

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЗОЗУЛЯ ВАЛЕРІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА

УДК 546.(776 + 881.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

ТВЕРДІ РОЗЧИНИ НА ОСНОВІ ФОСФАТО-МОЛІБДАТІВ
(ВОЛЬФРАМАТІВ) ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ, ЛЕГОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III)
ДЛЯ СУЧАСНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ

102 – Хімія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ (Зозуля В.О.)

Науковий керівник: Тереміленко Катерина Володимирівна, доктор хімічних
наук, доцент.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Зозуля В.О. Тверді розчини на основі фосфато-молібдатів (вольфраматів) лужних металів, легованих європієм(III) для сучасних люмінесцентних покриттів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (10 – Природничі науки). Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2023.

Дисертація присвячена отриманню мікропорошків та монокристалічних люмінофорів на основі фосфато-молібдатів (вольфраматів) рідкісноземельних та лужних елементів, стеклол та композитів на їх основі, як перспективних люмінесцентних покриттів для світлодіодів. У роботі досліджено вплив співвідношення вихідних компонентів на формування кристалічних або рентгенаморфних матеріалів та на люмінесцентні властивості. В роботі основна увага приділяється таким матеріалам:

- 1) Фосфатно-молібдатні (вольфраматні) стекла лужних металів;
- 2) Тверді розчини на основі $K_2Eu(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{VI}=Mo, W$), що містять гадоліній(III) як сенсibilізатор;
- 3) Композити типу «люмінофор у склі», що є комбінацією попередньо одержаних твердих розчинів та стеклол.

У першому розділі наведено огляд літератури, в якому висвітлено різні механізми одержання люмінофорних покриттів, розглянуто природу виникнення та випромінювання оксидних каркасів, що містять активаторні іони як центри люмінесценції. Окремо описано стан впровадження склоподібних матеріалів як носіїв люмінофорів, та які структурні групи в цих аморфних матеріалах відповідають за склоутворення.

У другому розділі наведено експериментальні методики синтезу оксидних стеклол, твердих розчинів та композитів на їх основі. Також наведено

перелік устаткування та спектрометрів, які використовувались для проведення інструментальних досліджень.

У третьому розділі розглядаються особливості формування стекел у таких системах: $M^I_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3$ + модифікатор, де $M^I=Na, K$; $M^{VI}=Mo, W$. Як модифікатори використовувалися оксиди V_2O_5 та Bi_2O_3 . За допомогою ІЧ та КР спектроскопії встановлено координаційне оточення склоутворюючого агенту та модифікаторів. Для розглянутих стекел встановлено оптимальну концентрацію європію(III) як активатора та вивчено вплив вмісту європій(III) оксиду на стабільність утворених стекел. На прикладі системи $K_2O-P_2O_5-WO_3$ показано кристалоформуєчу функцію Eu_2O_3 .

У четвертому розділі описано закономірності формування твердих розчинів $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$ та $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Eu,Gd$. При цьому основну увагу приділено впливу вмісту гадолінію(III) як сенсibilізатора. Показано, що при кімнатній температурі всі досліджувані зразки характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана з випромінювальними $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ переходами в іонах Eu^{3+} . Особливості спектрів люмінесценції та її збудження вказують на сенсibilізуєчу роль співактиватора гадолінію(III). Відсутність концентраційного загасання та колірні характеристики зразків вказують на перспективи застосування сполуки $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu,Gd$ як червоного люмінофора. Важливо підкреслити, що абсолютні квантові виходи та відносні значення квантових виходів, розраховані за спектрами люмінесценції корелюють та знаходяться в межах 1,0-4,5%.

У п'ятому розділі розглядаються особливості одержання та будови монокристалів шаруватих фосфато-молібдатів (вольфраматів) $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$). Показано основні закономірності їх одержання в чистому вигляді та у вигляді композитів. Розглянуто можливість застосування одержаних систем типу скло-люмінофор як люмінесцентних покриттів.

Ключові слова: шарувата структура, кристалічна структура, оксид, змішано-оксидні сполуки, композит, скло, склокераміка, розплав, твердий розчин заміщення, люмінофор, люмінесценція, твердофазний синтез, розплавний синтез, європій, гадоліній, молібден, бісмут, ортофосфат, вольфрамат.

SUMMARY

Zozulia V.O. Solid solutions based on alkali metals phosphate-molybdates (tungstates) doped with europium(III) for novel luminescence coatings. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

The thesis is devoted to the preparation of micro-powders and single-crystals of phosphors based on phosphate-molybdates (tungstates) of rare earth and alkaline elements, glasses and composites based on them as promising luminescent coatings for LEDs. The thesis examines the effect of the ratio of the initial components on the formation of crystalline or X-ray amorphous materials on the luminescent properties. This study primarily focuses on the following materials:

- 1) Phosphate-molybdate (tungstate) glasses of alkali metals;
- 2) Solid solutions based on $K_2Eu(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{VI}=Mo, W$) containing gadolinium(III) as a sensitizer;
- 3) Composites of the "phosphor in glass" type, which is a combination of previously obtained solid solutions and glasses.

The first chapter includes a literature review focusing on the role of phosphors. This review discusses various mechanisms for obtaining phosphor coatings and explores the nature of the appearance and radiation of oxide frameworks containing activator ions as luminescence centers. Additionally, the chapter describes the current state of introducing vitreous materials as carriers of

phosphors and identifies the structural groups within these amorphous materials that are responsible for glass formation.

In the second chapter, experimental methodologies for synthesis oxide glasses, solid solutions, and composites based on them are provided. Additionally, a list of equipment and spectrometers used for instrumental research is included.

The third chapter examines the features of glass formation in the following systems: $M^I_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3$ + modifier, where $M^I=Na, K$; $M^{VI}=Mo, W$. V_2O_5 and Bi_2O_3 oxides were used as modifiers. The coordination environment of the glass-forming agent and modifiers was determined using IR and Raman spectroscopy. The optimal concentration of europium(III) as an activator was identified for the considered glasses, and the influence of europium(III) oxide content on the stability of the formed glasses was investigated. The crystallization-inducing role of Eu_2O_3 is shown using the $K_2O-P_2O_5-WO_3$ system.

In the fourth chapter, the formation patterns of solid solutions $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$ and $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Gd, Eu$ are described. The primary focus is on the influence of gadolinium(III) content as a sensitizer. It is demonstrated that all studied samples exhibit intense red photoluminescence at room temperature, attributed to radiative ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ transitions in Eu^{3+} ions. Features of the luminescence and excitation spectra suggest the sensitizing role of gadolinium(III) coactivator. The absence of concentration quenching and the color properties of the samples indicate the potential application of the compound $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu, Gd$ as a red phosphor. It is important to emphasize that the absolute and relative quantum yields, calculated from the luminescence spectra are correlated, and fall within the range of 1-4%.

The fifth chapter examines the peculiarities of obtaining and the structure of single crystals of layered phosphate-molybdates (tungstates) $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$). The chapter shows main regularities of their production in pure form and in the form of composites. Additionally, it considers the possibility of utilizing the resulting glass-phosphor systems as luminescent coatings.

Key words: layered structure, crystal structure, oxide, phosphor, mixed-oxide compounds, composite, glass, glass-ceramic, melt, substitutional solid solutions, phosphor, luminescence, solid-phase synthesis, melt synthesis, europium, gadolinium, molybdenum, bismuth, orthophosphate, tungstate.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у журналах, що входять до Scopus та Web of Science

1. **Zozulia V.O.**; Terebilenko K.V.; Nedilko S.G.; Chornii V.P.; Slobodyanik M.S. Luminescence Properties of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Gd, Eu$ Solid Solutions. *Theor Exp Chem.* **2023**, *59(2)*, 107-111. <https://doi.org/10.1007/s11237-023-09769-2>. (Особистий внесок здобувача: планування експерименту, синтез твердих розчинів, узагальнення інформації, написання частини статті).
2. Terebilenko K.V.; Chornii V.P.; **Zozulia V.O.**; Shova I.A.; Nedilko S.G.; Slobodyanik M.S. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$. *RSC advances.* **2022**, *12(15)*, 8901-8907. <https://doi.org/10.1039/D2RA00932C>. (Особистий внесок здобувача: синтез монокристалів, написання частини статті).

Статті в українських періодичних виданнях

1. Теребіленко К.В.; **Зозуля В.О.**; Чорній В.П.; Неділько С.Г.; Слободяник М.С. Вплив концентрації ванадію(V) на будову скла $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* **2021**, № 3. 72-77. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.03.072>. (Особистий внесок здобувача: синтез та дослідження сполук, узагальнення інформації, написання частини статті).
2. Теребіленко К.В.; **Зозуля В.О.**; Токменко І.І.; Слободяник М.С. Складнооксидні сполуки гадолінію(III), одержані з молібдатно-фосфатних розплавів. *Укр. хім. журн.* **2022**, *8(88)*, 59-65. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.08.2022.59-65>. (Особистий внесок здобувача: синтез сполук гадолінію, написання частини статті).
3. Чорній В.П.; Бойко В.В.; Неділько С.Г.; Слободяник М.С.; Теребіленко К.В.; Щербацький В.П.; **Зозуля В.О.** Вплив температури на спектральні характеристики світлодіодів з люмінесцентним покриттям на основі фосфато-вольфраматної склокераміки. *Енергетика і автоматика*, **2023**, (1),

37-48. <http://dx.doi.org/10.31548/energiya2022.01.037>. (*Особистий внесок здобувача: синтез склокераміки, написання частини статті*).

Розділи монографій

1. Gadolinium-Based Solid-State Phosphors: Design, Structural Diversity, and Luminescence Properties. Terebilenko K.V.; **Zozulia V.O.**; Chornii V.P.; Slobodyanik M.S.; Nedilko S.G. In The Chemistry of Elements: Rubidium, Tellurium, Ruthenium and Gadolinium: кол. моногр. Nova Science Publishers, Inc.; 1st edition, **2023**, 101–136. (*Особистий внесок здобувача: обробка та узагальнення інформації, написання частини розділу монографії*).

Патенти

1. Патент України на винахід «Склокерамічний люмінофор та спосіб його одержання». **Зозуля В. О.**; Теребіленко К. В.; Слободяник М. С.; Чорній В. П.; Неділько С. Г. **2023**. Номер патенту 127423. (*Особистий внесок здобувача: отримання склокерамічного люмінофору, обробка та узагальнення інформації, написання частини тексту патенту*).

Тези доповідей на конференціях

1. **Зозуля В.О.**, Теребіленко К.В., Чорній В. П., Неділько С.Г., Слободяник М.С. Синтез, будова та люмінесцентні властивості фосфатно-вольфраматних стекол активованих європієм (III). XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». Харків, **2021**. С.18-19. (*Особистий внесок здобувача: написання тез, усний виступ*).
2. **Зозуля В.О.**, Теребіленко К.В., Слободяник М.С., Неділько С.Г. Синтез та люмінесцентні властивості $K_2BiPMoO_8:Eu,Gd$. XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ, **2021**. С.59. (*Особистий внесок здобувача: написання тез, усний виступ*).

3. **Zozulia V.**, Terebilenko K., Chornii V., Nedilko S., Slobodyanik M. Binary phosphate-tungstate molten salts: crystallization medium and glass formation. 4-th EastWest Chemistry conference **2021** (EWCC2021). *(Особистий внесок здобувача: написання тез, усний виступ)*.
4. Chornii V.P., Boyko V. V., Nedilko S.G., Terebilenko K.V., **Zozulia V.O.**, Slobodyanik M.S., Sheludko V.I., Gomenyuk O.V. Preparation and optical properties of phosphotungstate nanostructured glass-ceramics. The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). Lviv **2022**. P. 128. *(Особистий внесок здобувача: написання тез)*.
5. Chornii V. P., Boyko V., Lazarenko M., Nedilko S. G., Slobodyanyk M., Terebilenko K., Teselko P., **Zozulia V.**, Zhydachevski Ya., Suchocki A. Development of $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ -based Luminescent Phospho - Tungstate Glass-Ceramics. **2023** IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023) 03mtfc-17. *(Особистий внесок здобувача: написання тез)*.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	19
1.1. Люмінесцентні матеріали: виклики та досягнення.....	19
1.2. Одержання низькотемпературного неорганічного скла з тетраедричними аніонами.....	26
1.3. Неорганічні люмінофори: кристалохімічний аналіз та спектральні характеристики.....	35
1.4. Синтез неорганічних люмінофорів та їх люмінесцентні властивості.....	42
1.5. Висновки до розділу 1.....	47
1.6. Постановка задач.....	47
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	48
2.1. Вихідні речовини та основні синтетичні підходи, матеріали та обладнання.....	48
2.2.1. Методика одержання стекол.....	48
2.2.2. Методика одержання твердих розчинів.....	54
2.2.3. Синтез монокристалів та склокерамік.....	57
2.3. Інструментальні дослідження.....	59
2.4. Розрахунок координаційних поліедрів.....	61
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ СКЛОУТВОРЕННЯ У КОМБІНОВАНИХ СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ.....	63
3.1. Особливості склоутворення у системі $K_2O-P_2O_5-V_2O_5-WO_3$...	64
3.2. Формування стекол у системах $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-MoO_3$ та $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-WO_3$	70
3.3. Склоутворення у системі $Na_2O-P_2O_5-V_2O_5-M^{VI}O_3$	87
3.4. Висновки до розділу 3.....	91

РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ ФОСФАТО-МОЛІБДАТІВ.....	92
4.1. Особливості одержання твердих розчинів на основі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Gd, Eu$ та їх люмінесцентні властивості.....	93
4.2. Тверді розчини на основі $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Gd, Eu$ та їх люмінесцентні властивості.....	99
4.3. Висновки до розділу 4.....	104
РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТА СКЛОКЕРАМІК НА ОСНОВІ $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$, $M^{III}=Gd, Eu$, $M^{VI}=Mo, W$	105
5.1. Кристалоутворення оксидних сполук гадолінію(III), одержані з молібдатно-фосфатних розплавів.....	111
5.2. Синтез та люмінесценція $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$).....	113
5.3. Кристалічна архітектура шаруватих фосфато-молібдатів (вольфраматів) $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$).....	116
5.4. Люмінесцентні властивості $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та склокерamik на його основі.....	123
5.5. Розробка покриттів для світлодіодів на основі $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$	126
5.6. Висновки до розділу 5.....	134
ВИСНОВКИ.....	136
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	138

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АКВ – абсолютний квантовий вихід

ВКВ – відносний квантовий вихід

ДТА – диференціальний термічний аналіз

ЕД – електродипольний перехід

ІЧ – інфрачервоний

Кв – квантовий

КР – комбінаційне розсіювання

ЛКС – люмінесцентне покриття

МД – магнітодипольний перехід

ПСК – прозора склокераміка

РЗЕ – рідкісноземельний елемент

РФА – рентгенофазовий аналіз

СД – світлодіод

СДС – світлодіодне джерело світла

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТГА - термогравіметричний аналіз

УФ – ультрафіолетовий

ФЛ – фотолюмінесценція

ЦЛ – центр люмінесценції

ВСТУП

Актуальність теми

Стрімкий розвиток технологій лазерної техніки, удосконалення плазмових дисплеїв та світлодіодів білого світла потребують розробки більш ефективних люмінофорних матеріалів. Останні роки особливого значення набули неорганічні люмінофори, що характеризуються низькою собівартістю, високою термічною і радіаційною стійкістю та значним квантовим виходом люмінесценції. Окресленим критеріям відповідають оксидні матриці, до складу яких входять фосфатні, молібдатні, ванадатні та вольфраматні групи, які характеризуються інтенсивним поглинанням в широкому спектральному діапазоні - від ультрафіолету до області видимого світла. Крім цього, такі матриці часто характеризуються ефективною передачею енергії збудження з відповідного тетраедричного аніона до центрів люмінесценції.

Як центри люмінесценції в таких каркасах виступають домішкові активаторні катіони (катіони перехідних та рідкісноземельних елементів), так і регулярні катіони та молекулярні групи кристалічної ґратки.

Вищезазначене описує фундаментальну сторону вивчення та застосування люмінесцентних властивостей оксидних сполук, що включають тетраедричні аніони. Крім цього, дослідження процесів поглинання та випромінювання світла матеріалами є важливим завданням для матеріалознавства, хімії та фізики твердого тіла. Зв'язок між структурою кристалів та їх люмінесцентними властивостями потребує детальнішого аналізу, оскільки попередні дослідження стосувалися переважно фундаментальних проблем формування люмінофорів та фізичних основ їх збудження та люмінесценції.

Для подальшого прогресу у галузі світлодіодів необхідним є не стільки впровадження нових люмінофорів, яких за останні роки було відкрито більше сотні, важливим є оптимізація методів нанесення люмінесцентних матеріалів на світлодіоди для практичного застосування. Більшість сучасних

комерційних світлодіодів базуються на напівпровідникових чіпах, що випромінюють ультрафіолетове або синє світло через р/п перехід. Модифікувати довжину хвилі випромінювання такого пристрою можна шляхом створення додаткового покриття. В представленому дисертаційному дослідженні розглядається можливість заміни традиційних полімерних покриттів, що мають низьку термічну стійкість та порівняно невисокий термін експлуатації на склокерамічні покриття.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана в рамках тем наукових досліджень хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка:

- Кристалохімічний дизайн і функціональні властивості нових складнооксидних сполук та гібридних наноструктур на їх основі (номер державної реєстрації 0119U100316, 2019-2021р.);

- Структурні аспекти оптимізації функціональних властивостей складнооксидних сполук для сучасних люмінофорів, іонних провідників та магнітних матеріалів (номер державної реєстрації 0122U001959, 2022-2024р.);

- Екологічно безпечні п'єзо/сегнетоелектричні гнучкі нанокомпозити для перетворення механічного навантаження в світлову та електричну енергію (проект НФДУ номер 2022.01/0168).

- Механізми міжфазних взаємодій і їх вплив на властивості гібридних наноструктурованих композитів з оксид-вуглецевим наповненням (номер державної реєстрації 0121U112096, 2021-2023р.)

Мета і завдання дослідження

У даній роботі було поставлено за мету встановити умови одержання ефективних стекол, моно- та мікрокристалічні люмінофори та склокераміки на основі фосфато-молібдатів (вольфраматів) лужних та рідкісноземельних металів.

Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення наступних задач:

- підібрати системи низькоплавких фосфато-молібдатів (вольфраматів) лужних металів, які в широкому інтервалі співвідношень M^I/P та M^I/M^{VI} будуть формувати рентгенаморфні стабільні стекла ($M^I=Na, K$; $M^{VI}=Mo, W$);
- для систем $K_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-M^{VI}O_3$ ($M^{III}=Bi, Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$) визначити поля кристалізації та області склоутворення;
- знайти оптимальні умови одержання ряду люмінофорів, що містять у своєму складі комбінації тетраедричних аніонів PO_4^{3-}/MoO_4^{2-} , PO_4^{3-}/WO_4^{2-} у вигляді монокристалів та мікро/нанопорошків;
- провести кристалохімічний аналіз одержаних сполук з шаруватою будовою;
- розробити методики легування складнооксидних сполук рідкісноземельними елементами – європієм(III) та гадолінієм(III), та встановити вплив концентрації введеної добавки та сенсibilізатора на будову та властивості одержаних твердих розчинів;
- дослідити люмінесцентні властивості одержаних люмінофорів, стекел та склокерамік.

Об'єкти дослідження – комбіновані розплави на основі бінарних фосфатно-молібдатних (вольфраматних) систем; тверді розчини заміщення європієм(III), гадолінієм(III) сполук з тетраедричними аніонами.

Предмет дослідження – умови утворення та легування стекел, складнооксидних сполук та склокерамік; будова і властивості отриманих сполук та твердих розчинів на їх основі.

Методи дослідження – рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи, інфрачервона (ІЧ), раманівська (КР) та люмінесцентна спектроскопії, термогравіметричний та диференціальний термічний аналізи (ТГ/ДТА), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ).

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше запропоновано використання фосфатно-молібдатного (вольфраматного) скла як покриття для світлодіодів, яке виконує одночасно дві функції: 1) ефективно втримує диспергований люмінофор у своєму складі; 2) виступає у ролі сенсibilізатора люмінесценції завдяки наявності тетраедричних молекулярних груп у своєму складі.

Вперше систематично вивчено та проаналізовано вплив концентрації гадолінію(III) як сенсibilізатора на квантовий вихід люмінесценції шаруватих фосфатно-молібдатів, що леговані європієм(III).

Встановлено, що визначальним фактором формування фосфатно-молібдатного (вольфраматного) скла є співвідношення $K/M^{VI}=3,0$ та $K/P=1,0$ ($M^{VI}=\text{Mo}, \text{W}$) у вихідних розплавах, при цьому основним структурним фрагментом у фосфатно-молібдатному склі є групи $\text{PO}_4^{3-}/\text{MoO}_4^{2-}$, а у фосфатно-вольфраматному склі – групи $\text{PO}_4^{3-}/\text{WO}_4^{2-}/\text{WO}_6^{6-}$.

Вперше показано, що при сумісній кристалізації у розплавах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ шляхом керованої зміни співвідношення $\text{Eu}/\text{W}=0,05-0,50$ у вихідному розплаві реалізується одностадійне формування склокераміки, в якій аморфну компоненту відіграє фосфатно-вольфраматне скло, а кристалічну – $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$.

Практичне значення отриманих результатів

Робота пропонує нові підходи для розробки люмінесцентних покриттів для світлодіодів. Отримані стекла та склокераміки можуть знайти своє використання в якості активних покриттів світлодіодів на основі напівпровідникових чіпів, що випромінюють в синьому діапазоні. Встановлені закономірності відкривають шлях для пошуку нових люмінесцентних покриттів, що можуть бути ефективно отримані в одну стадію, що детально описано в деклараційному патенті України на винахід у співавторстві з дисертанткою.

Особистий внесок здобувача

Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Постановка задач та обговорення результатів проведені спільно з науковим керівником д.х.н., доц. Тереміленко К.В. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка) та член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Слободяником М.С. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження люмінесцентних властивостей проводилося в НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану» разом з д.ф.-м.н. Неділько С.Г., та к.ф.-м.н. Чорнієм В.П та проф. Andrzej Suchocki (Інститут фізики Польської Академії Наук). Рентгеноструктурний аналіз проведено за участі С. Шови (Інститут хімії високомолекулярних сполук «Петру Поні», Румунія). Використані в тексті ідеї та гіпотези підкріплені відповідними посиланнями.

Апробація матеріалів дисертації

Результати досліджень, покладених в основу дисертації, було представлено на наступних конференціях:

- XIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». Харків, **2021**;
- XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ, **2021**;
- 4-th EastWest Chemistry conference 2021 (EWCC2021), **2021**;
- The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022). Lviv, **2022**;
- 2023 IEEE 13th International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023), Bratislava, **2023**.

Публікації

За темою дисертації опубліковано 5 статей, дві з яких входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (Q1-Q3), 1 розділ

монографії у закордонному виданні, 1 патент України на винахід та 5 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація викладена на 153 сторінках, складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (105 найменувань). Дисертація містить 58 рисунків та 26 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Люмінесцентні матеріали: виклики та досягнення

В останні роки інтерес до розробки та вивчення властивостей білих світлодіодів поживався завдяки можливості їх застосування у якості альтернативи флуоресцентним лампам та лампам розжарювання. Традиційні джерела білого світла, такі як лампи розжарювання та флуоресцентні лампи, майже досягли свого максимального потенціалу ефективності. Вони витрачають значну кількість енергії на тепло через використання високотемпературних вольфрамових ниток і розряду парів ртуті. Навпаки, білі світлодіоди є більш ефективними, але потребують значного удосконалення. До переваг білих світлодіодів відносять більшу екологічність, високу ефективність світла, компактний розмір, швидкий час відгуку та довгий час життя. Такі лампи на основі білих світлодіодів широко використовуються в автомобільних фарах, прожекторах, ліхтарях і т.д [1].



Рис. 1.1. Сфери застосування та переваги білих світлодіодів

Білі світлодіоди можливо отримати двома способами. Перший спосіб полягає в комбінуванні трьох напівпровідникових джерел червоного, зеленого та синього світіння (RGB – світлодіод), які поєднані в одному корпусі. Другий

спосіб – це комбінування напівпровідникового чипа, який генерує світло за рахунок n-p переходу, та люмінофора, який нанесений на такий чип за допомогою полімерної матриці типу силікону. Цей люмінофор перетворює синє або УФ-світло чипу в біле світіння. Хоча і до переваг RGB – світлодіодів можна віднести довший час служіння та можливість більш точно контролювати кольори шляхом оперування інтенсивністю та змішуванням червоного, зеленого та синього світла, цей спосіб використовується більш широко для систем, де потрібні динамічні та яскраві світлові ефекти, та не використовується в освітленні, тому такі системи розглянуті не будуть [2].

Перший світлодіод на основі чіпу та люмінофора був розроблений достатньо давно – у 1962 році, випромінював в червоній області видимого світла та став значним проривом в області технології світлодіодів. Після того часу відбувався значний розвиток світлодіодів, у 1996 році був винайдений білий світлодіод. Біле світло генерувалося шляхом поєднання синього напівпровідного чіпу на основі $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ і жовтого люмінофора ітрій-алюмінієвого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$). Такий світлодіод став широко комерціалізованим та існує на ринку світлодіодів багато років по сьогоднішній день. Принцип його роботи наступний: до чіпу подається певний струм, відбувається електронно-діркова рекомбінація в p–n-переходах, що спонукає $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ випромінювати синє світло. Частина синього світла від чіпу збуджує люмінофор $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$, який починає випромінювати жовте світло, надалі блакитне світло комбінується з жовтим світлом з утворенням білого світіння [3].

Температура в світлодіодах може досягати 150-200 °C, що диктує високі вимоги для інкапсулянта такої лампи. Класичні полімерні матриці, типу силіконової смоли, відходять на другий план через ряд своїх вагомих недоліків, що й викликає інтерес до пошуку альтернатив. Недоліками силіконової смоли є низька термічна провідність та стабільність під дією ультрафіолету, світла та тепла, що призводить до швидкого погіршення кольорових та оптичних характеристик та проявляється пожовтінням

світіння [4]. Альтернативою використання полімеру можна запропонувати використання скляної матриці для розміщення у ній мікропорошків люмінофора. Такий метод отримав назву «люмінофор у склі» та дозволяє уникнути вище наведених мінусів. Також, на відміну від органічних смол, метод забезпечує кращу дисперсію люмінофорних частинок у скляній матриці, що забезпечує постійне та високоякісне світлодіодне світло [5,6]. На рисунку 1.2 зображена схема будови класичного світлодіода у полімерній матриці (а) та люмінофор у скляній матриці (б).

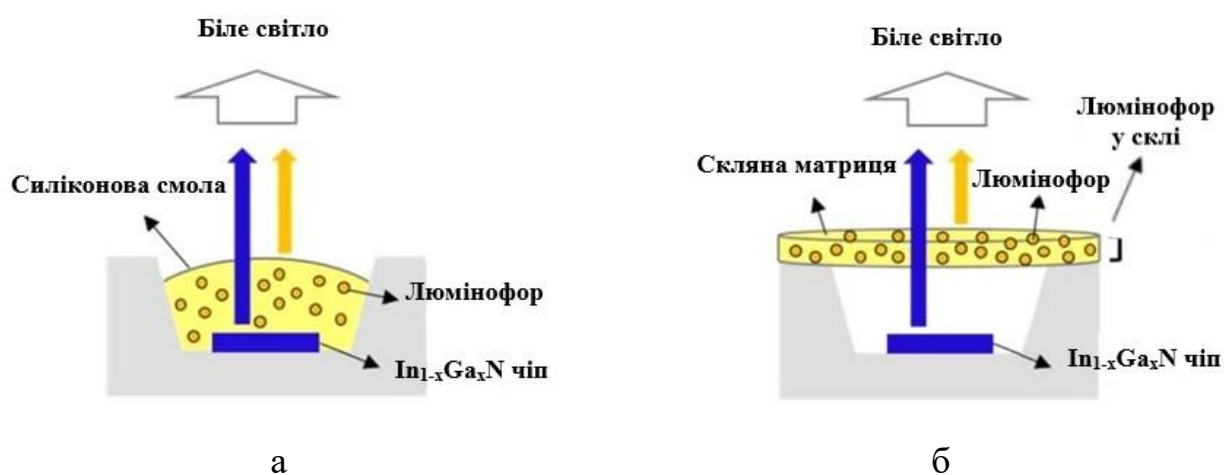


Рис. 1.2. Схематичний вигляд будови світлодіода у полімері (а) та люмінофора у склі (б)

Метод «люмінофор у склі» практичним чином реалізується через послідовність виробничих кроків, які можуть трохи варіюватися. Методика включає ретельне змішування порошків люмінофора з скляною матрицею, яка попередньо перетворена на скляну крихту або порошок, та подальше спікання, або безпосереднє додавання порошку люмінофору до розплавленої скляної матриці. Під час спікання скляна матриця розплавлюється і стає в'язкою, а тверді частинки люмінофору рівномірно розподіляються у інкапсулюючій скляній матриці. Таке спікання скла з люмінофором відбувається в широких температурних межах, головною умовою процесу є використання температури, яка є нижчою, за температуру термічної деградації люмінофору. Після цього, проводять процедуру відпалу скла, яка полягає у витримуванні

скла протягом декількох годин у печі при нижчій температурі, зазвичай близько 300°C. Це проводиться для того, щоб зняти внутрішні напруги у склі та уникнути його можливого розтріскування. Іноді цей крок пропускають. Надалі, такий люмінофор у склі розрізають, полірують та надають йому необхідної форми доки бажана товщина та якість поверхні не буде досягнута. Така пластина люмінофору у склі має бути оптично прозорою та ефективно пропускати та перетворювати світло для створення люмінесцентного скла або склокерамічного матеріалу [4,7].

Значний прогрес для методики «люмінофор у склі» стався, коли автори роботи [8] представили синтез та властивості екологічної безсвинцевої скляної матриці, складу $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$, де $R=\text{Ba, Zn}$. Авторам вдалося отримати люмінофор у склі при відносно низькій температурі синтезу – 750 °С. Їхнє дослідження продемонструвало вплив співвідношення скла та люмінофора та товщини пластини на кольірні координати білого світлодіоду.

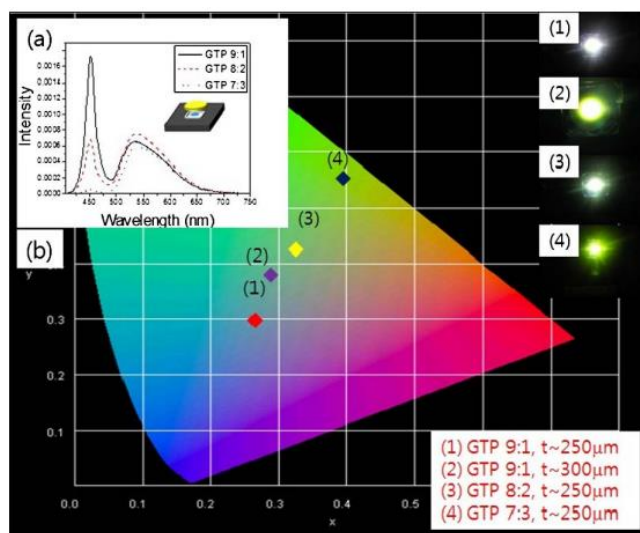


Рис. 1.3. Спектри фотолюмінесценції пластин з різними коефіцієнтами скла до люмінофора (а); координати кольорів СІЕ пластин з різними співвідношеннями скла до люмінофора та різною товщиною (б) [8]

Проблема з білими світлодіодами на основі синього чіпу та промислового люмінофора YAG:Ce^{3+} полягає у відсутності червоної компоненти, оскільки YAG:Ce^{3+} переважно випромінює синє і жовто-зелене

світло [9]. Це призводить до високої корельованої колірної температури, що означає більш холодне, блакитнувате світло, та низького індексу передавання кольору, що означає, що здатність достовірно передавати кольори знижується. Це робить їх менш придатними для застосувань, де важливе високоякісне біле світло та точність кольору, наприклад, для освітлення та дисплеїв [10]. Щоб розширити спектр випромінювання люмінофора YAG:Ce³⁺ до червоної області, було запропоновано включати іони лантанодів у систему люмінофор у склі або взагалі замінити класичний YAG:Ce³⁺ на люмінофори, активовані іонами рідкісноземельних металів. Люмінофори, які містять іони рідкісноземельних елементів мають ряд потенційних переваг, таких як виражена ефективність люмінесценції, стабільність, тривалий термін служби та екологічні характеристики. Окрім цього, наявність численних дозволених рівнів енергії в електронних переходах рідкісноземельних іонів забезпечує широку кольорову гаму та точне відтворення кольорів. Коли рідкісноземельні іони випромінюють світло, вони створюють спектри випромінювання з надзвичайно чітко вираженими піками. Це означає, що світло, яке вони випромінюють, концентрується на певній довжині хвилі, що призводить до чітких і яскравих кольорів [11]. У дослідженні [12] автори успішно розробили люмінофор у склі, включивши люмінофор YAG:Ce³⁺ у скляну матрицю, що містить Eu³⁺. Оскільки іони Ce³⁺ були розташовані в кристалічній фазі YAG, а іони Eu³⁺ були дисперговані в скляній матриці, вдалося запобігти небажаного переносу енергії між Ce³⁺ і Eu³⁺. У результаті такий люмінофор у склі досяг високого квантового виходу 93%, а wLED на його основі продемонстрував значну продуктивність із високою світловою ефективністю 122 лм/Вт, корельованою колірною температурою 6532 К та індексом передачі кольору 75.

В іншій роботі [13] методом «люмінофор у склі» було стабілізовано нестійкий сульфідний люмінофор SrGa₂S₄:Eu²⁺. Такий люмінофор є дешевим та потужним (квантова ефективність – 95%), але нестабільним до дії вологи та температур світлодіодів. Скляна пластина діє як захисний бар'єр для

підтримки стабільності та ефективності люмінофорів у складних умовах експлуатації. Синтезований люмінофор у склі піддавали випробуванню на вологостійкість, занурюючи його у воду при 85 °С на 48 годин. У спектрах фотолюмінесценції зразки люмінофору у склі показали лише незначне зниження інтенсивності, зберігаючи 97% від початкової інтенсивності.

В наступній роботі [14] було вивчено термічну стабільність люмінофора у склі, легованого рідкісноземельними елементами, і порівняно з комерційною силіконовою смолою. Дослідження демонструвало відносну інтенсивність фотолюмінесценції зі збільшенням зовнішньої температури білого світлодіоду. Результати, показані на рис. 1.4, свідчать про те, що обидва силікатні стекла, леговані РЗЕ, демонструють покращену термостабільність навіть при температурах до 200 °С. Це покращення термічної стабільності було пов'язано, в першу чергу, з посиленням екрануючим ефектом скляної матриці, що зменшило ймовірність нерадіаційних переходів у люмінофорах, викликаних зовнішніми джерелами тепла. Ці висновки підтверджують практичну доцільність використання люмінофорів у склі як перетворювачів кольорів для потужних wLED.

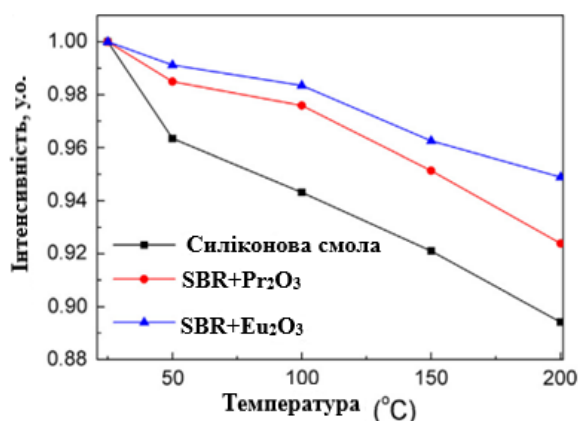


Рис. 1.4. Результати термічного гасіння wLED стекел, легованих 5 мол.% Eu₂O₃ і Pr₂O₃, та wLED з використанням силіконової смоли

Таблиця 1.1. Перспективні стекла та люмінофори для створення люмінесцентних покриттів

Скло	Люмінофор	Спектральні властивості	Застосув.	Літ.
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -RO (R=Ba; Zn)	YAG:Ce ³⁺	Жовте світіння 534 нм	wLED	[8]
TeO ₂ -ZnO- Sb ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ -Na ₂ O	YAG:Ce ³⁺ , Eu ³⁺	Жовте та червоне світіння Кв. вихід – 93%	wLED	[12]
B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ - SiO ₂ -K ₂ O-ZnO	SrGa ₂ S ₄ :Eu ²⁺	Зелене світіння 550 нм	wLED	[13]
SiO ₂ -B ₂ O ₃ -RO (R=Ba, Zn)	YAG:Ce ³⁺ , Eu ³⁺ /Pr ³⁺	Червоне світіння 620нм/613нм	wLED	[14]

Оскільки люмінофор (або активатор) та скляна матриця – два провідних компоненти одержуваного люмінофорного скляного покриття, очевидно, що ретельний підбір вихідних сполук є запорукою отримання бажаних властивостей. Важливим є підбор компонентів таким чином, щоб температура плавлення скла була значно нижчою за температуру розкладання люмінофору. Тобто, люмінофор має бути твердим та не деградувати під час синтезу. Таким чином, в кінці одержується скло, в якому рівномірно розподілений люмінофор. При розробці люмінофора у склі мають бути враховані три фактори: по-перше, складові компоненти неорганічного скла мають бути ретельно продумані таким чином, щоб уникнути кристалізації або хімічної взаємодії протягом синтезу; по-друге, показники заломлення скла та люмінофора мають бути максимально наближеними з метою підвищення прозорості отриманого скла та зменшення розсіювання; по-третє, скло повинно мати вищу теплопровідність, що сприяє відведенню тепла від чипу, що, як наслідок, призводить до довшого терміну експлуатації [15, 16].

