2, 224–230 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00836-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00836-8).
- 10 Aitasalo T., Hˆolsˆa J., Jungner H., Lastusaari M., and J.Niittykoski. *J. Lumin.*, V. 94–95, pp. 59–63 (2001). <https://doi.org/10.1155/2009/475074>.
- 11 Zhong R., Zhang J., Zhang X., Lu S., and X.-J. Wang. *Applied Physics Letters*, 88 (20) (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2205167>.
- 12 Shankar, Chander H., Divi H., and P.K. Ghosh. Long decay luminescent powder and process for preparation thereof, USpatent no. 0183807 A1, October 2003.
- 13 Lin Y., Zhang Z., Zhang F., Tang Z., and Q. Chen. *Materials Chemistry and Physics*, 65 (1), 103–106 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00222-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00222-4).
- 14 Nag A. and T.R.N. Kuty. *J. of Alloys and Compounds*, 354 (1–2), 221–231 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00009-4).
- 15 Yuan Z.-X., Chang C.-K., Mao D.-L., and W. Ying. *J. of Alloys and Compounds*, 377 (1–2), 268–271 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.063>.
- 16 Wu, Gong M., Shi J., and Q. Su. *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (1–2), 134–137 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.139>.
- 17 Douy A., Capron M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2075–2076 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00015-3).
- 18 Misevicius M., Scit O., Grigoraviciute-Puroniene I., Degutis G., Bogdanoviciene I., Kareiva A. *Ceram. Int.*, 38, 5915–5924 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.042>.
- 19 Aydeev M., Yakovlev S., Yaremchenko A.A., Kharton V.V. *J. Solid State Chem.*, 180 (12), 3535–3544 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.10.021>.
- 20 Lin Y.H., Tang Z.L., Zhang Z.T. *Mater. Lett.*, 51, 14 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00257-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00257-9).
- 21 Nadzhina T.N., Pobedinskaya E.A. and N.V. Belov. *Kristallografiya*, 25, 938 (1980).
- 22 Yuan Z.X., Chang C.K., Mao D.L., Ying W.J. *J. Alloys Compd.*, 377, 268 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.063>.
- 23 Chang C.K., Jiang L., Mao D.L., Feng C.L. *Ceram. Int.*, 30, 285 (2004). [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00101-9](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00101-9).
- 24 Sakirzanovas S., Katelnikovas A., Dutczak D., Kareiva A., Justel T. *J. Lumin.*, 131, 2255–2262 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.060>.
- 25 Vistorskaja D., Laurikenas A., Montejo de Luna A., Zarkov A., Pazylbek S. and A. Kareiva. *Inorganics*, 11 (2), 58 (2023). <https://doi.org/10.3390/inorganics11020058>.
- 26 Hans-R Hagemann H., Afshani J. *Physics and Chemistry of Rare Earths*, 60, 163–225 (2021). <https://doi.org/10.1016/bs.hpcr.2021.06.001>.
- 27 Kadyana S., Singha S., Sheorana S., Samantillekeb A., Maric B., Singh D. *Optik*, 204, 164159 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164159>.

^{1,2*}**Pazylbek S.,**

PhD, Associate Professor, ORCID ID: 0000-0002-2318-9155,

*e-mail: sapargali.pa@gmail.com

¹Tashenev University, Shymkent, Kazakhstan

²Vilnius University, Vilnius, Lithuania

**SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES
OF NOBELIUM-ACTIVATED STRONTIUM ALUMINATE
($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$)**

Abstract

Nobelium-activated strontium aluminate ($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$) was synthesized using boric acid by the sol-gel method in different concentrations. The samples obtained were heated in air at various temperatures, using the results of X-ray diffraction (XRD) analysis, it was found that $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ is single-phase at 1300°C. For partial replacement of strontium ions with calcium ions, the same strontium aluminate containing 0.04 mol/g of Nobelium was selected, and single-phase samples were obtained from a calcium concentration up to $x_{\text{Ca}}=0,9$. The highest relative intensity of the luminescence of Ho^{3+} ions in all samples was in the red zone of the spectrum, corresponding to the passage of these ions ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. In photoluminescence studies of samples, when excited by radiation with wavelengths of 465 nm and 560 nm, the maximum light emission of ~652 nm, ~692 nm, and ~694 nm were formed. In all series of synthesized single-phase materials, the most intense light emission peaks are in the compound that exchanges Sr^{2+} strontium ions with Ca^{2+} ions. From the images taken using a scanning electron microscope (SEM), it can be seen that $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$ particles are stuck together in monolithic blocks due to the use of extremely high heating temperatures. Although the synthesis of strontium replacement with calcium was carried out at the same temperature, changes in morphology were observed, and the hexagonal shape of aluminate particles partially replaced by Ca^{2+} ions was clearly visible.

Keywords: strontium aluminate, sol-gel method, luminescence, XRD, SEM.

^{1,2*}**Пазылбек С.А.,**

PhD., ассоц. профессор, ORCID ID: 0000-0002-2318-9155,

*e-mail: sapargali.pa@gmail.com

¹Университет им. Ж.А. Ташенева, г. Шымкент, Казахстан

²Вильнюсский университет, г. Вильнюс, Литва

**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТА
СТРОНЦИЯ, АКТИВИРОВАННОГО НОБЕЛИЕМ
($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$)**

Аннотация

Активированный нобелием алюминат стронция ($\text{Sr}_{4-x-y}\text{Ca}_y\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{No}_x$) был синтезирован с применением борной кислоты с помощью золь-гелевого метода в разных концентрациях. Синтезированные образцы нагревали в воздухе при разных температурах и по результатам рентгенодифракционного (XRD) анализа получали однофазный $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ при 1300 °С. Для частичной замены ионов стронция ионами кальция был выбран тот же алюминат стронция, содержащий 0,04 моль/г нобелия, а однофазные образцы были получены из концентрации кальция до $x_{\text{Ca}}=0,9$. Самая высокая относительная интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} во всех образцах находилась в красной зоне спектра в соответствии с прохождением этих ионов ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. В фотолуминесцентных исследованиях образцов при возбуждении излучением с длинами

волн 465 нм и 560 нм образовались максимумы излучения света ~652 нм и ~692 нм, ~694 нм. Во всех сериях синтезированных однофазных материалов наиболее интенсивные пики излучения находятся в соединении, где Sr^{2+} обменивает ионы стронция с ионами Ca^{2+} . На снимках, сделанных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), видно, что частицы $\text{Sr}_{4-x}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ho}_x$ слипаются в монолитные блоки из-за использования сверхвысокой температуры нагрева. Хотя синтез замещения стронция кальцием проводился при той же температуре, было замечено, что в морфологии происходят изменения, и гексагональная форма алюминатных частиц, частично замещенных ионами Ca^{2+} , была очевидна.

Ключевые слова: алюминат стронция, золь-гель метод, люминесценция, XRD, СЭМ.

Мақаланың редакцияға түскен күні: 11.01.2025