

ПРЕКУРСОРНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ (x≤0.2)

Бакланова И.В., Красильников В.Н., Тютюнник А.П., Гырдасова О.И.,
Самигуллина Р.Ф., Бакланова Я.В., Еняшин А.Н.

*Институт химии твердого тела, УрО РАН, ул. Первомайская 91,
Екатеринбург, 620990, Россия, e-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru*

В настоящей работе излагаются результаты исследования условий образования, структуры и люминесцентных свойств твердых растворов состава γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ (x≤0.2). Синтез соединений осуществлялся термическим разложением прекурсора Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)₂, полученного нами по оригинальной методике¹. Образцы Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)₂ (x≤0.4) представляют собой твердые растворы с равномерным распределением Al и Ga и кристаллической структурой Al(OH)(HCOO)₂¹. Для получения γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ прекурсор нагревали при 600-900°C в атмосфере He в течение 3 ч. Размеры частиц и дефектную структуру продукта, в значительной мере определяющие его люминесцентные свойства задавали, варьируя параметры термообработки прекурсора^{2,3}. Согласно данным РФА в результате термолиза Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)₂ (x≤0.2) при 700°C происходит образование твердых растворов γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ со структурой шпинели. По данным ²⁷Al MAS ЯМР ионы Al³⁺ в структуре γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ занимают преимущественно октаэдрические позиции, а интенсивности линий, отнесенные к алюминатным группам AlO₄ и AlO₅, уменьшаются с ростом концентрации допанта. Твердые растворы характеризуются голубой эмиссией, происхождение которой связывается с собственными дефектами решетки или с остаточным углеродом прекурсора. Обнаружено падение интенсивности люминесценции с ростом концентрации галлия. DFT расчёты соединений γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ обнаружили максимальный экзотермический эффект смешения для растворов с x = 0.20-0.25 при заселении тетраэдрических позиций ионами Ga³⁺. Совокупность всех спектроскопических и квантовохимических данных позволяет однозначно связать природу эмиссионных центров в решетке γ -(Al_{1-x}Ga_x)₂O₃ с заселённостью тетраэдрических позиций.

Литература

1. Krasil'nikov V.N., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Enyashin A.N., Berger I.F., Zubkov V.G. CrystEngComm. 2018, 20, 2741.
2. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Zhukov V.P., Medvedeva N.I., Tyutyunnik A.P., Samigullina R.F., Gyrdasova O.I., Melkozerova M.A. J. Alloys Compd. 2017, 698, 1102.
3. Melkozerova M.A., Gyrdasova O.I., Baklanova I.V., Vladimirova E.V., Zabolotskaya E.V., Krasil'nikov V.N. Mendeleev Commun. 2018, 28, 668.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-03-00296а).