Підсумовуючи, хоча наукові та експериментальні дослідження досягли прогресу в покращенні якості та стабільності кольору та зниженні витрат для вироблення білих світлодіодів, у цих сферах все ще є можливості для подальшого вдосконалення.

1.2. Одержання низькотемпературного неорганічного скла з тетраедричними аніонами

Неорганічне скло є невпорядкованою системою, яка утворюється при охолодженні розплаву неорганічних продуктів до твердого стану без кристалізації. Скло відрізняється за своєю структурою від кристалів відсутністю дальнього порядку. Всі оксиди, які використовуються у синтезі скла, можна поділити на три групи. Перша – це склоутворюючі оксиди, які власне і формують скло, до них відносяться B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 . Причому було встановлено, що кращі склоутворювачі мають значення електронегативності в діапазоні 1,7-2,1 за шкалою Полінга. Друга – це проміжні оксиди, які самі здатні формувати скло лише за певних обставин (наприклад синтез із газової фази, тощо), до яких відносяться оксиди Al, Ga, Ti, C, V, Bi, Mo, W, S, Se і т.д. Назвемо їх умовно склоутворюючими. Третя – оксиди, які модифікують матрицю, до них відносяться оксиди лужних та лужноземельних металів, вони мають назву скломодифікуючі оксиди [17]. Найважливішою групою є перша. Друга та третя групи використовуються для керування властивостями скла, такими як температура синтезу, коефіцієнт теплового розширення, густина, молярний об'єм і швидкість розчинення та інші [18]. Фосфатне скло викликає значний інтерес через ряд переваг над іншими видами скла. Фосфатне скло має вищі показники заломлення ніж силікатне або боратне скло, що робить його придатним для виготовлення пристроїв, для яких необхідні висока пропускну здатність світла (наприклад, оптичне волокно). Також фосфатне скло має нижчу температуру плавлення відносно силікатного або боратного скла, завдяки чому з ним простіше працювати та формувати у необхідні форми. Основний недолік фосфатного

скла – це вищий коефіцієнт теплового розширення, що може спричинити розтріскування і нижча стійкість до теплового удару [19]. В цьому випадку правильний підбір умовно склоутворюючих та скломодифікуючих оксидів допоможе регулювати ці властивості в кращу сторону.

Основними будівельними блоками як кристалічних, так і аморфних фосфатів є PO_4^{3-} -тетраедри (рис. 1.5) [20]. Ці тетраедри утворюються, коли електрони фосфору ($3s^23p^3$) формують гібридні орбіталі sp^3 , при цьому п'ятий електрон переходить на $3d$ -орбіталь, де він утворює міцні π -зв'язки молекулярних орбіталей з $2p$ -елекtrонами оксигену. У склоподібному P_2O_5 ці тетраедри PO_4^{3-} з'єднані між собою з сусідніми одиницями за рахунок трьох вершин, а четверту вершину займає атом оксигену, який утворює подвійний зв'язок з атомом фосфору. Цей тип зв'язку називають термінальним подвійним зв'язком.

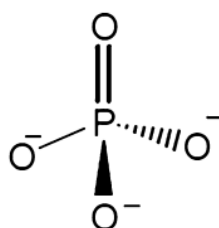


Рис. 1.5. Схематичне зображення PO_4^{3-} тетраедра як базового фрагмента скла

Для опису тетраедрів використовують термінологію Q^n , де n означає кількість місткових атомів оксигену у PO_4^{3-} тетраедрі. Тип тетраедрів сильно залежить від співвідношення O/P , а саме співвідношення залежить від кількості та типів модифікуючих оксидів (рис. 1.6).

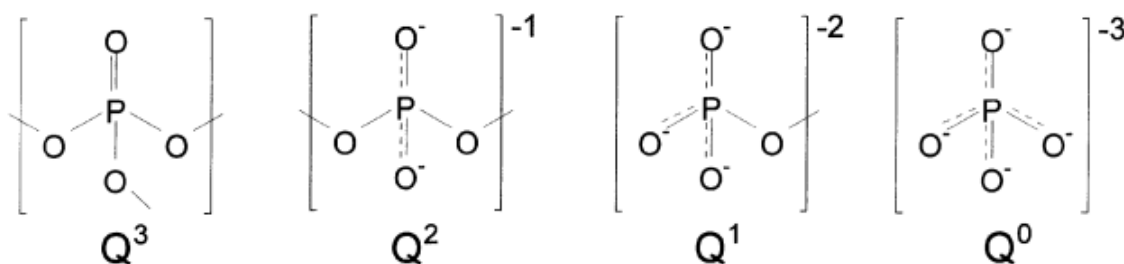


Рис. 1.6. Типи тетраедрів PO_4^{3-} у склі за спектральною класифікацією

Трьома основними складовими групами конденсованих фосфатів є Q^1 (кінцевий тетраедр), Q^2 (середній тетраедр) та Q^3 (розгалужений тетраедр) (таблиця 1.2) [21]. Фосфатні тетраедри з трьома містковими атомами кисню складаються з сильно зшитої структури Q^3 , мають співвідношення $O/P=2,5$ і називаються ультрафосфатами. Метафосфати зі співвідношенням $O/P=3$ мають два місткових атома кисню і позначаються як Q^2 . Тип Q^2 зазвичай формує нескінченно довгі ланцюжки та/або кільця. Скло з співвідношенням O/P вище 3 називається поліфосфатами та має структуру, основою якої є ланцюгі Q^2 , що закінчуються одиницями Q^1 .

Таблиця 1.2. Типи вихідних фосфатів та ступінь конденсації відповідних тетраедрів у склі

Тип	Склад аніону	O/P
Q^1	пірофосфати	3,5
Q^2	метафосфати	3
	поліфосфати	>3
Q^3	ультрафосфати	2,5
Q^0	ортофосфати	4

Структура пірофосфатів складається з видів Q^1 , які мають лише один містковий атом кисню та мають співвідношення $O/P=3,5$. Фосфатні тетраедри без місткового атома кисню ($O/P=4$) відносяться до видів Q^0 і називаються ортофосфатами. Скло, у яких види Q^0 і Q^1 є домінуючими, називають інвертними стеклами [20].

Додавання оксидів молібдену (MoO_3) та вольфраму (WO_3) до фосфатного скла може бути обґрунтоване здатністю даних оксидів демонструвати різні координаційні числа, 4 та 6, та залежними від цього властивостями. Коли M^{VI} ($M^{VI}=Mo, W$) займає октаедричне оточення ($KЧ=6$), він утворює більше зв'язків із сусідніми атомами фосфору, в результаті можна очікувати більш міцну та зшиту структуру. Навпаки, коли M^{VI} знаходиться в

тетраедричній координації ($KЧ=4$), він утворює менше зв'язків, що може призводити до менш тісно пов'язаної структури скла [22]. Логічно, що більша кількість зв'язків, утворених M^{VI} в октаедричній координації, сприяє вищій густині скла, а більш висока густина асоційована з підвищеною стійкістю до деформації та більшим показником заломлення, покращує ефективність пропускання світла та робить скло придатним для оптичних застосувань [23]. У роботі [24] було показано, що для скла складу $(50-x)K_2O-xMoO_3-50P_2O_5$ при збільшенні вмісту MoO_3 від $x=10$ до $x=40$ густина скла збільшилась майже у півтора рази (зі значення 2,98 при $x=10$ до 3,71 при $x=40$).

Вміст $M^{VI}O_3$ може впливати на температуру склування (T_g). Такі оксиди мають тенденцію підвищувати температуру склування, роблячи скло більш термічно стабільним, що дозволяє використовувати його у пристроях, які піддаються впливу високих температур, наприклад, такі пристрої, як лампи. Залежність температур склування від складу двох серій скла складу $40Na_2O-(60-x)P_2O_5-xMO_3$ було вивчено у роботі [25], та представлено на рис. 1.7.

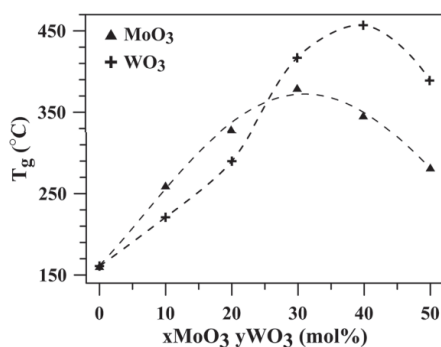


Рис. 1.7. Залежність температури склування T_g від композиції скла, у склі ряду $40Na_2O-xMoO_3-(60-x)P_2O_5$ та $40Na_2O-yWO_3-(60-y)P_2O_5$ [25]

Можна зробити висновок, що T_g збільшується із вмістом MoO_3 і WO_3 , досягає найвищої точки при $x=30\%$ для MoO_3 і $y=40\%$ для WO_3 . Це свідчить про те, що існує оптимальна композиція, де структура скла має найвищий ступінь зв'язності, що призводить до найвищих значень T_g . Автори

припускають, що причиною спостережуваного збільшення значень T_g є зміна структури скла з утворенням зв'язків P–O–Mo та P–O–W.

Іншою цікавою властивістю оксидів молібдену, вольфраму, а також ванадію, є здатність змінювати свої валентні стани. $M^{VI}O_3$ ($M^{VI}=Mo, W$) може переходити від M^{6+} до M^{5+} , тоді як ванадій (V) із V^{5+} у V^{4+} . В результаті обидва ступені окиснення присутні в фосфатних стеклах. Тому такі стекла демонструють цікаві електричні властивості, пов'язані з перенесенням неспареного d-електрона від іона перехідного металу в нижчому ступені окиснення (M^{VI5+} та V^{4+}) до вищого ступеня окиснення (M^{VI6+} та V^{5+}). Цей перехід електронів між різними ступенями окиснення перехідних металів сприяє унікальній електричній поведінці, що спостерігається в цих стеклах [26, 27]. Така поведінка згаданих вище оксидів була детально вивчена у ряді робіт [28, 29, 30]. Припускається, що у структурі скла іони V^{5+} займають структуроутворюючі позиції, маючи вигляд тригональних біпірамід VO_5 , тоді як іони V^{4+} утворюють октаедричні комплекси VO^{2+} , які можуть виступати як модифікатори та спричиняти спотворення у структурі скла [31].

Додавання до складу скла лужних оксидів Na_2O та K_2O впливає на температуру плавлення скла, зменшуючи її, оскільки ці оксиди виступають як флюси, знижуючи в'язкість розплаву скла. K_2O додатково впливає на зниження схильності до кристалізації [7].

Один із найперших та найпростіших методів ідентифікації та встановлення складу фосфатного скла є ІЧ спектроскопія. Найбільш інформативним вважається діапазон $400-1200\text{ см}^{-1}$. Структура фосфатного скла в основному складається з Q^n груп тетраедрів PO_4 , де n означає кількість місткового кисню на один тетраедр PO_4 та вказує на ступінь зшивання та полімеризації сітки фосфатного скла. Симетричне валентне коливання P–O тетраедрів з одним містковим атомом кисню (Q^1) спостерігається при $1020-1050\text{ см}^{-1}$, асиметричне – в межах 1100 см^{-1} . Симетричне валентне коливання немісткового кисню тетраедра Q^2 спостерігається у межах $1152-1205\text{ см}^{-1}$, для тетраедра Q^3 близько 1350 см^{-1} , асиметричне валентне

коливання P–O для тетраедра Q² лежить в області 1246-1286 см⁻¹. Смуга близько 750 см⁻¹ пов'язана із симетричним валентним коливанням зв'язків P–O–P у структурних одиницях з містками, а смуга в області 950 см⁻¹ асоційована із асиметричним валентним коливанням містків. Асиметричне валентне коливання ортофосфатних груп PO₄³⁻ спостерігається близько 960 см⁻¹, а одна або декілька смуг в області 500-650 см⁻¹ відносять до деформаційних коливань (таблиця 1.3).

Таблиця 1.3. Структурні одиниці та відповідні інфрачервоні довжини хвиль фосфатних сполук

Смуга коливання	Структурна одиниця	Хвильове число, см ⁻¹	Літ.
$\nu_{\text{sym}}(\text{P—O})$	Q ¹	1020-1050	[32]
$\nu_{\text{asym}}(\text{P=O})$	Q ¹	1080-1120	[32]
$\nu_{\text{sym}}(\text{P=O})$	Q ²	1152-1205	[33]
$\nu_{\text{sym}}(\text{P=O})$	Q ³	1350	[21]
$\nu_{\text{asym}}(\text{P=O})$	Q ²	1246-1286	[33]
$\nu_{\text{sym}}(\text{P—O—P})$	Q ³ , Q ² , Q ¹	690-800	[32]
$\nu_{\text{asym}}(\text{P—O—P})$	Q ³ , Q ² , Q ¹	840-1050	[32]
$\nu_{\text{sym}}(\text{P=O})$	Q ⁰	960	[34]
$\delta(\text{P=O})$	Q ⁰	500-650	[34]

ІЧ спектри сполук, які містять молібдати та вольфрамати, містять смугу в області 900-980 см⁻¹, що відповідає октаедричному оточенню M^{VI}O₆ (M^{VI}=Mo, W) та дві смуги в області 760-880 см⁻¹ та 413-432 см⁻¹, які відносяться до тетраедричного оточення MO₄. Симетричні коливання P–O–M^{VI} та M^{VI}–O–M^{VI} спостерігаються в області 730 см⁻¹ та 640 см⁻¹ відповідно. А ванадатні коливання можна спостерігати в таких областях: деформаційне V–O–V в області 615 см⁻¹, валентне – 815 см⁻¹, а група V=O в області 1020 см⁻¹ (таблиця 1.4).

Таблиця 1.4. Довжини хвиль в інфрачервоних спектрах ванадатів, молібдатів та вольфраматів

Смуга коливання	Структурна одиниця	Хвильове число, см ⁻¹	Посил.
$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}-\text{O})$	$\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$	920-980	[35]
$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}-\text{O})$	$\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4$	760-880	[35]
$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}-\text{O})$	$\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4$	413-432	[36]
$\nu_{\text{sym}}(\text{P}-\text{O}-\text{M}^{\text{VI}})$	—	730	[37]
$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}-\text{O}-\text{M}^{\text{VI}})$	—	640	[37]
$\nu_{\text{sym}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	VO_4	815	[38]
$\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$	VO_4	615	[31]
$(\text{V}=\text{O})$	V_2O_5	1020	[38]

Основними методами синтезу стекел є розплавний метод, золь-гель метод та метод хімічного осадження з газової фази. Розплавний метод є першим відкритим методом одержання скла. Для одержання скла розплавним методом, вихідні сполуки зважують та ретельно перемішавши, поміщають у платиновий або глиноземний тигель у відповідному стехіометричному співвідношенні. Тигель поміщають у піч та витримують деякий час за такої температури, щоб всі компоненти розплавилась. Після досягнення однорідності розплав швидко охолоджують до кімнатної температури шляхом виливання на мідний лист щоб запобігти процесу кристалізації у розплаві та отримати скло. В деяких випадках після досягнення однорідності розчин виливають у алюмінієвий або графітовий тигель та витримують впродовж декількох годин при значно нижчій температурі. Це виконується для зняття залишкової внутрішньої напруги у склі та для запобігання розтріскування скла. Основною перевагою такого способу є можливість роботи з різноманітними складами стекел. Також метод є відносно легким, хоча і потребує спеціального обладнання, яке може забезпечувати високі

температури. Окрім цього, іншими недоліками даного методу є неможливість його використання для отримання сполук високої чистоти через ймовірність забруднень від тиглів, пічки і т.д [17].

Окрім вище названих переваг фосфатних стекел, ключовим моментом вважається те, що вони є найкращими матрицями для лантанід-іонів, тому що у фосфатних стеклах, на відміну від силікатних або боратних, при підвищенні вмісту лантаноїдів не спостерігається гасіння люмінесценції, що пояснюється тим, що іони лантаноїдів ізольовані один від одного фосфатними аніонами та не утворюють кластери [39].

Розробка скла, легованого рідкісноземельними елементами, має важливе значення в галузі науки і техніки. Ці матеріали знаходять застосування в сенсорах, твердотільних лазерах, активних оптичних волокнах для телекомунікацій, а також у виробництві люмінофорів для дисплеїв та освітлення. Вони відзначаються унікальними фізичними властивостями, що призводять до виявлення нових явищ у галузі оптики та технологій [40]. Важливою задачею є отримання прозорого легованого скла, щоб дозволити випромінюваному світлу ефективно проходити крізь нього. У таблиці 1.5 наведені деякі дослідження, у яких авторам вдалось отримати леговане скло та дослідити їх оптичні властивості.

Таблиця 1.5. Люмінесцентне фосфатне скло леговане рідкісноземельними елементами

Склад	РЗЕ	Спектральні властивості	Літ.
$P_2O_5-Li_2O-Sb_2O_3$	$Tm^{3+}/Tb^{3+}/Eu^{3+}$	548 нм 610 нм	[41]
$Na_2O-ZnO-P_2O_5-B_2O_3-Sb_2O_3$	Eu^{3+}	611 нм	[42]
$ZnO-35P_2O_5-20RO-5TiO_2$	Eu^{3+}	613 нм	[43]

Наряду з люмінесцентними властивостями, які надають стеклам додані до них лантаноїди, вони також покращують механічні властивості скла. Так, для скла складу $P_2O_5-35CaO$, яке було леговане 6% Eu^{3+} або Tb^{3+} , було проведено випробування на розтягування та з'ясовано, що легування іонами европію та тербію суттєво підвищили міцність на розрив та модуль Юнга для легованого скла, в порівнянні з вихідним склом [39].

