

Научная статья  
УДК 546.4'43'62'64  
doi: 10.17223/24135542/40/11

## **Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия Ba<sub>2</sub>YAlO<sub>5</sub>, активированных ионами европия (III)**

**Матвей Михайлович Леденёв<sup>1</sup>, Людмила Николаевна Мишенина<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup> *Томский государственный университет, Томск, Россия*

<sup>1</sup> *tsu.ledenevmm@gmail.ru*

<sup>2</sup> *lnmishenina@gmail.com*

**Аннотация.** Методом горения растворов (SCS) получен перспективный люминофор Ba<sub>2</sub>YAlO<sub>5</sub>, активированный ионами европия (Eu<sup>3+</sup>/Eu<sup>2+</sup>). С использованием методов рентгенофазового анализа, уточнения структуры по полнопрофильному методу Ритвелда и рентгеноспектрального микроанализа исследован процесс фазообразования в интервале температур 500–1 300°C. Установлено, что формирование целевой фазы Ba<sub>2</sub>YAlO<sub>5</sub> начинается при температуре 1 000°C и протекает через образование оксидов и алюминатов бария и иттрия. Однофазный продукт получен после отжига при 1 300°C в течение 6 ч. Показано образование твердого раствора с замещением ионов Ba<sup>2+</sup> и Y<sup>3+</sup> ионами европия, построена структурная модель соединения (пр. гр. P2<sub>1</sub>). Люминесцентные свойства исследованных образцов характеризуются синим излучением с максимумом при 415 нм (переход 4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup> → 4f<sup>7</sup> (<sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>) ионов Eu<sup>2+</sup>) и набором полос в области 530–750 нм (переходы <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> ионов Eu<sup>3+</sup>). Координаты цветности (X, Y) в колориметрической системе CIE 1931 лежат в синей области диаграммы (X = 0,18, Y = 0,12 для образца с содержанием Eu<sup>3+</sup> 0,05 моль).

**Ключевые слова:** сложный алюминат бария–иттрия, фазообразование, кристаллическая структура, метод горения

**Благодарности:** Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Леденёв М.М., Мишенина Л.Н. Исследование процессов формирования кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия Ba<sub>2</sub>YAlO<sub>5</sub>, активированных ионами европия (III) // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2025. № 40. С. 102–109. doi: 10.17223/24135542/40/11

## Investigation of the formation of crystallophosphores based on barium-yttrium aluminate $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$ activated by europium(III) ions

Matvey M. Ledenev<sup>1</sup>, Liudmila N. Mishenina<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

<sup>1</sup> tsu.ledenevmm@gmail.ru

<sup>2</sup> lnmishenina@gmail.com

**Abstract.** A promising phosphor,  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$ , activated by europium ions ( $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ) was synthesized via solution combustion synthesis (SCS) method. The phase formation process in the temperature range of 500–1300 °C was studied by X-ray powder diffraction (XPD), Rietveld refinement, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that the formation of the target  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  phase begins at 1000 °C and proceeds through the formation of intermediate barium and yttrium oxides and aluminates. A single-phase product was obtained after annealing at 1300 °C for 6 hours. The formation of a solid solution with the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  ions sites by europium ions was demonstrated, and a structural model of the compound (space group  $\text{P}2_1$ ) was constructed. The luminescent properties of the synthesized samples are characterized by blue emission with a maximum at 415 nm (matched to the  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  ( $^6\text{S}_{7/2}$ ) transition of  $\text{Eu}^{2+}$  ions) and a set of bands in the 530–750 nm range (matched to the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J(0-4)}$  transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  ions). The chromaticity coordinates (x, y) in the CIE 1931 colorimetric system lie within the blue region of the diagram (x = 0.18, y = 0.12 for the sample with a nominal  $\text{Eu}^{3+}$  content of 0.05 mol).

**Keywords:** barium-yttrium aluminate, phase formation, crystal structure, solution combustion synthesis

**Acknowledgments:** The research was carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority 2030).

**For citation:** Ledenev, M.M., Mishenina, L.N. Investigation of the formation of crystallophosphores based on barium-yttrium aluminate  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  activated by europium(III) ions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2025, 40, 102–109. doi: 10.17223/24135542/40/11

### Введение

Разработка новых эффективных люминофоров является одной из ключевых задач современного материаловедения, связанной с растущими потребностями в источниках света нового поколения, в частности светодиодах белого света (WLED). Перспективными матрицами для таких люминофоров выступают сложные оксиды, обладающие высокой химической и термической стабильностью, а также способностью эффективно включать в структуру ионы активаторов-лантаноидов [1].