Окрім легованого скла рідкісноземельними металами, можливо отримувати кристалічну фазу методом вирощування кристалів із розплавів. Кристалізація передбачає індукцію утворення кристалічних структур у аморфному або склоподібному матеріалі. Метод реалізується наступним чином. Вихідні сполуки розплавляються високих температурах, як правило, вище температури склування обраної матриці. Надалі проводять поступове охолодження розплавленого скла з контрольованою швидкістю. Швидкість охолодження має вирішальне значення, оскільки вона визначає розмір і тип кристалів, які утворюються. Більш повільні темпи охолодження зазвичай призводять до більших кристалів. Першим етапом кристалізації є зародкоутворення, яке може відбуватися спонтанно всередині скла або може бути викликане додаванням зародків (наприклад, дрібних кристалічних частинок) до розплавленого скла. Після охолодження до певної точки, скло можна піддати додатковій термічній обробці – відпалу, або перейти до останнього етапу – відмивання кристалів від скла у розчиннику, який ефективно розчиняє скляну матрицю, але не розчиняє кристали. Таким чином було одержано сполуки складу $Rb_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ та $Rb_2Bi(PO_4)(WO_4)$ із вихідних речовин Rb_2CO_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , $NH_4H_2PO_4$. Реагенти розплавляли в печі при 750-800 °С, надалі повільно (0,5°С в годину) охолоджували до 700°С. Безбарвні пластинчасті кристали $Rb_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ та голчасті кристали $Rb_2Bi(PO_4)(WO_4)$ отримували шляхом механічного відділення від поверхні розплаву [44]. Інші бежеві голчасті кристали складу $K_2Ho(PO_4)(WO_4)$ [45] отримували розплавним методом. Вихідні реагенти $K_2W_2O_7$, KPO_3 , $K_4P_2O_7$ розплавляли в платиновому тиглі при 900 °С, HoF_3

додавали при перемішуванні. Після витримування розплаву та повільного охолодження, кінцевий продукт відмивали теплою водою від розплаву. Ряд інших сполук, наприклад $\text{Na}_2\text{Y}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ [46], $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [47], $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [48], було синтезовано даним методом.

1.3. Неорганічні люмінофори: кристалохімічний аналіз та спектральні характеристики

Рідкісноземельні елементи — це група із 17 хімічних елементів, до яких відносяться 15 елементів лантаноїдного ряду, а також скандій (Sc) та ітрій (Y), які не є частиною ряду лантаноїдів, але мають деякі подібні до лантаноїдів хімічні та фізичні властивості. Важливою рисою рідкісноземельних металів є те, що вони мають характерну для них властивість збуджуватися, поглинаючи ультрафіолетове світло, а потім випромінювати у діапазоні видимого світла. Рідкісноземельні елементи мають електронну структуру, схожу на ксенон, із зовнішньою оболонкою та частково заповненою оболонкою 4f. У їх тривалентній формі іонізація зазвичай видаляє два електрони 6s і один 4f, залишаючи частково заповнену оболонку 4f, екрановану зовнішніми оболонками 5s і 5p. За винятком La і Lu, які мають повністю пусту та повністю заповнену 4f-орбіталі відповідно, усі елементи лантаноїдного ряду здатні виявляти люмінесценцію у ступені окиснення +3 через електронні переходи f–f або f–d, а Eu має додаткову властивість виявляти люмінесценцію як у +2, так і в +3 [11], [49]. Більшість лантаноїдів у своєму тривалентному стані демонструють різкі лінійні спектри через переходи f–f, хоча вони зазвичай слабкі, оскільки спектроскопічно заборонені. Вони можуть бути посилені, якщо наряду із забороненими, відбуваються дозволені переходи 4f-5d [50].

У контексті світлодіодних люмінофорів не всі лантаноїди мають застосування в видимому діапазоні. Розрізняють люмінесценцію з підвищенням частоти (антистоксівський тип випромінювання або ап-конверсійна люмінесценція) та з пониженням частоти (стоксівський тип випромінювання або даун-конверсійна люмінесценція). Це два різні процеси

люмінесценції, які відбуваються за різних умов і механізмів та притаманні різним іонам лантаноїдів. Тривалентні іони Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Nd^{3+} схильні виявляти люмінесценцію з підвищенням частоти (антистоксівське випромінювання), суть якої полягає у випромінюванні світла з більшою енергією (коротшою довжиною хвилі), ніж у світла, що поглинається. Це відбувається, коли матеріал поглинає високоенергетичні фотони (наприклад, ІЧ випромінювання), а потім випромінює фотони з меншою енергією (наприклад, видиме світло). Такі іони зазвичай не використовуються в світлодіодних люмінофорах [51], [52]. У люмінесценції з пониженням частоти (стоксівське випромінювання) випромінюване світло має нижчу енергію та більшу довжину хвилі, ніж поглинене світло. Тобто, матеріал поглинає світло високої енергії, таке як ультрафіолетове або синє світло, і потім випромінює світло меншої енергії, наприклад, видиме світло. Це найпоширеніший тип люмінесценції, а іони, які здатні до такого типу люмінесценції, наприклад Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , найбільш часто використовують для світлодіодів [53]. Ці іони лантаноїдів демонструють чіткі люмінесцентні кольори та використовуються для створення різноманітних відтінків у світлодіодних пристроях. У таблиці 1.6 наведені іони та їх кольорні характеристики люмінесценції.

Таблиця 1.6. Іони лантаноїдів та колір їх світіння

Іон	Колір світіння
Ce^{3+}	Блакитний
Sm^{3+}	Помаранчевий/червоний
Eu^{3+}	Червоний
Eu^{2+}	Синій/фіолетовий
Tb^{3+}	Зелений
Dy^{3+}	Жовтий/синій

Більшість решіток-матриць самі по собі не люмінесцентні, і для ініціації люмінесценції потрібен люмінесцентний іон або активатор. У певних ситуаціях навіть активатори можуть зіштовхнутися з складнощами в ефективному поглинанні енергії та генерації люмінесценції. В такому випадку, у матрицю включається додатково сенсibilізатор люмінесценції – іон, який передає свою енергію, повністю або частково, люмінесцентному центру або активатору. Щоб передача енергії відбулася, різниця в енергії між основним і збудженим станами як сенсibilізатора, так і активатора повинна бути ідентичною (умова резонансу), і між двома системами повинна існувати відповідна взаємодія. Крім того, певні матриці, такі як ванадати або вольфрамат, мають здатність самозбуджуватися під дією УФ світла, випромінюючи світло в ближньому УФ діапазоні або видимому діапазоні [54].

Матеріали, які містять іони Eu^{3+} , особливо популярні завдяки їх здатності видавати яскраве червоне світло в діапазоні від 593 нм до 650 нм у видимому спектрі. Такий широкий спектр червоного випромінювання робить їх ідеальними для використання у світлодіодах або інших світлових джерелах [55]. У більшості умов рідкісноземельний елемент європей існує у тривалентному стані. У спектрах збудження сполук, легованих європейем, можна спостерігати декілька піків, які відносяться до переходів ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$, ${}^5\text{L}_J$ та знаходяться в районі 395 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 466 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), 535 нм (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). Лише перший знаходиться в ближній УФ області. В спектрах фотолюмінесценції при відповідній довжині хвилі збудження спостерігаються центри випромінювання при значеннях 595 нм, 618 нм, 656 нм, 700 нм, які відповідно відносяться до переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3, 4$). Найяскравіше червоне світіння з високою чистотою кольору спостерігається для переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в області 615 нм [54].

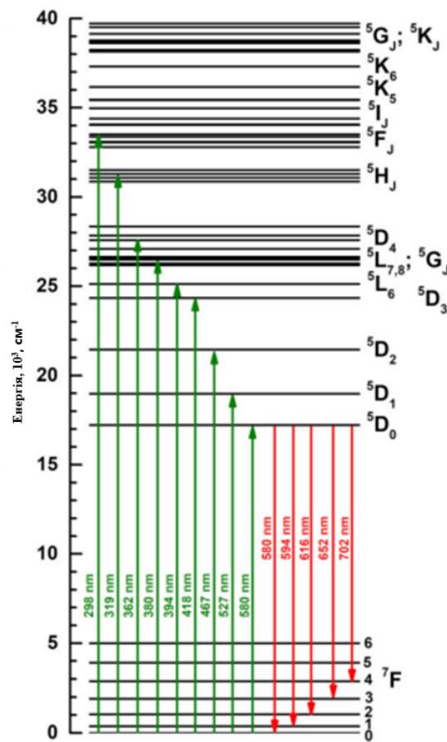


Рис. 1.8. Рівні енергії іонів Eu^{3+} з довжинами хвиль електронних переходів

Незважаючи на те, що іони Eu^{3+} демонструють характерне інтенсивне червоне випромінювання, не всі люмінофори, леговані Eu^{3+} , підходять для освітлення. При створенні люмінофорів для освітлення важливо віддавати перевагу матеріалам із широкою смугою збудження, оскільки це дозволяє їм поглинати світло при ширших довжинах хвиль. Інтенсивне червоне випромінювання Eu^{3+} в області довжин хвиль близько 613 нм і 702 нм є результатом заборонених f-f-орбітальних переходів. f-f переходи зазвичай вузькі, тобто вони відбуваються на певних і чітко визначених довжинах хвиль, що призводить до різких і характерних спектральних ліній. Це є наслідком добре екранованих і дискретних рівнів енергії в межах 4f-орбіталей іонів лантаноїдів. Кожен іон лантаноїду демонструє чіткі f-f переходи, що відповідають його унікальній електронній структурі. Корисною характерною особливістю люмінесценції Eu^{3+} є наявність смуг перенесення заряду в УФ області (250-350 нм), які здатні розширити спектр збудження матеріалу. Ці смуги переносу заряду є результатом переходів між іонами кисню та іонами

європію $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, де електрони переносяться з орбіталей кисню на орбіталі європію. Ці смуги переносу заряду можуть діяти як сенсibilізатори, поглинаючи ультрафіолетове світло та передаючи енергію іонам Eu^{3+} , ефективно активуючи їхнє світіння [56]. Таким чином, даний подвійний механізм забезпечує більш ефективне червоне випромінювання іонів Eu^{3+} , що робить їх цінними для спеціальних застосувань, таких як світлодіоди з червоним випромінюванням.

Іонам Eu^{3+} також характерне явище гіперчутливості. Це явище підвищення ефективності люмінесценції при зниженні локальної симетрії кристалічного каркасу навколо іона Eu^{3+} . Цього можна досягти шляхом введення іонів Eu^{3+} у низькосиметричні матриці або шляхом керованого введення дефектів у кристалічний каркас. Ефект гіперчутливості дозволяє посилити люмінесцентні властивості Eu^{3+} , тому що коли іони Eu^{3+} займають нецентросиметричні позиції в решітці, відбувається послаблення забороненого переходу $4f-4f$ і ефективність смуги збудження $4f-4f$ покращується. Окрім цього, у матеріалах, де іони Eu^{3+} займають низькосиметричні позиції або у матеріалі введено дефекти, згадана вище смуга перенесення заряду може бути більш інтенсивною, що сприяє покращенню ефективності збудження іонів Eu^{3+} та, відповідно, їхньої люмінесценції [57].

Змішанооксидні сполуки на основі фосфату, ванадату та молібдату, що містять у собі іон лантаноду, є перспективними люмінофорами для білих світлодіодів. Такі великі аніонні матриці є підходящими для рідкісноземельних іонів, тому що можуть відокремлювати сусідні активатори люмінесценції, наприклад іони Eu^{3+} , та мінімізувати концентраційне гасіння люмінесценції. Це виникає через неефективну передачу енергії між сусідніми іонами Eu^{3+} , розташованими на відстані приблизно 4–5 Å один від одного. Особливий інтерес викликають сполуки шаруватої кристалічної структури загальної формули $M^I_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$, де M^I =лужний або лужно-земельний метал; M^{III} =Y, Bi, RE; M^{VI} =Mo, W.

Ряд робіт було присвячено дослідженню спектральних характеристик сполук, легованих європієм. Наприклад, у роботі [58] було представлено результати досліджень ряду сполук формули $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, які були леговані різними кількостями європій оксиду. Серія $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$, де вміст Eu^{3+} складав 5-100 %мол. була синтезована. При збудженні цих сполук при довжині хвилі 396 нм було з'ясовано, що інтенсивність світіння значно збільшувалась зі збільшенням вмісту європію, та найбільша інтенсивність була для концентрації в 50 %мол. Для вищих концентрацій Європію інтенсивність світіння зменшувалась, що пояснюється концентраційним гасінням люмінесценції. Отже, для подальших досліджень було обрано саме сполуку $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,5\text{Eu}^{3+}$, для якої були пораховані координати кольору, які склали (0.653, 0.346), та чистота кольору, яка склала 92%. Окрім цього, для даної сполуки було пораховано внутрішню та зовнішню квантові ефективності при збудженні в області 396 нм, які становили 90% та 37% відповідно. Таке значення другої може бути наслідком схильності до агрегації часточок люмінофору. Отже, стоїть питання пошуку модифікації шляху синтезу часточок люмінофору для зменшення цього явища. Також у даній роботі було порівняно спектри люмінесценції для орторомбічного подвійного фосфату $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:0,5\text{Eu}^{3+}$ та орторомбічної змішаноаніонної сполуки $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,5\text{Eu}^{3+}$ для встановлення впливу MoO_4^{2-} на інтенсивність люмінесценції. Так, було з'ясовано, що внаслідок збудження в області 396 нм, інтенсивність червоного випромінення змішаноаніонної сполуки була вища за інтенсивність подвійного фосфату. Окрім цього, була порівняна ширина половини максимуму піків обох сполук, яка була вужчою для $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,5\text{Eu}^{3+}$, що може свідчити про кращу чистоту кольору такої сполуки.

Інше дослідження [59] було присвячене вивченню властивостей серії сполук складу $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$), легованих Tb^{3+} і Eu^{3+} . Для зразка складу $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ було підтверджено процес передачі енергії від Tb^{3+} до Eu^{3+} . На спектри фотолюмінесценції спостерігались

характерні піки випромінення при 616 нм (Eu^{3+}) та 543 нм (Tb^{3+}) при збудженні при довжині хвилі 378 нм. Важливим є те, що інтенсивність іонів Eu^{3+} при 616 нм зростала з вищим вмістом Eu^{3+} , тоді як інтенсивність Tb^{3+} при 543 нм одночасно зменшувалась, що вказує на передачу енергії від Tb^{3+} до Eu^{3+} . Тобто, іон тербію виступає як сенсibilізатор люмінесценції. Координати кольору даного зразка становили (0,65, 0,34), що є дуже близьким до еталонних ((0,67, 0,33)).

Для сполуки складу $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ [60], яка мала абсолютний квантовий вихід люмінесценції 88,1%, було вивчено структуру. За допомогою рентгеноструктурного аналізу було з'ясовано, що структура $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ включає додекаедри, утворені восьмикоординованими атомами Rb і Bi, а також тетраедри, утворені атомами P і W. Багатогранники BiO_8 і PO_4 утворюють двовимірний ланцюг уздовж осі b, з тетраедрами WO_4 , прикріпленими з обох сторін. Близькість іонних радіусів та зміщення у дифракційних піках свідчать про те, що іони тривалентного європію заміщують іони тривалентного бісмуту в ґратці. З ростом вмісту Eu^{3+} інтенсивність люмінесценції досягає максимальних значень при 90%. Критична відстань між сусідніми іонами Eu^{3+} , розрахована для вмісту європію 90%, становить 7,83 Å, що є достатньо великим значенням та вказує на те, що концентраційне гасіння є незначним.

У наступній роботі [61] було презентовано результати дослідження люмінесценції для сполуки $\text{KBiPMo}_{(1-y)}\text{Wy}:0,8\text{Eu}^{3+}$. Автори заміняли Mo^{6+} на W^{6+} , зберігаючи концентрацію Eu^{3+} на рівні 80 %мол., оскільки саме такий вміст європію давав найяскравіше світіння. При повному ізовалентному заміщенню Mo на W суттєвих відмінностей у формі та положенні спектрів випромінювання не спостерігалось, хоча інтенсивність люмінесценції збільшилась. Крім цього, повне заміщення MoO_4 на WO_4 призвело до появи неочікуваної широкої смуги між 300 і 355 нм, що може підвищувати ефективність такого люмінофора.

Інша робота [62] була присвячена вивченню спектральних властивостей сполуки $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$. Оптимальна концентрація легування була визначена як 60 %мол., такий люмінофор продемонстрував координати кольору (0,660, 0,338), а внутрішня квантова ефективність склала 73,1%, що є кращим ніж значення комерційних червоних люмінофорів $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ і $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Додатково, чистота кольору досягла 93,5%.

Таблиця 1.7. Люмінофори та їх спектральні характеристики

	Довж. хвилі збудж./ люм, нм	Спектральні характеристики	Посил.
$\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,5\text{Eu}^{3+}$	396/617	Чистота кольору=92% (0.653, 0.346) IQE=90% EQE=37%	[58]
$\text{K}_2\text{Tb}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$	378/616	(0,65, 0,34)	[59]
$\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$	394/615	Абсолютний квантовий вихід: 88,1%	[60]
$\text{KBiPMo}_{(1-y)}\text{W}_y:0,8\text{Eu}^{3+}$	395/615	-	[61]
$\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$	396/616	(0,660, 0,338) внутрішня квантова ефективність 73,1% чистота кольору = 93,5%	[62]

1.4. Синтез неорганічних люмінофорів та їх люмінесцентні властивості

Вибір підходящого методу синтезу може призвести до створення люмінофорних частинок унікальної форми та сприяти покращенню люмінесцентних властивостей. А модифікуючи традиційні методи, можна

контролювати розмір і форму частинок, а також впливати на їх зростання в процесі синтезу.

Однією з найпоширеніших процедур отримання люмінесцентних змішаноаніонних порошків легованих рідкісноземельними елементами є метод твердофазного синтезу [9, 51]. Його суть полягає у тому, що тверді вихідні сполуки подрібнюють та змішують, далі піддають термічному впливу з метою збільшення дифузії атомів або іонів в хімічній реакції. На ступінь дифузії атомів впливають температура реакції та контакти між зернами. Наявність меж зерен зупиняє дифузію атомів, перешкоджаючи подальшим хімічним взаємодіям. Щоб знову ініціювати реакції, керовані дифузією, необхідно багаторазово перемішувати та подрібнювати суміш під час її спікання. Типова твердофазна реакція включає в себе попереднє зважування та змішування оксидів або фторидів рідкісноземельних елементів із фосфатами, вольфраматами, молібдатами, ванадатами у стехіометричному співвідношенні. Суміш піддають перетиранню в агатовій ступці у відповідному середовищі, часто це ацетон. Після досягнення гомогенності, суміш поміщають у піч на відповідну температуру. Можливе забруднення домішковими фазами, такими як непрореаговані проміжні продукти, якого можна позбутися, якщо попередньо нагріти вихідні сполуки в діапазоні температур 100-500 °С. Для посилення реакції, більша площа поверхні частинок є бажаною, цього можна досягти шляхом багаторазового подрібнення, змішування та спікання при підвищених температурах до отримання потрібного кінцевого продукту. Утворення кінцевої сполуки контролюють за допомогою ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Для твердофазного спікання потрібні високі температури до 1300 °С. Схематично реакцію твердофазного спікання можна представити наступним чином (рис. 1.9).

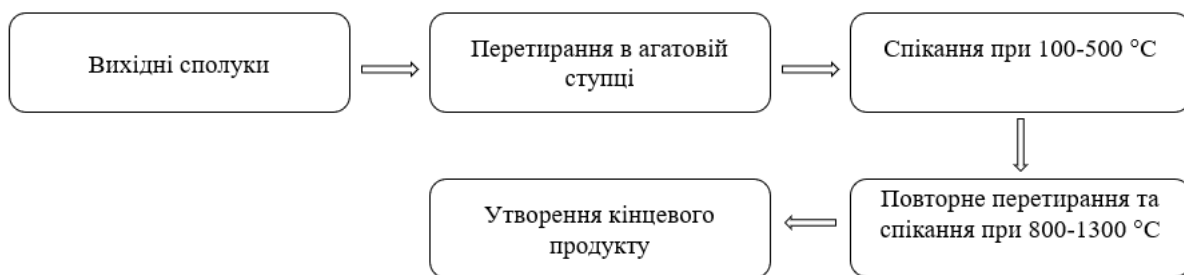


Рис. 1.9. Схематичне зображення етапів твердофазного синтезу

Таким чином, було синтезовано велику кількість сполук. Наприклад, сполуки $\text{K}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4)$ [63] та $\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [58], обидві леговані різною кількістю Eu^{3+} , демонструють високу квантову ефективність фотолюмінесценції, гарну термічну стабільність, високу чистоту кольору, що робить їх перспективними кандидатами для твердотільного освітлення. Люмінофори було одержано із K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Gd_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та Eu_2O_3 наступним чином. Всі вихідні речовини для кожного люмінофора зважували та перетирали у агатовій ступці до гомогенного стану. Спiкання проводили у фарфорових тиглях протягом 4 годин за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Кінцеві продукти охолоджували природнім шляхом до кімнатної температури. Іншим прикладом твердофазного синтезу може слугувати серія складу $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ [60]. Як вихідні компоненти для даного синтезу використовували стехіометричні кількості Rb_2CO_3 , Bi_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, WO_3 , Eu_2O_3 . Всі реагенти ретельно перемішували та попередньо нагрівали за температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12-36 годин для позбавлення від вологи та зайвих летючих домішок. Після цього шихту спікали за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 годин з 3-5 етапами перетирання. Така різниця у тривалості спiкання сполук $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ та $\text{K}_2\text{Gd}_{(1-x)}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):x\text{Eu}^{3+}$ може бути пояснена різницею температур спiкання, оскільки вища температура спiкання забезпечує швидший перебіг реакції. Окрім цього, вихідні джерела вольфрамату впливають на необхідний час синтезу, оскільки солі вольфрамату більше реакційноздатні, а оксид вольфраму хімічно стійкіша сполука. Інші сполуки складу

$\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ [64] синтезували із вихідних реагентів MoO_3 , Eu_2O_3 , Sc_2O_3 , KH_2PO_4 , K_2MoO_4 , які ретельно перемішували в агатовій ступці в стехіометричному відношенні та поміщали в фарфорові тиглі. На першому кроці, суміші прогрівали за температури $550\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин для того, щоб позбутися води. Надалі порошки змішували з краплею етанолу, ретельно перетирали та спікали за наступних температур: $600\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ та $1000\text{ }^\circ\text{C}$ по 5 годин при кожній температурі, при чому процес перетирання повторювався на кожному кроці температур. На останньому етапі зразки спікалися за температури $1050\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 годин. Дві інші сполуки складу $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ [62] та $\text{K}_2\text{Lu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ [59], обидві леговані європієм, було синтезовано подібним чином. Як початкові реагенти було використано Na_2CO_3 , Lu_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 для першої сполуки та KHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, WO_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 відповідно для другої. Синтез проводився за аналогічною до наведених вище методикою. Для одержання $\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$ початкові реагенти спікалися при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 48 годин з перешихтовкою кожні 24 год. Для одержання $\text{K}_2\text{Lu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$ синтез проводили при температурах $500\text{ }^\circ\text{C}$ та $950\text{ }^\circ\text{C}$ спікаючи по 3 год на кожному діапазоні температур. Отже, вище наведені лише деякі методики синтезу змішаноаніонних люмінофорів твердофазним методом, у літературі відома численна кількість робіт, де люмінофори були одержані таким способом. Перед реалізацією такого методу синтезу слід мати уявлення про можливі недоліки. В першу чергу, такий синтез зазвичай вимагає високих температур і, відповідно, спеціального обладнання, яке може забезпечити такі температури, але може бути коштовним. По-друге, перебіг взаємодії між твердими вихідними речовинами іноді може бути повільним та недостатнім, що призводить до неповного реагування або фазових домішок. Ретельний вибір прекурсорів, оптимізація параметрів синтезу та етапів подальшої обробки можуть допомогти подолати ці проблеми та виготовити високоякісні люмінофорні матеріали.

Таблиця 1.8. Люмінофори та їх умови синтезу

Склад	Вихідні сполуки	Умови синтезу	Використання	Джерело
$\text{K}_2\text{Gd}(\text{WO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$	K_2CO_3 , Gd_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, Eu_2O_3	1000 °C–4 год	w-LED	[63]
$\text{Na}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$	Na_2CO_3 , Gd_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3	1000 °C–4 год	w-LED	[58]
$\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$	Rb_2CO_3 , Bi_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, WO_3 , Eu_2O_3	500 °C–12~36 год; 700 °C–48 год	w-LED	[60]
$\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$	MoO_3 , Eu_2O_3 , Sc_2O_3 , KH_2PO_4 , K_2MoO_4	550 °C–2 год; 600–1000 °C –25 год; 1050 °C–20 год	w-LED	[64]
$\text{Na}_2\text{Lu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4):\text{Eu}^{3+}$	Na_2CO_3 , Lu_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3	600 °C–48 год	w-LED	[62]
$\text{K}_2\text{Lu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4):\text{Eu}^{3+}$	KHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, WO_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3	500°C–3 год 950°C–3 год	w-LED	[59]

Наведений комплексний огляд літератури про червоні люмінофори підкреслює їх ключову роль у різних сферах застосування, зокрема в розробці передових люмінесцентних матеріалів. Розглянуті дослідження освітлюють різноманітність умов синтезу, структурних особливостей і люмінесцентних властивостей, проливаючи світло на різноманітні шляхи для підвищення продуктивності та ефективності.

1.5. Висновки до розділу 1

1. Під дизайном люмінесцентних покриттів для світлодіодів розглядаються такі підходи: а) диспергування певного люмінофору в полімерній матриці; б) диспергування люмінофору у фосфатному, силікатному або боратному склі.
2. Серед комерційно доступних люмінесцентних покриттів домінують полімерні, які мають ряд вагомих недоліків, що відкриває необхідність оптимізації процедури нанесення скла на доступні напівпровідникові чіпи.
3. Люмінофори на основі змішаноаніонних шаруватих каркасів типу $M^I_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^I=Na, K, Rb, Cs$; $M^{III}=PЗЕ$; $M^{VI}=Mo, W$) мають значні перспективи застосування в світлодіодних покриттях у зв'язку з високим квантовим виходом люмінесценції та високою термічною та хімічною стійкістю.
4. Неорганічні стекла на основі фосфатів та молібдатів (вольфраматів) мають низькі температури розм'якшення та порівняно легкий метод одержання, однак процедура виготовлення люмінофорних покриттів є багатостадійною та потребує додаткових досліджень.

1.6. Постановка задач

1. Для фосфатно-молібдатних (вольфраматних) розплавів солей лужних елементів встановити критерії утворення рентгенаморфного скла та визначити оптимальний вміст та роль кожного з компонентів.
2. Підібрати склад люмінофорів для диспергування у склі так, щоб їх квантові виходи люмінесценції були достатньо високими для практичного застосування.
3. Роль скла у люмінесцентних покриттях за замовчуванням вважається посередником, при цьому спектроскопічні характеристики люмінофорів у склі часто зазнають змін, тому роль скла потребує уточнення.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини та основні синтетичні підходи, матеріали та обладнання

Як вихідні компоненти використовували наступні реагенти: MoO_3 «ч.д.а.», WO_3 «ч.д.а.», K_2WO_4 «х.ч.», $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$ та $\text{M}^{\text{I}}_2\text{HPO}_4$, де $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}$, K кваліфікації ««х.ч.», $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$, де $\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}$, K , Cs марки «х.ч.», Eu_2O_3 «о.с.ч.», Gd_2O_3 «о.с.ч.», V_2O_5 «х.ч.», Bi_2O_3 «х.ч.».

Дослідження кристалізації із розчинів у розплаві та твердофазну взаємодію здійснювали у електропечах муфельних та шахтних:

- 1) Муфельна піч СНОЛ-30/1100, обладнана мікропроцесорним контролером температури та керамічним корпусом внутрішньої камери, термопарою ПП (градуювання ± 5 °C).
- 2) SNOL-7.2/1100 з автоматичним температурним регулятором TermoPro-611, з термопарою типу ПП.

Високотемпературні синтези проводили з використанням платинового, скловуглецевого та порцелянового посуду (тиглі та чашки). В роботі застосовано наступні синтетичні підходи для одержання скла та монокристалів:

- 1) високотемпературна гомогенізація вихідних компонентів;
- 2) поступове охолодження розплавів з кроком 50-100 °C/год;
- 3) відпал скла на мідній або графітовій підкладці.

Мікропорошки люмінофорів одержано методом твердофазного спікання, а композити – ізотермічною витримкою композитів при певній температурі.

Платинові тиглі використовувалися для одержання стекол, монокристалів та керамік. Тверді розчини отримувалися в керамічних тиглях методом послідовного спікання.

2.2.1. Методика одержання стекол

Для досліджених стекол застосовувалось два підходи до одержання рентгенаморфних матеріалів: 1) ізотермічна витримка компонентів із

наступним швидким охолодженням на мідній підкладці; 2) ізотермічна витримка з наступним відпалом на вуглецевій підкладці.

Склад виготовлених стекол загальної формули $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ та їх позначення наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Склад стекол в системі $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ у %мол. та їх найважливіші характеристики

Познач.	K_2O	P_2O_5	WO_3	V_2O_5	Eu_2O_3	K/V	P/V	Колір скла
G1	49,8	16,9	32,8	0,5	-	99,6	33,8	Жовтий
G2	49,5	16,8	32,7	1,0	-	49,5	16,8	Жовтий
G3	49,3	16,7	32,5	1,5	-	32,9	11,1	Жовтий
G4	49,0	16,7	32,3	2,0	-	24,5	8,4	Світло-зелений
G5	48,5	16,2	32,5	2,8	-	17,3	5,8	Світло-зелений
G6	47,8	15,9	31,9	4,4	-	10,9	3,6	Зелений
G7	47,0	15,7	31,3	6,0	-	7,8	2,6	Темно-зелений
G8	46,1	15,4	30,8	7,7	-	6,0	2,0	Темно-зелений
G9	40,9	13,6	27,3	18,2	-	2,2	0,7	Коричневий
G10	33,5	11,0	22,1	33,4	-	1,0	0,3	Коричневий
GE1	47,0	15,9	30,9	0,5	5,7	99,6	33,8	Світло-зелений
GE2	49,3	16,7	32,5	1,0	0,5	49,5	16,8	Жовтий
GE3	49,0	16,6	32,4	1,0	1,0	49,5	16,8	Жовтий
GE4	48,5	16,5	32,0	1,0	2,0	49,5	16,8	Жовтий
GE5	47,6	16,2	31,4	1,0	3,8	49,5	16,8	Жовтий
GE6	46,7	15,9	30,7	1,0	5,7	49,5	16,8	Жовтий
GE7	46,5	15,7	30,7	1,4	5,7	32,9	11,1	Світло-зелений
GE8	46,2	15,6	30,6	1,9	5,7	24,5	8,3	Світло-зелений
GE9	46,3	15,8	30,4	3,7	3,8	12,7	4,3	Світло-зелений
GE10	45,4	15,4	29,9	5,5	3,8	8,3	2,8	Зелений
GE11	44,5	15,2	29,4	7,1	3,8	6,3	2,1	Темно-зелений
GE12	43,8	14,9	28,8	8,7	3,8	5,1	1,7	Коричневий
GE13	40,1	13,7	26,4	16,0	3,8	2,5	0,9	Темно-коричневий
GE14	37,0	12,7	24,4	22,1	3,8	1,7	0,6	Темно-коричневий

Зразки G1-G10, GE1-GE14 загального складу $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ одержували розплавним методом, використовуючи як вихідні реагенти наступні сполуки: K_2WO_4 (х.ч.), KPO_3 (х.ч.), V_2O_5 (х.ч.), Eu_2O_3 (о.с.ч). Кількісний склад скла підбирали таким чином, щоб співвідношення K/P та K/W у всіх зразках дорівнювало 3, а співвідношення P/W дорівнювало 1. Такі співвідношення обумовлені тим, що в межах вказаних розплавів при нижчому співвідношенні K/P спостерігаються суттєві втрати WO_3 . Втрата маси, обумовлена сублимацією цього оксиду, досягає 5-10 %мас. Вміст калій оксиду (K_2O) варіювався від 33,5 до 49,8 %мол., фосфор(V) оксиду (P_2O_5) від 11,0 до 16,9 %мол., вольфрам(VI) оксиду (WO_3) від 22,1 до 32,8 %мол. та ванадій(V) оксиду (V_2O_5) від 0,5 до 33,4 %мол. Зразки GE1-GE14 додатково легували оксидом(III) європію (Eu_2O_3) від 0,5 до 5,7 %мол.

Попередньо розраховані кількості компонентів розміщували у платинові тиглі об'ємом 20 мл, після чого їх піддавали впливу термічної обробки у муфельній печі шахтного типу протягом 2 годин за температури 1000 °C, що забезпечувало повну однорідність утвореного розплаву. Надалі стекла піддавали різним етапам обробки.

Для зразків без Eu_2O_3 (G1-G10), під час охолодження до 500 °C із швидкістю 100 °C/год не було зафіксовано явища кристалізації. Стекла виливали на графітову підкладку та відпалювали в муфельній печі протягом 2 годин при 300 °C. Процес відпалу стекол проводився з метою зняття внутрішньої напруги у склі, після цього піч вимикали і скло повільно охолоджувалося до кімнатної температури.

Для зразків з Eu_2O_3 (GE1-GE14), утворені розплави переливали у графітові тиглі та відпалювали в муфельній печі впродовж 2 годин при 300 °C.

Колір отриманих прозорих стекол варіювався від світло-жовтого до темно-коричневого, залежно від вмісту ванадію та товщини скла.

Попередні термічні випробування показали, що скло залишається стабільним на повітрі до 2 років, при цьому рівень вологи у витриманому в часі склі не перевищує 7 %мас.

Скло загального складу $K_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3-Bi_2O_3$ ($M^{VI}=Mo, W$) було одержано розплавним методом, в якості вихідних реагентів використовували: KPO_3 (х.ч.), WO_3 (х.ч.), MoO_3 (х.ч.), Bi_2O_3 (х.ч.), Eu_2O_3 (о.с.ч.). Склад виготовлених стекол загальної формули $K_2O-P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3$ та їх позначення представлені у таблиці 2.2, стекла системи $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ – у таблиці 2.3. Всі реагенти в попередньо розрахованому стехіометричному співвідношенні поміщали у платинові тиглі об'ємом 20 мл, піддавали впливу термічної обробки у муфельній печі шахтного типу протягом 1-2 годин за температури 1000 °С для зразків без оксиду Європію (SW1-SW9, St1-St6), та протягом 2-3 годин за температури 1000 °С для зразків із оксидом Європію (CSW1-CSW6). Після досягнення розплавами однорідності, стекла піддавали різкому охолодженню, виливаючи на попередньо прогрітий мідний лист (для зразків без Європій оксиду), або розплави переливали у графітові тиглі та піддавали процесу відпалу у муфельній печі протягом 2 год при температурі 300 °С (для зразків з Європій оксидом).

Таблиця 2.2. Склад стекол в системі $K_2O-P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3$ (у %мол.)

Позначення	K_2O	P_2O_5	MoO_3	Bi_2O_3	K/Mo	K/Bi	Mo/Bi
St1	26,9	23,0	46,0	4,1	1,2	6,6	5,6
St2	48,4	34,4	13,6	3,6	7,1	13,4	1,9
St3	41,7	40,3	16,5	1,5	5,1	27,8	5,5
St4	34,9	29,9	29,9	5,3	2,3	6,6	2,8
St5	31,7	27,2	36,2	4,9	1,8	6,5	3,7
St6	37,1	31,8	25,4	5,7	2,9	6,5	2,2

Таблиця 2.3. Склад стекол в системі $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ (у %мол.)

Позначення	K_2O	P_2O_5	WO_3	Bi_2O_3	Eu_2O_3	K/W	K/Bi	W/Bi
SW1	35,1	35,1	26,8	3,0	-	2,6	11,7	4,5
SW2	31,8	31,8	32,7	3,7	-	1,9	7,9	4,1
SW3	27,0	27,0	41,5	4,5	-	1,3	5,4	4,1
SW4	37,0	37,0	23,0	3,0	-	3,2	12,3	3,8
SW5	39,0	39,0	20,0	2,0	-	3,9	19,5	5,0
SW6	41,0	41,0	16,0	2,0	-	5,1	20,5	4,0
SW8	38,0	19,0	38,0	5,0	-	2	7,6	3,8
SW9	50,6	25,3	16,9	7,2	-	6	7,0	1,2
CSW1	34,9	34,9	26,7	3,0	0,5	2,6	11,7	4,5
CSW2	31,6	31,6	32,6	3,7	0,5	1,9	7,9	4,1
CSW3	26,8	26,8	41,4	4,5	0,5	1,3	5,4	4,1
CSW4	36,8	36,8	22,9	3,0	0,5	3,2	12,3	3,8
CSW5	38,8	38,8	19,9	2,0	0,5	3,9	19,5	5,0
CSW6	40,8	40,8	15,9	2,0	0,5	5,1	20,5	4,0

Для стекол St1-St6 вміст K_2O варіювався в межах 26,9-48,4 %мол., оскільки при високому вмісті K_2O зростає гігроскопічність системи. Вміст P_2O_5 складав 23,0-43,3 %мол., MoO_3 був у межах 13,6-46,0 %мол.. Bi_2O_3 варіювався між 1,5-5,7 %мол. Стекла мали наступні співвідношення у системі: відношення K/Mo складало 1,2-7,1; K/Bi варіювалося між 6,5 та 27,8; Mo/Bi було між 1,9 та 5,6.