Алюминат бария–иттрия состава  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  привлекает внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию структурных и оптических

свойств, простоте и вариативности методов синтеза (твердофазный, золь-гель, гидротермальный и др.). Его кристаллическая структура, относящаяся к типу псевдоперовскита (замена части октаэдров на тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$ ), предоставляет различные кристаллографические позиции ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) для введения ионов-активаторов, что позволяет гибко управлять люминесцентными характеристиками.

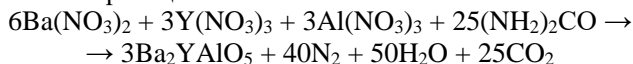
Особый интерес представляет активация матрицы  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  ионами европия, которые могут стабилизироваться в двух степенях окисления:  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ . Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  характеризуются узкими полосами излучения в красно-оранжевой области спектра (переходы  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ), в то время как  $\text{Eu}^{2+}$  благодаря разрешенным переходам  $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ , обеспечивает широкую полосу излучения в сине-зеленой части спектра. Совместное присутствие ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в одной матрице позволяет настраивать цветовые характеристики излучения, что важно для создания WLED с широким покрытием спектра и высоким индексом цветопередачи [2–4].

Основная цель настоящего исследования – синтез люминофоров на основе алюмината бария–иттрия, активированных ионами  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ , методом горения растворов и установление взаимосвязи между условиями синтеза, фазовым составом, структурными параметрами и люминесцентными характеристиками синтезированных образцов.

## Методы

Получение прекурсоров люминофоров проводили методом горения растворов. Выбор метода обусловлен его способностью обеспечивать высокое тепловыделение в процессе синтеза, что позволяет снизить температуру инициирования реакции и температуру последующего формирования целевой структуры [5].

В качестве окислителей и источников катионов использовали нитраты бария  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , иттрия  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  и алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . В качестве горючего применяли мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Процесс синтеза описывается следующей стехиометрической реакцией:



Первичный отжиг осуществляли при температурах 500, 700 и 900°C. Для завершения процессов фазообразования и получения однофазных продуктов проводили вторичный отжиг синтезированных прекурсоров в интервале температур 1 000–1 300°C, время отжига варьировали от 3 до 6 часов.

Для определения качественного и количественного фазового состава, уточнения параметров кристаллической структуры полученных образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), выполненный на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $2\theta = 10\text{--}95^\circ$ , скорость сканирования  $2^\circ/\text{мин}$ ), с уточнением структурных характеристик полнопрофильным методом Ритвельда в программе ReX [6], в качестве структурной модели брали CIF  $\text{Ba}_2\text{NdAlO}_5$  (ICSD 62474). Визуализацию полученных структур осуществляли в программе Vesta [7].

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца. Элементный анализ проводили на энергодисперсионном спектрометре Quantax-70.

Спектры возбуждения и фотolumинесценции кристаллофосфоров на основе алюмината бария–иттрия, легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ , регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse Agilent Technologies при комнатной температуре, все измерения проводили в одинаковых условиях. Значения цветовых координат (x, y) рассчитаны с помощью калькулятора CIE в программе LED ColorCalculator [8].

## Результаты

Результаты исследований прекурсоров, полученных при различных температурах методом рентгенофазового анализа показали, что при 500°C в продуктах реакции в кристаллическом состоянии находится только  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . В образцах, синтезированных при 700 и 900°C, идентифицированы оксиды иттрия и алюминия, а также сложные оксиды бария–иттрия  $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaY}_2\text{O}_4$ , алюминаты бария  $\text{Ba}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ , иттрия  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  и карбонат бария. Образование этих фаз, вероятно, происходит через промежуточное взаимодействие карбонатов бария и оксидов алюминия и иттрия.

Исследование образцов после вторичного отжига показало, что формирование целевой фазы  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  начинается при температуре 1 000°C. Процесс протекает через образование промежуточных фаз: оксида иттрия, оксида алюминия, алюминатов иттрия различного состава ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ ) и сложного алюмината бария–иттрия  $\text{Ba}_3\text{YAl}_2\text{O}_{7,5}$ . После отжига при температуре 1 000°C в течение 6 часов основными фазами являются  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (78 мас. %) и  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  (7 мас. %). С повышением температуры и увеличением времени отжига содержание целевой фазы  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  возрастает. Однофазный образец был получен только после отжига при 1 300°C в течение 6 часов. Эволюция фазообразования представлена на рис. 1.