Для зразків стекол SW1-SW6 та CSW1-CSW6 склад відповідав наступним умовам: відношення K/P дорівнювало 1,0-2,0; відношення K/W та P/W варіювалися в межах від 1,3 до 6,0; відношення K/Bi змінювалося у межах 5,4-20,5; відношення W/Bi відповідало значенням від 1,2 до 5,0. Eu_2O_3 . Вміст

K₂O був у межах 27,0-50,6 %мол., P₂O₅ – між 19,0-41,0 %мол., WO₃ у межах 16,0-41,5 %мол., Вi₂O₃ між 2,0-7,2 %мол. Зразки CSW1-CSW6 були леговані 0,5 %мол. Eu₂O₃.

Зразки GN1-GN20 загального складу Na₂O–P₂O₅–M^{VI}O₃–V₂O₅ одержували аналогічно до вище наведених стекел розплавним методом, використовуючи як вихідні реагенти наступні сполуки: Na₂HPO₄ «х.ч.», Na₂CO₃, «х.ч.», MoO₃ «ч.д.а.», WO₃ (х.ч.), V₂O₅ (х.ч.). Кількісний склад скла був підбраний таким чином, що співвідношення Na/P варіювалося від 1,2 до 3,1, співвідношення Na/M^{VI} у всіх зразках було між 1,4 та 3,4. Вміст натрій оксиду (Na₂O) варіювався від 21,0 до 50,3 %мол., фосфор(V) оксиду (P₂O₅) від 8,7 до 17,5 %мол., а кількість вольфрам(VI) оксиду (WO₃) або молібден(VI) оксиду (MoO₃) була стабільною в усіх зразках стекел та складала 30 %мол. Вміст ванадій(V) оксиду (V₂O₅) складав 2,9-35,0 %мол. (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4. Склад скла та його позначення в системі

Na₂O–P₂O₅–M^{VI}O₃–V₂O₅ (у %мол.)

Позначення	Na ₂ O	P ₂ O ₅	WO ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	Na/V	Na/P	Na/M ^{VI}
GN1	50,3	16,8	30,0	-	2,9	17,3	3	3,4
GN2	46,6	15,6	30,0	-	7,8	6,0	3	3,1
GN3	42,0	17,5	30,0	-	10,5	4,0	2,4	2,8
GN4	43,4	14	30,0	-	12,6	3,4	3,1	2,9
GN5	35,0	17,5	30,0	-	17,5	2,0	2,0	2,3
GN6	35,0	11,2	30,0	-	23,8	1,5	3,1	2,3
GN7	26,2	17,5	30,0	-	26,3	1,0	1,5	1,7
GN8	30,1	9,9	30,0	-	30,0	1,0	3,0	2,0
GN9	21,0	17,5	30,0	-	31,5	0,7	1,2	1,4
GN10	26,3	8,7	30,0	-	35,0	0,8	3,0	1,8
GN11	50,3	16,8	-	30,0	2,9	17,3	3	3,4
GN12	46,6	15,6	-	30,0	7,8	6,0	3	3,1
GN13	42,0	17,5	-	30,0	10,5	4,0	2,4	2,8
GN14	43,4	14	-	30,0	12,6	3,4	3,1	2,9
GN15	35,0	17,5	-	30,0	17,5	2,0	2,0	2,3

GN16	35,0	11,2	-	30,0	23,8	1,5	3,1	2,3
GN17	26,2	17,5	-	30,0	26,3	1,0	1,5	1,7
GN18	30,1	9,9	-	30,0	30,0	1,0	3,0	2,0
GN19	21,0	17,5	-	30,0	31,5	0,7	1,2	1,4
GN20	26,3	8,7	-	30,0	35,0	0,8	3,0	1,8

Попередньо розраховані кількості вихідних компонентів поміщали у платинові тиглі об'ємом 20 мл, після чого їх піддавали впливу термічної обробки у муфельній печі шахтного типу протягом 2 годин за температури 1000°C, що забезпечувало повну однорідність утвореного розплаву. Далі стекла різко охолоджували, зливаючи на мідний лист. Одержані зразки характеризувались кольором від жовтого до темно-коричневого.

2.2.2. Методика одержання твердих розчинів

Тверді розчини заміщення – тип розчинів, в яких атоми або іони одного елементу заміщуються атомами або іонами іншого елементу в кристалічній структурі кристалічної решітки без порушення в симетрії кристалічної ґратки.

Для реалізації твердофазної взаємодії використано підхід постадійного спікання. В деяких випадках як вихідну речовину використовували попередньо дегідратований при 550 °С калій дигідрофосфат. Одержаний метафосфат калію ідентифікували за допомогою ІЧ спектроскопії, у вигляді аморфної фази він виступав реагентом у процесах твердофазного спікання.

Зразки P1-P20 було одержано методом твердофазного синтезу (таблиця 2.5). Як вихідні компоненти брали оксиди Bi_2O_3 (х.ч.), MoO_3 (ч.д.а.), Gd_2O_3 (о.с.ч.), Eu_2O_3 (о.с.ч.); фосфати, KPO_3 (х.ч.), KH_2PO_4 (х.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (х.ч.); карбонати K_2CO_3 (х.ч.), Cs_2CO_3 (х.ч.) без попереднього очищення. Стехіометричні кількості відповідних компонентів ретельно перетирали у агатовій ступці з краплею спирту, надалі поміщали у фарфорові тиглі та поступово нагрівали до температури 500 °С із швидкістю 50 °/год з метою поступового видалення летких продуктів взаємодії. Цей етап тривав близько 5 годин. Надалі суміші знову перетирали у присутності краплі спирту та

повторювали етапи спікання від температури 500 °С до 650 °С з кроком 50 °С. Термічна обробка твердих розчинів тривала 8-14 год на кожній температурі відпалу. Після кожної стадії термообробки проміжні продукти взаємодії перешихтовували в присутності краплі етилового спирту. Процес взаємодії контролювали за ІЧ спектрами, де утворенню кінцевого продукту відповідало зникнення смуг, що відповідають коливанням карбонатної групи.

Таблиця 2.5. Склад твердих розчинів та вихідні речовини у твердофазному синтезі

Позн.	Формула	Вміст активаторів, % мол.		Вихідні сполуки
		Eu ³⁺	Gd ³⁺	
P1	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	1	0	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃
P2	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	1	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P3	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	5	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P4	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	10	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P5	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	15	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P6	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	20	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P7	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	25	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P8	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	30	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P9	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	1	1	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃
P10	K ₂ Bi(PO ₄)(MoO ₄)	1	4	KPO ₃ , K ₂ CO ₃ , Bi ₂ O ₃ , MoO ₃ , Eu ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃

P11	$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	10	$KPO_3, K_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P12	$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	20	$KPO_3, K_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P13	$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	50	$KPO_3, K_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P14	$K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$	1	99	$KPO_3, K_2CO_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P15	$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$KH_2PO_4, K_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P16	$K_{1,5}Cs_{0,5}Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$KH_2PO_4, K_2CO_3, Cs_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P17	$KCsBi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$KH_2PO_4, Cs_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P18	$K_{0,5}Cs_{1,5}Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$(NH_4)_2HPO_4, K_2CO_3, Cs_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P19	$K_{0,3}Cs_{1,7}Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$(NH_4)_2HPO_4, K_2CO_3, Cs_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$
P20	$Cs_2Bi(PO_4)(MoO_4)$	1	1	$(NH_4)_2HPO_4, Cs_2CO_3, Bi_2O_3, MoO_3, Eu_2O_3, Gd_2O_3$

Схема взаємодії для сполук P1-P20 відповідає рівнянням реакції, наведеним у таблиці 2.6:

Таблиця 2.6. Стехіометрія твердофазної взаємодії для зразків P1-P20

P1-P14	$2KPO_3 + K_2CO_3 + (1-x-y)Bi_2O_3 + 2MoO_3 + xEu_2O_3 + yGd_2O_3 \rightarrow$ $2K_2Bi_{(1-x-y)}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4) + CO_2\uparrow$
P15 ($x = 2$) P16 ($x = 1,5$) P17 ($x = 1$)	$2KH_2PO_4 + (x-1)K_2CO_3 + (2-x)Cs_2CO_3 + 0,98Bi_2O_3 + 2MoO_3 +$ $0,01Eu_2O_3 + 0,01Gd_2O_3 \rightarrow$ $2K_xCs_{(2-x)}Bi_{0,98}Eu_{0,01}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4) + CO_2\uparrow + 2H_2O\uparrow$
P18 ($x = 0,5$) P19 ($x = 0,3$) P20 ($x = 0$)	$2(NH_4)_2HPO_4 + xK_2CO_3 + (2-x)Cs_2CO_3 + 0,98Bi_2O_3 + 2MoO_3 +$ $0,01Eu_2O_3 + 0,01Gd_2O_3 \rightarrow$ $2K_xCs_{(2-x)}Bi_{0,98}Eu_{0,01}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4) + 2CO_2\uparrow + 3H_2O\uparrow + 4NH_3\uparrow$

Деякі методики синтезу для ряду представників одержаних люмінофорів наведено нижче:

Приклад 1

Для одержання зразка P11, який відповідає складу $K_2Vi_{0,89}Gd_{0,1}(PO_4)(MoO_4):0,01Eu^{3+}$, в якості вихідних реагентів було використано: 1,100 г KPO_3 , 0,643 г K_2CO_3 , 1,934 г Vi_2O_3 , 1,343 г MoO_3 , 0,169 г Gd_2O_3 , 0,016 г Eu_2O_3 без попередньої підготовки. Вихідні реагенти зважували з точністю до третього знаку включно та ретельно перемішували в агатовій ступці до досягнення гомогенності. Потім зразок поміщали у фарфоровий тигель, нагрівали до температури 500 °С з кроком 50 °С/год для видалення летких продуктів. Далі зразок перетирали в присутності краплі спирту та піддавали поетапному нагріванню при температурах 550 °С, 600 °С, 650 °С протягом 10 годин з перешихтовкою на кожному температурному кроці.

Приклад 2

Для одержання зразка P17, який відповідає складу $KCsVi_{0,98}(PO_4)(MoO_4):0,01Eu^{3+}$, 0,01 Gd^{3+} , в якості вихідних реагентів було використано: 1,072 г KH_2PO_4 , 1,380 г Cs_2CO_3 , 1,798 г Vi_2O_3 , 1,134 г MoO_3 , 0,014 г Eu_2O_3 , 0,014 г Gd_2O_3 без попередньої підготовки. Вихідні реагенти зважували з точністю до третього знаку включно та ретельно перемішували в агатовій ступці до досягнення гомогенності. Потім зразок поміщали у фарфоровий тигель, нагрівали до температури 500 °С з кроком 50 °С/год для видалення летких продуктів. Далі зразок перетирали в присутності краплі спирту та піддавали поетапному нагріванню при температурах 550 °С, 600 °С, 650 °С протягом 14 годин з перешихтовкою на кожному температурному кроці.

2.2.3 Синтез монокристалів та склокерамік

Для синтезу монокристалів $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$) використовувалися такі підходи:

- 1) спонтанна кристалізація з розчинів у розплаві систем $K_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3$, що містили оксиди Gd_2O_3 або Eu_2O_3 у кількості 5-12 %мол. Збільшення вмісту оксиду рідкісноземельного елемента призводить до збільшення часу гомогенізації відповідного розплаву при температурі 1100 °С.
- 2) кристалізація при вимушеному зародкоутворенні, під час якого поява зародків ініціювалася внесенням платинової мішалки.

Для кожного випадку у розплаві, що досліджувався, була використана шихта, в якій співвідношення компонентів відповідали $K/P=1,0-3,0$; $P/Mo=0,5-1,5$. Шихту, що містила суміш фосфатної і молібдатної (вольфраматної) компоненти поміщали у платиновий тигель об'ємом 20-25 мл та витримували в печі шахтного типу при 1000-1100 °С протягом 20-30 хв. До отриманого прозорого розплаву вносили розраховану кількість оксиду рідкісноземельного елемента та перемішували. Отриману суміш гомогенізували при початковій температурі до 2 год. Надалі розплав охолоджували до 500-600 °С зі швидкістю 30-80 °С.

Отриману суміш виливали на мідний лист або відпалювали на графітовій підкладці.

Для одержання монокристалів, їх відмивали у воді від залишків розплаву.

У випадку склокерамік застосовувалися такі синтетичні підходи:

- 1) Суміш вихідних компонентів витримували в ізотермічних умовах протягом 4-6 год, а далі при 1000 °С виливали на графітову підкладку, нагріту при 500 °С. При цій температурі скло та склокераміка відпалювали впродовж 1 год.
- 2) Вихідні компоненти (попередньо виготовлене скло та люмінофор у вигляді порошку) перетирали разом в агатовій ступці. Отриманий порошок пресували у непрозору таблетку та відпалювали при температурі 500 °С у скловуглецевому тиглі.

2.3. Інструментальні дослідження

Термогравіметричний аналіз (ТГА) було проведено за допомогою Shimadzu DTG-60H. Вимірювання порошкової дифракції було проведено за допомогою дифрактометру Shimadzu XRD-6000 з використанням Cu-K α випромінювання у діапазоні 5–50 ° з кроком 0.05 °.

Мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії (SEM) було отримано з використанням мікроскопу Hitachi SU-70. Наночастинки було нанесено на Al підкладку з попередньо проультразвукованої суспензії у толуолі.

ІЧ спектроскопічні дослідження синтезованих сполук проводили на приладі “Spektrum BX Perkin Elmer” в діапазоні 400–4000 см⁻¹ з використанням таблеток KBr.

Рентгеноструктурне дослідження монокристалів проведено при температурі 293 К на дифрактометрі Bruker AXS CCD Smart 1000 (графітовий монохроматор, Mo-K α випромінювання, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Кристалічні структури шаруватих сполук були вирішені прямим методом (SHELXS) та уточнені відносно F2 використовуючи SHELXL. Olex2 використовувався у якості графічного інтерфейсу для програм ShelX. Усі атоми уточнені анізотропно.

Поверхня зразків вивчалася за допомогою мікроскопів:

- 1) Tescan Mira 3 LMU (максимальна роздільна здатність 1,0 нм), оснащений детекторами вторинних та відбитих електронів, EDX аналізатором при напрузі прискорення 10-25 кВ. Напилення шаром золота проведено за допомогою автоматичної системи йонного травлення Gatan – 682.
- 2) JSM-6060 LA (фірма JEOL, Японія), з роздільною здатністю 10,5 нм, обладнаний енергодисперсійним рентгенівським спектрометром Oxford X MAX-80T, напруга прискорення 10-50 кВ, зразки покривалися шаром Au катодним методом на установці JFC-1600.

Люмінесцентні властивості фосфатів досліджено на приладі FluoroLog-3 (HoribaJobin – Yvon) при збудженні ксеноновою лампою.

Люмінесцентні властивості шаруватих сполук вивчалися за допомогою комплексів обладнання НДЛ «Спектроскопія конденсованого стану речовини» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Обладнання включає три основні складові: модернізовані комплекси збуджуючого та реєструючого обладнання, в складі яких подвійні монохроматори ДФС-12 і ДМР-4, джерела збудження спектрів люмінесценції з монохроматором ДМР-4 зі збуджуючого випромінювання ксенонової лампи ДКСЕл 1000, лазер ИЛГИ-501 ($\lambda_{зб} = 337,1$ нм), твердотільні лазери, що характеризуються діодною накачкою з $\lambda_{зб} = 325, 405, 473, \text{ і } 532$ нм.

Склад 1-го комплексу:

- подвійні монохроматори: ДФС-12, ДМР-4,
- монохроматор МДР-2,
- джерела збудження спектрів люмінесценції:
 - а) ксенонова лампа як джерело збудження ДксЭл-1000,
 - б) лазер ИЛГИ-503 ($\lambda_{зб} = 337,1$ нм),
 - в) напівпровідникові лазери з накачкою ($\lambda_{зб} = 474$ нм та $\lambda_{зб} = 530$ нм).

Склад 2-го комплексу:

- флуориметр СДЛ-2М,
- монохроматори МДР-23 та МДР-12,
- джерела випромінювання:
 - а) лазер ИЛГИ-503,
 - б) ртутні лампи ДРШ-1000, ПРК-7;
 - в) напівпровідникові лазери ($\lambda_{зб}=474$ нм та $\lambda_{зб}=530$ нм).

Блок-схема спектрального устаткування для реєстрації спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції представлено на рис. 2.1.

Спектри збудження та люмінесценції реєструвалися за допомогою фотоелектронних помножувачів (ФЕП) типу ФЕП -79.

При записуванні вузьких ліній спектральні ширини монохроматора вибирались якомога меншими при умові відносної інтенсивності отриманого спектра щонайменше 50%.

Температурні залежності характеристик люмінесценції вивчались при застосуванні проточного гелієвого кріостату. Кінетика затухання люмінесценції вимірювалась при збудженні люмінесценції імпульсним лазером ($\lambda_{зб}=337, 473$ нм) та реєстрації люмінесцентного сигналу за допомогою аналогового осцилографа С-1-168.

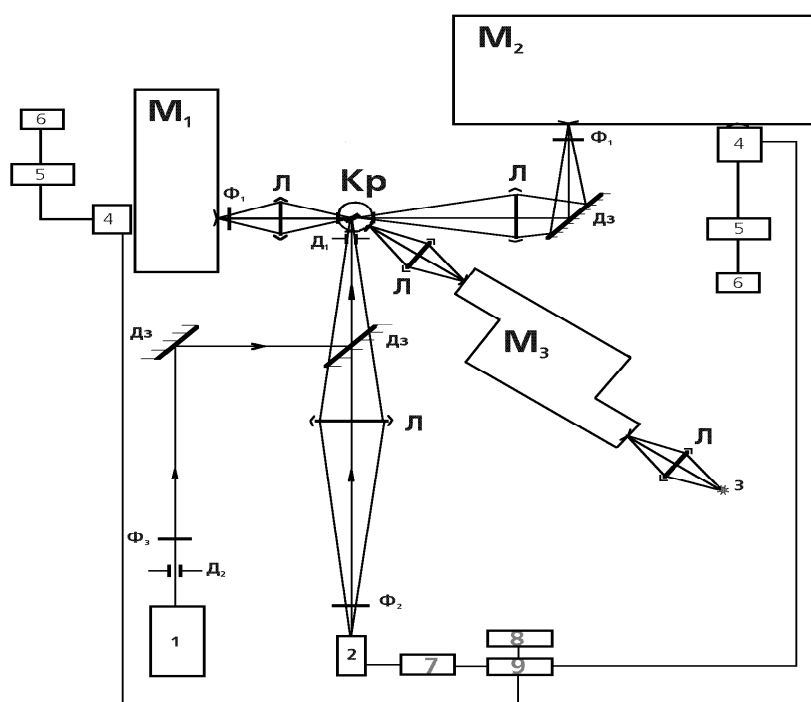


Рис. 2.1. Блок-схема спектрального комплексу для запису спектрів люмінесценції та збудження люмінесценції. Джерела збуджуючого випромінювання: напівпровідникові лазери (1), ИЛГИ-503 (2), ксенонова лампа ДксЭл-1000 (3), 4 - фотопомножувачі, 5 - підсилювачі постійного струму, 7 - генератор імпульсів; 6 - комп'ютер; 8 - джерело запираючої напруги; 9 - електронний затвор.

2.4. Розрахунок координаційних поліедрів

Координаційні поліедри для структур розраховувалися за програмою Shape 2.0 [65]. Програма обчислює міру відхилення (величина S) центрального

атома (за координатами центрального атома та лігандів) відносно вершин ідеальних базових багатокутників або багатогранників відносно геометричного центра відповідного атома. Отримана координація використовується як міра відхилення від мінімального спотворення відповідного поліедра. Ця програма працює на основі алгоритму, описаного з вихідного оптимізованого сіф-файлу та згенерованих координат відповідних поліедрів. Відповідь розрахунку має вигляд таблиці, наведеної на рис. 2.2.

```

-----
S H A P E  v2.1          Continuous Shape Measures calculation
(c) 2013  Electronic Structure Group, Universitat de Barcelona
          Contact: llunell@ub.edu
-----

OP-8           1 D8h   Octagon
HPY-8          2 C7v   Heptagonal pyramid
HBPY-8         3 D6h   Hexagonal bipyramid
CU-8           4 Oh    Cube
SAPR-8         5 D4d   Square antiprism
TDD-8          6 D2d   Triangular dodecahedron
JGBF-8         7 D2d   Johnson gyrobifastigium J26
JETBPY-8       8 D3h   Johnson elongated triangular bipyramid J14
JBTPR-8        9 C2v   Biaugmented trigonal prism J50
BTPR-8         10 C2v  Biaugmented trigonal prism
JSD-8          11 D2d   Snub diphenooid J84
ETBPY-8        13 D3h   Elongated trigonal bipyramid

Structure [ML8 ]      OP-8      HPY-8      HBPY-8      CU-8      SAPR-8      TDD-8
ABOXIY      ,      31.813,    24.616,    10.732,    9.057,    3.821,    2.725,

```

Рис.2.2. Оброблений результат розрахунку ступеня деформації поліедру GdO_8 функціоналом програми Shape 2.0

Значення, що отримані програмою з відповідних сіф-файлів з найменшими значеннями параметра S бралися за основу для опису кристалічних структур.

РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ СКЛОУТВОРЕННЯ У КОМБІНОВАНИХ СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ

У цьому розділі основну увагу приділено процесам формування скла в розплавах, основу яких становить склоутворюючий агент P_2O_5 . З часів захисту докторської дисертації член.кор. НАН України, професора Слободяника Миколи Семеновича, фосфатні розплави стали центральними об'єктами дослідження його наукової школи і послідовників по всій Україні та за її межами. За цей час досягнуто неймовірних результатів по встановленню взаємозв'язків склад – будова та властивостями багатьох складнооксидних сполук, переважно кристалічної будови. Так було відкрито похідні нелінійно-оптичного матеріалу $KTiOP_4$, фундаментом для модифікації якого стало визначення поля його кристалізації у розплавах системи $K_2O-P_2O_5-TiO_2$, що вперше було встановлено самостійно Слободяником Миколою Семеновичем. Ця кропітка праця була ускладнена не тільки тим, що рутил довго і складно розчиняється у фосфатних розплавах, але й явищами переохолодження і температурними зсувами полів кристалізації. На той момент, фізичні методи дослідження були ефективними тільки для кристалічних сполук, а аморфні та склоподібні сполуки довгі роки залишалися поза увагою. У цьому дисертаційному дослідженні ми спробували поєднати разом аморфну та кристалічну фазу у єдиний люмінесцентний композит, використовуючи класичні підходи, запропоновані Слободяником М.С. Завдяки його розробкам рентгенаморфні склоподібні матеріали на основі фосфатних солей можуть відкрити нові аспекти і ролі ортофосфатного тетраедра у більш ізотропних середовищах, дослідження яких стало можливим завдяки КР та люмінесцентній спектроскопії.

В цьому розділі стекла подаються з точки зору розплавів $M^I_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3$ (M^I – лужний метал), до складу яких вводилися модифікатори. Одним з модифікаторів є V_2O_5 . З одного боку це найближчий аналог фосфор(V) оксиду, але характеризується широкою смугою поглинання в УФ області і теоретично

надає склу жовтуватий відтінок і необхідну для люмінесцентних застосувань смугу поглинання. Інший модифікатор – Bi_2O_3 : також теоретично надає жовтого забарвлення, понижує температуру плавлення суміші і часто усуває явища ліквідації.

3.1. Особливості склоутворення у системах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$

Для багатьох представників неорганічного скла характерним є використання такого склоутворюючого компонента як P_2O_5 [66]. До плюсів його застосування відносять можливість включення інших оксидів у широких концентраційних межах, в тому числі каркасоутворюючих (ZnO , TiO_2 , CaO) та відносно невисокі температури досягнення гомогенності та розм'якшення. В той же час, для систем, які містять катіони лужних та лужноземельних металів при співвідношеннях $M/P < 1,0$ ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}; \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$), що відповідає ультрафосфатному розрізу, знижується стійкість відповідного скла щодо вологи повітря. Можливість застосування фосфатних стекел обмежується саме завдяки високій гігроскопічності отриманих стекел. Такий вагомий недолік суттєво звужує коло застосування оксидних фосфатовмісних стекел. Один із варіантів впливу на фізико-хімічні властивості фосфатного скла є введення умовно склоутворюючих агентів, наприклад, оксидів молібдену та вольфраму, оксидів ванадію та бісмуту [37]. Однак, у зв'язку зі схильністю таких систем до самочинного відновлення W^{+6} до W^{+5} та Mo^{+6} до Mo^{+5} , у випадках розрізів $\text{Na}/\text{Mo} < 1,0$ та $\text{K}/\text{W} < 1,0$, спостерігається зниження коефіцієнтів пропускання отриманого склоподібного матеріалу та специфічне забарвлення у зв'язку з виникненням центрів переносу заряду $\text{Mo}^{+5} \rightarrow \text{O}^{2-}$ [67].

Скло зі складом $10\text{WO}_3-20\text{MoO}_3-70\text{TeO}_2$ відзначається найбільшою стійкістю (з великою різницею між T_c та T_g). Найнижча температура плавлення – 522°C – відповідає складу $15\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$, тоді як найвища – 810°C – виявлена в системі $10\text{Bi}_2\text{O}_3-58\text{TeO}_2-32\text{WO}_3$. Зазначено, що T_g варіюється від 330°C до 428°C , а температура кристалізації — від 360°C до 517°C . Як правило, підвищення вмісту Bi_2O_3 та WO_3 збільшує температуру

склоплавлення. Кристалізація в системі $\text{TeO}_2\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ відбувається при температурах вище $364\text{ }^\circ\text{C}$, а діапазон значень T_g коливається від $311\text{ }^\circ\text{C}$ до $337\text{ }^\circ\text{C}$.

Однією з умов окисно-відновних перетворень є вихідне співвідношення $M/P < 1$ ($M = \text{Li, Na, K}$), тому для синтезу оптично прозорого скла ми обрали систему, що містить комбінацію таких оксидів:

- модифікаторів: K_2O , WO_3 та V_2O_5 ,
- склоутворюючого агента P_2O_5 ,
- в деяких випадках V_2O_5 .

Було обрано розплави, які мали співвідношення $K/P = 2,0\text{--}3,0$ та $K/W = 1,5\text{--}3,0$, а для модифікації оптичних властивостей стекол V_2O_5 було введено у кількості $2,8\text{--}33,4\text{ \%мол.}$ (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Склад стекол G5-G10 та співвідношення K/V у них

№ зразка	K_2O	P_2O_5	WO_3	V_2O_5	K/V
G5	48,5	16,2	32,5	2,8	17
G6	47,8	15,9	31,9	4,4	11
G7	47,0	15,7	31,3	6,0	8
G8	46,1	15,4	30,8	7,7	6
G9	40,9	13,6	27,3	18,2	2
G10	33,5	11,0	22,1	33,4	1

Отримане прозоре скло мало відтінок від світло-жовтого до коричневого, залежно від вмісту ванадію.

Важливим етапом для отримання прозорих скляних виробів є процес відпалу при $300\text{ }^\circ\text{C}$, який спрямований на зменшення внутрішніх напруг у склі. У випадку скла з компонентами $\text{K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--WO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ під час відпалу утворюється прозоре жовтувате скло (рис. 3.1 (б)), поверхня якого має дрібні (до 10 мкм) лусочки (рис. 3.1 (в)). Ймовірно, поява цих лусочок пов'язана з

різницею в температурі під час процесу відпалу. Важливо відзначити, що підвищення температури відпалу може призвести до тріщин у готовому склі.

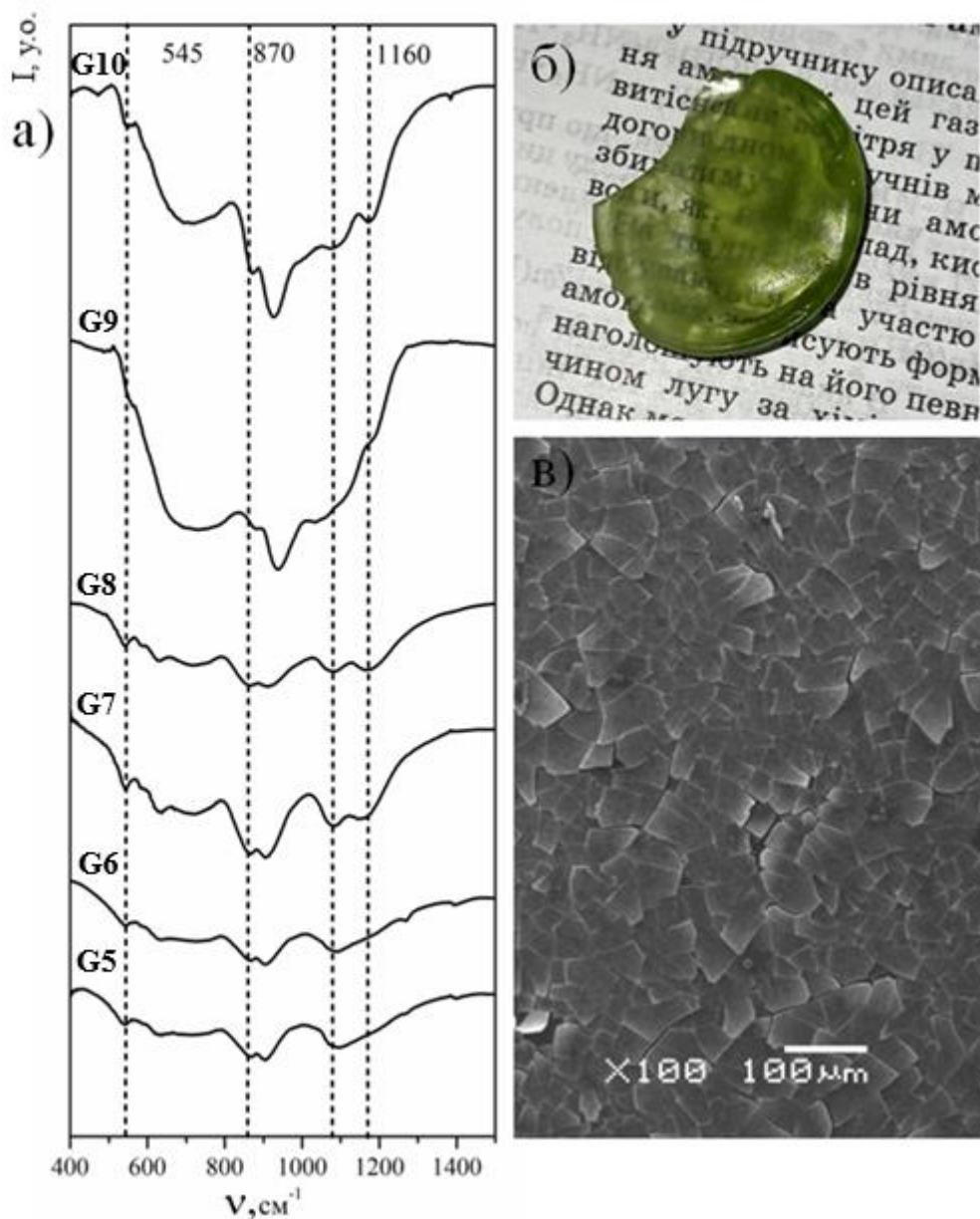


Рисунок 3.1. ІЧ спектри стекол G5-G10 (а); фото скла G5 (б); СЕМ поверхні скла G5 (в)

Аналізуючи будову фосфатного скла, основним каркасоутворюючим агентом вважають тетраедри PO_4^{3-} , які формують ланцюги та цикли завдяки ковалентному зв'язку P–O–P всередині структури скла. Ці фосфатні групи виявляють значний вплив на фізико-хімічні властивості аморфної фази у порівнянні з іншими фрагментами, такими як K–O–P. Наприклад, в ІЧ

спектрах (рис. 3.1 (а)) досліджених зразків валентні коливання PO_4^{3-} , зафіксовані у діапазоні $1080\text{-}1096\text{ см}^{-1}$, а також для деяких зразків в області $1160\text{-}1178\text{ см}^{-1}$, тоді як коливання P-O-P спостерігаються близько $713\text{-}764\text{ см}^{-1}$ (таблиця 3.2), що свідчить про переважання ортофосфатних груп.

Оксид WO_3 відноситься до умовно склаутворюючих компонентів і виявляє своє значення у присутності фосфату як основного складника скла. У такому контексті відповідно до ІЧ спектрів спостерігаються два типи структурних фрагментів: WO_4^{2-} та WO_6^{6-} .

Таблиця 3.2. Характеристичні смуги в ІЧ спектрах для стекол

Позн.	$\nu(\text{PO}_4^{3-}, \text{VO}_4^{3-})$	$\nu(\text{WO}_6^{6-})$	$\nu(\text{WO}_4^{2-})$	$\delta(\text{P-O-P}),$ $\delta(\text{P-O-V})$	$\delta(\text{PO}_4^{3-},$ $\text{VO}_4^{3-})$
G1	1096	981, 904	867	762	628, 542
G2	1092	983, 904	868	764	626, 542
G3	1092	988, 902	860	760	630, 540
G4	1095	982, 905	867	761	628, 543
G5	1096	904	867	713	630, 542
G6	1090	905	867	730	632, 542
G7	1160, 1084	904	866	722	637, 544
G8	1168, 1080	909	864	720	628, 542
G9	1178, 1090	940	880	730	662, 554
G10	1170, 1090	925	870	720	550, 472

У випадку тетрадричного оточення спостерігаються валентні коливання в області 860 см^{-1} , які фіксуються у всіх досліджених спектрах. Натомість, для групи WO_6^{6-} спостерігаються інтенсивні піки при $902\text{-}990\text{ см}^{-1}$. При збільшенні вмісту V_2O_5 від 2,8% до 32,5%, помітно збільшується інтенсивність широкого піку у діапазоні $715\text{-}725\text{ см}^{-1}$, саме в цій області присутні деформаційні коливання ванадатних тетрадрів. При зниженні концентрації оксиду вольфраму форма присутності вольфраму(VI) у складі скла зазнає значних змін, що відповідає зменшенню вмісту WO_6^{6-} . Наприклад,

інтенсивність піку при 870 см^{-1} , пов'язаного з вмістом WO_4 у склі, зростає зі зменшенням вмісту WO_3 . З іншого боку, пік при 1086 см^{-1} залишається майже незмінним. Отже, можна стверджувати про наявність у розплавах системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ таких структурних елементів як ортофосфат, ортованадат, WO_4^{2-} , WO_6^{6-} . При збільшенні вмісту ванадатної компоненти спостерігається зростання інтенсивності піку, пов'язаного з валентним коливанням VO_4^{3-} , а уширення приблизно в діапазоні $1000-1100\text{ см}^{-1}$ вказує на переважання ортофосфату та ортованадату у складі скла $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$.

Той факт, що стекла є рентгенаморфними, доведено рентгенофазовим аналізом перетертого до порошку зразка скла. Отримана дифрактограма наведена на рис. 3.2, з неї видно, що вона позбавлена будь-яких рефлексів для скла $48,5\text{K}_2\text{O}-32,5\text{WO}_3-16,2\text{P}_2\text{O}_5-2,8\text{V}_2\text{O}_5$ в межах кутів відбиття $2\theta=5-75^\circ$.

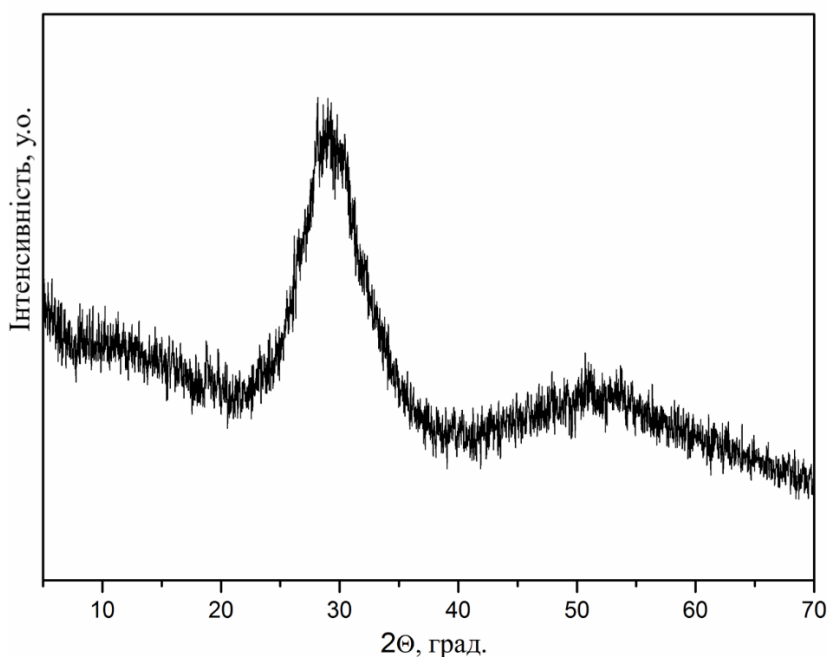


Рис. 3.2. Дифрактограма скла $48,5\text{K}_2\text{O}-6,2\text{P}_2\text{O}_5-32,5\text{WO}_3-2,8\text{V}_2\text{O}_5$ (G5)

Характерне гало на дифрактограмі для рентгенаморфних фосфатних стекол спостерігається в області кутів $2\theta=25-35^\circ$, як це було раніше відмічено для систем на основі оксиду плюмбуму та фосфатно-цинкатних розплавів. Відмінністю від систем, що досліджені в роботах [68-69], було те, що

кристалічних включень для скла $48,5\text{K}_2\text{O}-32,5\text{WO}_3-16,2\text{P}_2\text{O}_5-2,8\text{V}_2\text{O}_5$ не було виявлено.