Исследование морфологии поверхности полученного однофазного продукта выявило равномерность распределения частиц по форме и размерам, а методом количественного элементного энергодисперсионного анализа установлено соответствие соединения составу  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  (рис. 2).

Уточнение кристаллической структуры однофазного образца  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  полнопрофильным методом Ритвельда показало, что соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа  $\text{P}2_1$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 7,2401 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,0222 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,4228 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117,14^\circ$ . Структура  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  относится к типу псевдоперовскита, в которой половина октаэдрических позиций замещена тетраэдрами, и содержит октаэдры  $[\text{YO}_6]$  со средней длиной связи  $\text{Y}-\text{O}$  2,3275 Å, тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$  со средней длиной связи  $\text{Al}-\text{O}$  1,6676 Å и полиэдры  $[\text{BaO}_8]$  со средней длиной связи  $\text{Ba}-\text{O}$  2,8819 Å. Указанные полиэдры соединены вершинами через атомы кислорода. Визуализация структуры представлена на рис. 3.

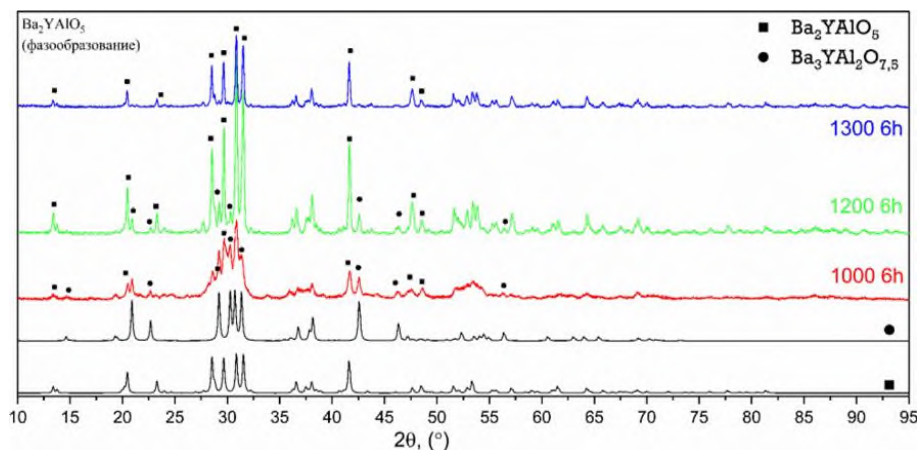


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных при 1 000, 1 200 и 1 300 °C

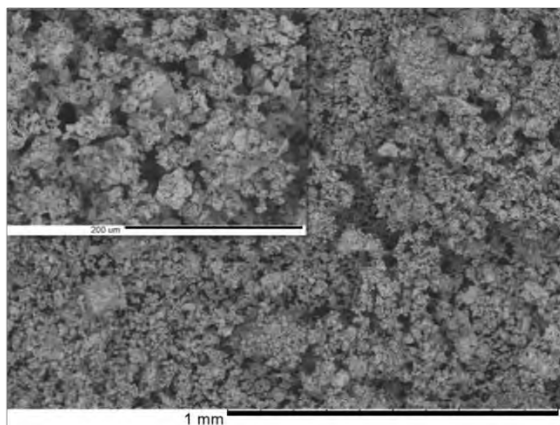


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образца, полученного при 1 300 °C в течение 3 ч

При введении европия в структуру алюмината бария–иттрия наблюдаются смещение дифракционных максимумов в сторону больших углов и увеличение объемов полиэдров  $[\text{BaO}_8]$  и  $[\text{YO}_6]$  на 25,5 и 12,0% соответственно, что подтверждает образование твердого раствора замещения, в котором ионы  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  занимают позиции как  $\text{Ba}^{2+}$ , так и  $\text{Y}^{3+}$ .

При исследовании спектральных характеристик полученных образцов установлено, что введение в структуру  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  ионов европия приводит к образованию смешанно-валентной системы  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ . В спектрах фотолюминесценции (рис. 4, а) наблюдается широкая полоса излучения в синей области с максимумом около 415 нм, соответствующая разрешенному переходу  $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$  ( $^8\text{S}_{7/2}$ ) ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Кроме того, регистрируется набор узких полос в области 530–750 нм, характерных для внутриконтинуальных  $4f-4f$  переходов ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ , где  $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Наличие полос в зеленой области (около 530 нм), соответствующих переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,

а также особенности спектрального распределения интенсивности свидетельствуют о переносе энергии между ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , что согласуется с литературными данными для соактивированных систем [9].

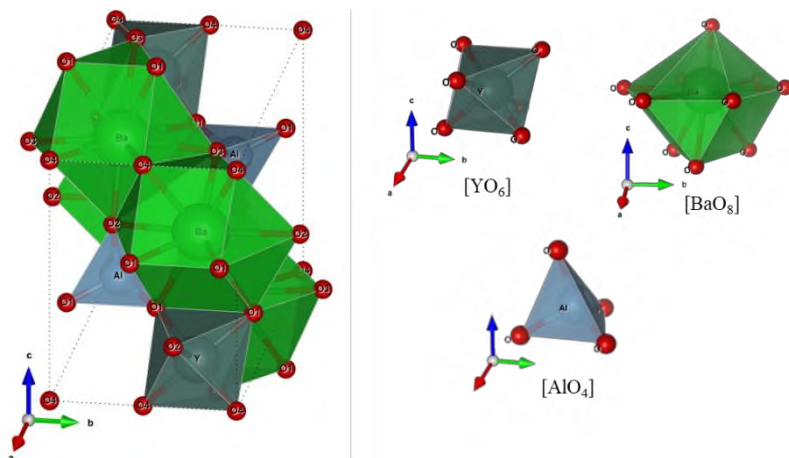


Рис. 3. Модель кристаллической структуры  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  ( $P2_1$ )

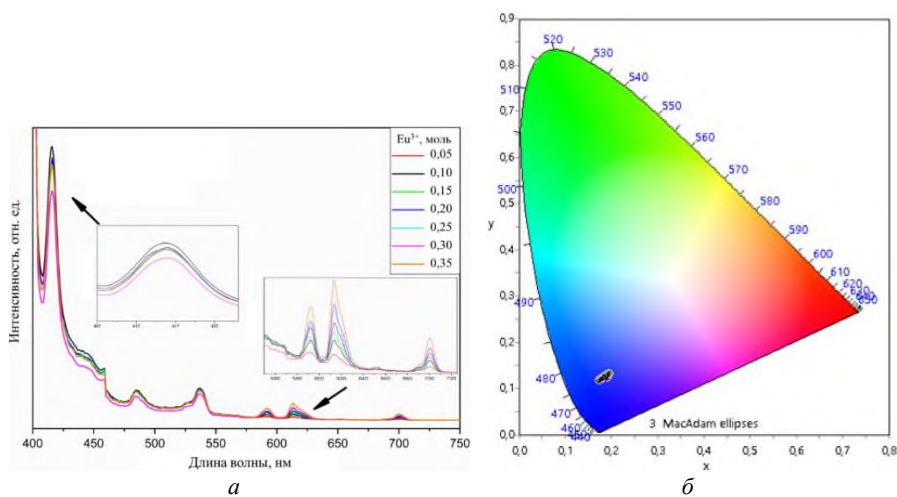


Рис. 4. Спектр фотолюминесценции,  $\lambda_{\text{возб.}} = 394$  нм (а) и диаграмма цветности люминофоров  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Eu}$  (б)

Измерение координат цветности ( $X$ ,  $Y$ ) в системе CIE 1931 для серии образцов с различным содержанием европия (0,05–0,35 моль) показало, что все значения лежат в синей области цветового пространства (рис. 4, б). С увеличением концентрации европия наблюдается незначительное смещение координат в сторону более длинных волн (увеличение  $X$ ), что, вероятно, связано с изменением соотношения интенсивностей полос  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  за счет увеличения концентрации активатора.

## Выводы

В работе методом горения растворов успешно синтезированы кристаллофосфоры на основе алюмината бария–иттрия, активированные ионами европия. Установлено, что формирование однофазного соединения  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  наблюдается при температуре 1300°C в течение 6 часов. Процесс фазообразования протекает через стадию образования промежуточных оксидных и алюминатных фаз.

Методом РФА подтверждено образование твердого раствора замещения, в котором ионы европия занимают позиции бария и иттрия в кристаллической решетке. Исследованные люминофоры демонстрируют смешанно-валентную люминесценцию  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ , которая характеризуется синим излучением с максимумом около 415 нм ( $\lambda_{\text{возб.}} = 394$  нм) и набором узких полос в оранжево-красной области спектра. Координаты цветности лежат в синей области диаграммы CIE 1931, что делает полученные материалы перспективными для применения в качестве синего компонента в светодиодах белого света, а также для создания монохроматических синих светодиодов.

## Список источников

1. Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Rakhmanova M.I., Kibis L.S. Creation of an oxygen-enriched environment during synthesis as an effective way to improve luminescent properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  // *Journal of Rare Earths*. 2025. Vol. 43 (1). P. 21–29. doi: 10.1016/j.jre.2023.12.008
2. Simura R., Suzukia Y., Yamane H. Perovskite-related structures of  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  and the  $\beta$  and  $\alpha$  phases of  $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  containing  $\text{AlO}_4$  tetrahedra // *Acta Cryst.* 2023. Vol. 79. P. 464–471. doi: 10.1107/S2053229623008860
3. Chahar S., Dalal M., Devi R., Khatkar A., Boora P., Taxak V.B., Khatkar S.P. Optical analysis of a novel color tunable  $\text{Ba}_2\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$  nanophosphor in Judd-Ofelt framework for solid state lighting // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 199. P. 442–449. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.039
4. Duan H., Cui R., Qi X., Deng Ch. Synthesis and photoluminescence of color tunable red emitting  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Eu}^{3+}$  phosphors // *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1205. Art. 127551. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127551
5. Sehrawat P., Malik R.K., Punia R., Sheoran M., Bedia M., Dalal H. Low-Cost Combustion Synthesis, Spectroscopic and Optoelectronic Analysis of Novel  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Er}^{3+}$  Nanomaterials for Competent Illumination Applications // *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2021. Vol. 80 (4). P. 234–241. doi: 10.1080/0371750X.2021.2004238
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
7. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
8. Osram Sylvania ColorCalculator\_32. URL: <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp> (accessed: 05.02.2025).
9. Chenxi L., Bowen Ch., Degang D., Hua Y., Hao L., Changyu S., Le W., Shiqing X. A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$  phosphors // *J. Lumin.* 2020. Vol. 221. Art. 117036. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117036

## References

1. Nashivochnikov A.A., Kostyukov A.I., Rakhmanova M.I., Kibis L.S. Creation of an oxygen-enriched environment during synthesis as an effective way to improve luminescent properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ . *Journal of Rare Earths*. 2025. Vol. 43 (1). P. 21–29. doi: 10.1016/j.jre.2023.12.008
2. Simura R., Suzukia Y., Yamane H. Perovskite-related structures of  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5$  and the  $\beta$  and  $\alpha$  phases of  $\text{Ba}_6\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_{15}$  containing  $\text{AlO}_4$  tetrahedra. *Acta Cryst.* 2023. Vol. 79. P. 464–471. doi: 10.1107/S2053229623008860
3. Chahar S., Dalal M., Devi R., Khatkar A., Boora P., Taxak V.B., Khatkar S.P. Optical analysis of a novel color tunable  $\text{Ba}_2\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{AlO}_5$  nanophosphor in Judd-Ofelt framework for solid state lighting. *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 199. P. 442–449. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.03.039
4. Duan H., Cui R., Qi X., Deng Ch. Synthesis and photoluminescence of color tunable red emitting  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Eu}^{3+}$  phosphors. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1205. Art. 127551. doi: 10.1016/j.molstruc.2019.127551
5. Sehrawat P., Malik R.K., Punia R., Sheoran M., Bedia M., Dalal H. Low-Cost Combustion Synthesis, Spectroscopic and Optoelectronic Analysis of Novel  $\text{Ba}_2\text{YAlO}_5:\text{Er}^{3+}$  Nanomaterials for Competent Illumination Applications. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2021. Vol. 80 (4). P. 234–241. doi: 10.1080/0371750X.2021.2004238
6. Bortolotti M., Lutterotti L., Lonardelli I. ReX: a computer program for structural analysis using powder diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*. 2009. Vol. 42. P. 538–539.
7. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
8. *Osram Sylvania ColorCalculator\_32*. URL: <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp> (accessed: 05.02.2025).
9. Chenxi L., Bowen Ch., Degang D., Hua Y., Hao L., Changyu S., Le W., Shiqing X. A ratiometric optical thermometer with tunable sensitivity and superior signal discriminability based on  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$  phosphors. *J. Lumin.* 2020. Vol. 221. Art. 117036. doi: 10.1016/j.jlumin.2020.117036

### **Сведения об авторах:**

**Леденёв Матвей Михайлович** – студент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: tsu.ledenevmm@gmail.ru

**Мишенина Людмила Николаевна** – кандидат химических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: Inmishenina@gmail.com

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### **Information about the authors:**

**Ledenev Matvey M.** – Student, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tsu.ledenevmm@gmail.ru

**Mishenina Liudmila N.** – Candidate of Chemical Science, Docent, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: Inmishenina@gmail.com

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 10.10.2025; принята к публикации 03.12.2025*  
*The article was submitted 10.10.2025; accepted for publication 03.12.2025*