В дифрактограмах стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ легованих європієм, спостерігаються дві широкі смуги для кутів $2\Theta \approx 30^\circ$ та 51° , які відповідають аморфній фазі. Для деяких легованих стекол на фоні цих смуг спостерігаються слабкі вузькі смуги, які відповідають кристалічній складовій. Зокрема, для системи $46.7\text{K}_2\text{O}-30.7\text{WO}_3-15.9\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-5.7\text{Eu}_2\text{O}_3$ спостерігаються піки при $2\Theta \approx 29,54^\circ$ та $47,67^\circ$, які було віднесено до дифракції на кристалітах EuPO_4 . Можна стверджувати, що леговані іонами європію стекла $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ є фактично склокераміками, які утворились шляхом кристалізації скла.

В спектрах фотолюмінесценції стекол, легованих європієм, проявляються переважно смуги випромінювання цього активаторного іона (рис. 3.3. (а)). Смуга власної фотолюмінесценції спостерігається на всіх спектрах в області 400-580 нм. Цікаво, що при більших концентраціях європію (наприклад, 4 %мол. Eu_2O_3) її інтенсивність є більшою відносно інтенсивності ліній в червоній області, в порівнянні з меншим вмістом Eu_2O_3 (0,5 %мол. та 1 %мол.). Це може бути зумовлено саме формуванням кристалічної складової та перетворенням скла на склокераміку. Ще одним цікавим проявом утворення кристалітів є досить чітке розділення двох ліній переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, чого не спостерігалось в вищенаведених системах з вмістом європію до 1 %мол.

Збудження червоної ФЛ, яка пов'язана з іонами Eu^{3+} , відбувається найбільш ефективно в області поглинальних переходів з основного рівня ${}^7\text{F}_0$ на збуджені рівні ${}^5\text{L}_6$ та ${}^5\text{D}_{2,1}$ цих іонів (рис. 3.3 (б)). При цьому в області 270-340 нм спостерігається смуга в спектрах збудження, яка пов'язана із вольфраматними групами, а точніше з перенесенням заряду від оксигену до вольфраму в межах аніону WO_4^{2-} або WO_6^{6-} . При зміні вмісту Eu_2O_3 в системі $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5:\text{xEu}_2\text{O}_3$ можна бачити як зсуви смуг в спектрах збудження, так і зміни у відносних інтенсивностях, що може бути пов'язано з

наявністю люмінесцентних іонів Eu^{3+} у склі, кристалічній фазі та на межі їх поділу.

Таким чином, одержані аморфні матеріали мають значну перспективу для ствернення люмінофорних покриттів для білих світлодіодів.

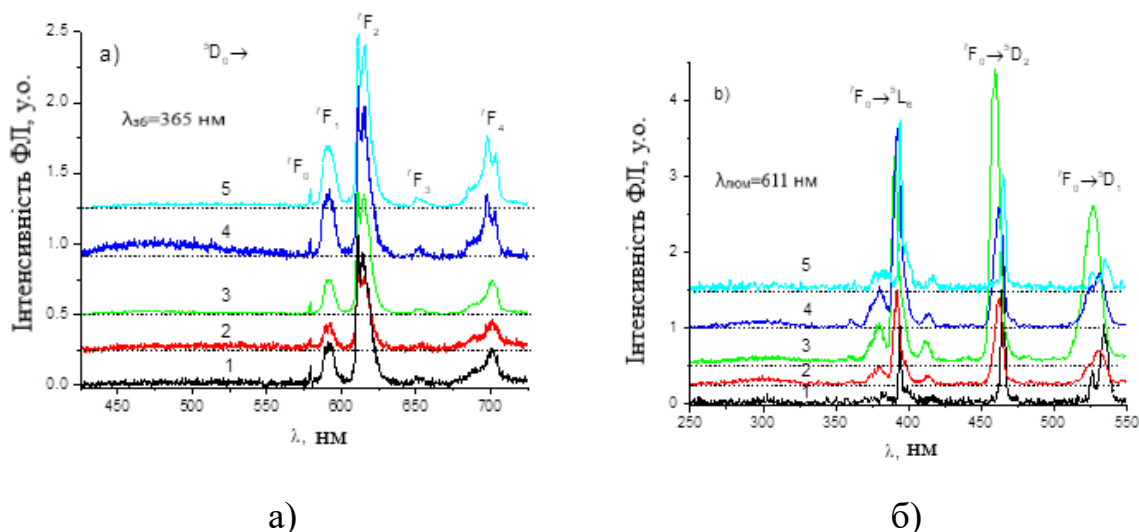


Рис. 3.3. Спектри ФЛ (а) та збудження ФЛ (б) стекел $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5:x\text{Eu}_2\text{O}_3$, в яких $x=0,5$ (1), 1 (2), 2 (3), 4 (4) та 6 %мол. (5)

3.2. Формування стекел у системах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ та $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$

Технологічні складності, пов'язані з виготовленням молібдатних стекел відносять до їх високої схильності до кристалізації та до схильності MoO_3 до сублімації. Це являється недоліком через те, що сам по собі оксид MoO_3 не формує скло при поступовому охолодженні. Під час виготовлення більшості таких стекел з високим вмістом MoO_3 , структура отриманого скла змінюється або руйнується. Вважають, що основою такого скла є ланцюги, які сформовані із груп MoO_4^{2-} із містковими оксигеновими атомами. На ближніх дистанціях такі ланцюги можуть трансформуватися в окремі групи MoO_4^{2-} (без місткових атомів оксигену). Якщо кількість окремих молібдатних груп досягає певного критичного рівня, здатність матеріалу до утворення скла значно знижується.

Базуючись на літературних відомостях з приводу властивостей фосфатного та молібдатного скла, вміст молібден(VI) оксиду був обмежений 50 %мол., тому що при такому та вищому відсотковому вмісту відбуватиметься порушення структури скла.

Синтез обох систем проводився з використанням оксиду бісмуту в ролі модифікатора, що призводить до зниження ймовірності процесу ліквідації. Одержано зразки скла, які були функціоналізовані іонами бісмуту, за рахунок додавання оксиду бісмуту до складу вище наведених стекол.

Склад та позначення отриманих зразків у системі $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-MoO_3$ наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Вміст вихідних компонентів в зразках стекол складу $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-MoO_3$ (в %мол.)

Позначення	K_2O	P_2O_5	MoO_3	Bi_2O_3
St1	26,9	23,0	46,0	4,1
St2	48,4	34,4	13,6	3,6
St3	41,7	40,3	16,5	1,5
St4	34,9	29,9	29,9	5,3
St5	31,7	27,2	36,2	4,9
St6	37,1	31,8	25,4	5,7

В процесі синтезу, наважки початкових компонентів ретельно перетиралися у фарфоровій ступці та витримувалися у платинових тиглях за температури 1000 °C протягом 2–2,5 год. Щоб уникнути утворення кристалітів та появу гетерогенності у системах, розплави далі різко охолоджувалися шляхом виливання розплавів на товстий мідний лист. Отримані у такий спосіб зразки стекол були прозорі в жовто-червоній ділянці спектру та поглинали світло у синій та фіолетовій областях спектру. Зразок St6 був додатково легований 1 %мас. Eu_2O_3 аналогічно до попередніх методик (St6Eu).

Фотографії зразків стекол St1 та St3 продемонстровано на рис. 3.4. Збільшення вмісту оксидів бісмуту та молібдену веде до зменшення

пропускання зразків. Цей результат не є несподіваним, оскільки відомо, що сполуки з молібденом та з бісмутом мають широкі смуги в ультрафіолетовій та синій спектральних областях. Подальша розробка склокераміки на основі цих стекол дає можливість очікувати, що певна частина поглинутої енергії буде передана на люмінесцентно-активні центри, наприклад, на іони РЗЕ в кристалітах.

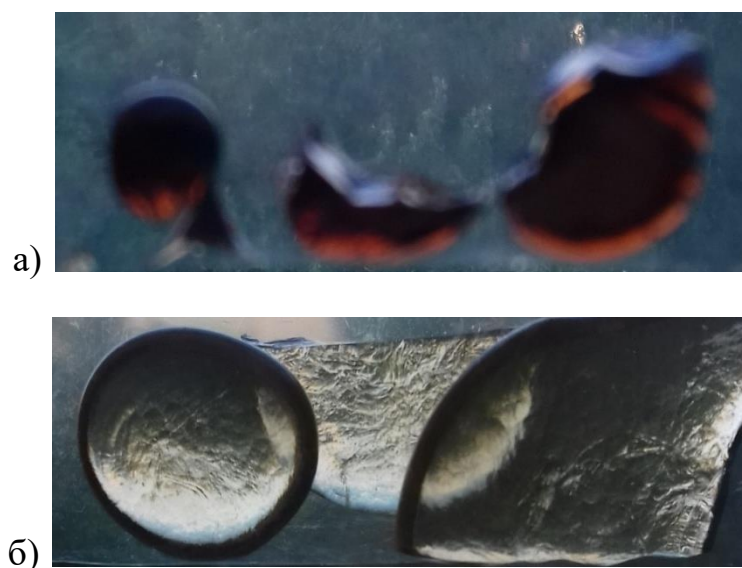


Рис. 3.4. Фотографії зразків St1 (а) та St3 (б)

Аморфність отриманих стекол була підтверджена рентгенофазовим аналізом. Варто підкреслити, що перетерте скло, запресоване в алюмінієву кювету, вздувається при тривалому зберіганні. Ми пов'язуємо це явище з поглинанням води. Всі рентгенограми записані насвіжо. Для виконання цього дослідження, зразки стекол перетирали в агатових ступках. На рис. 3.5 наведено рентгенограми для двох стекол, що мають нижчий відсоток склоутворюючого оксиду – P_2O_5 , тобто очікується вища схильність до кристалізації. Як показано на рис. 3.5, рентгенограми стекол мають характерне «гало», максимум якого знаходиться в області $2\Theta = 18^\circ, 28^\circ, 48^\circ$.

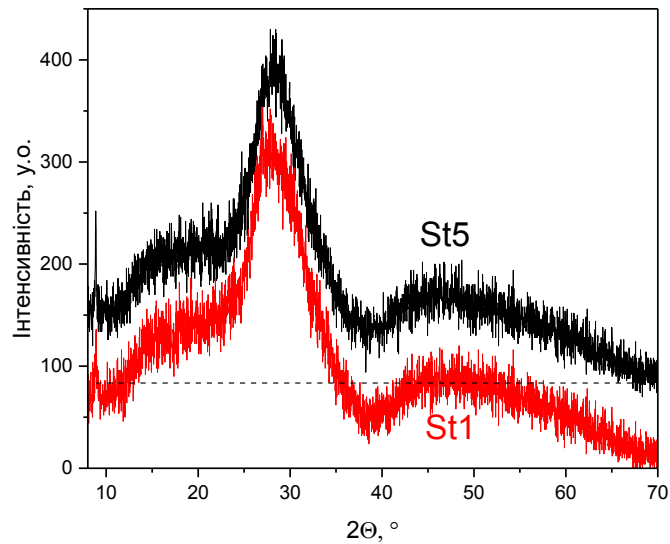


Рис. 3.5. Порошкові дифрактограми для зразків стекол St1 та St5

Спектри фотолюмінесценції зразків стекол St1-St6 (усі зразки без европію) було одержано при збудженні на довжині хвилі 405 нм при кімнатній температурі (рис. 3.6). Смуга в жовтому діапазоні має найвищу інтенсивність для зразків з порівняно високим вмістом бісмуту(III) та молібдену(VI). Зменшення вмісту молібдену втричі не впливає на інтенсивність цієї смуги, це свідчить про належність цієї смуги до електронних переходів в йоні Bi^{3+} .

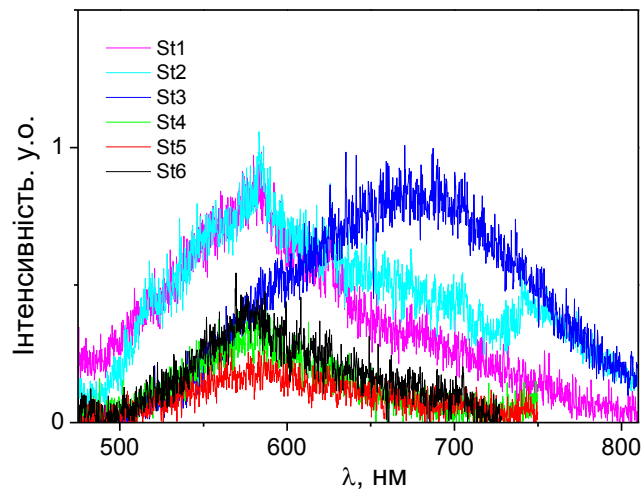


Рис. 3.6. Спектри фотолюмінесценції для стекол St1-St6 при $\lambda_{\text{зб}}=405$ нм

Дані термічних досліджень зразків скла наведені на рис. 3.7 та рис. 3.8. Втрати маси під час нагрівання не перевищують величину 4% при нагріванні до 600 °С. Ми вважаємо, що в цьому проміжку втрата відбувається за рахунок

деякої гігроскопічності скла. Відповідно до результатів ДТА, температури розм'якшення для зразків St6, St3 та St1 становлять 391 °С, 470 °С та 424 °С, відповідно. Температури початку кристалізації в стеклах St6, St3 та St1 становлять 424 °С, 501 °С, 444 °С відповідно.

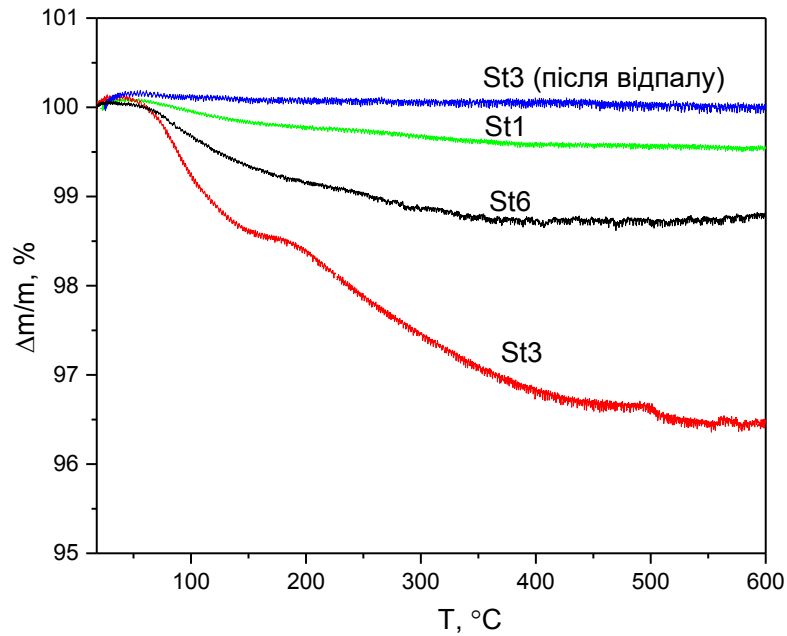


Рис. 3.7. Дані ДТА для зразків St1, St2 та St6

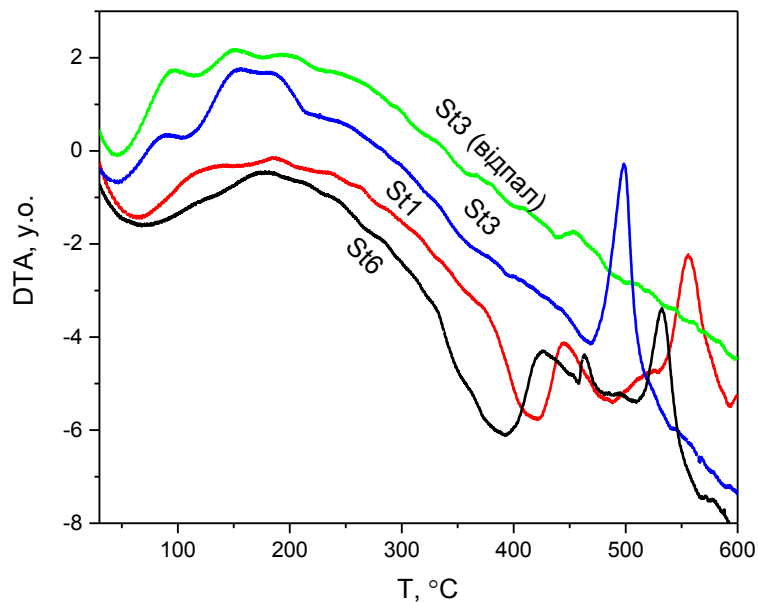


Рис.3.8. Криві диференціального термічного аналізу

Зміни маси (криві TG) та теплового потоку через досліджувані зразки St6 та St6Eu (криві DTA) із збільшенням температури показані на рис. 3.9. Втрати маси для всіх досліджуваних зразків у діапазоні температур 50-350 °C можна пояснити випаровуванням води. Відомо, що фосфатні стекла з високим вмістом (понад 50 %мол.) P_2O_5 в системі можуть бути гігроскопічними. Можна зробити висновок, що досліджувані стекла поглинають молекули води в кількостях, менших за 2% від загальної маси зразків. Випаровування молекул H_2O відповідає ендотермічним процесам з мінімумами близько 100 °C на кривих DTA на рис. 3.9. Температури склування пов'язані із спадами на кривих DTA при 333 °C та 340 °C для зразків St6 та St6Eu відповідно. Два екзотермічні піки зразка St6 при 464 °C і 531 °C можуть бути пов'язані з кристалізацією деяких фосфатів або молібдатів вісмуту [72].

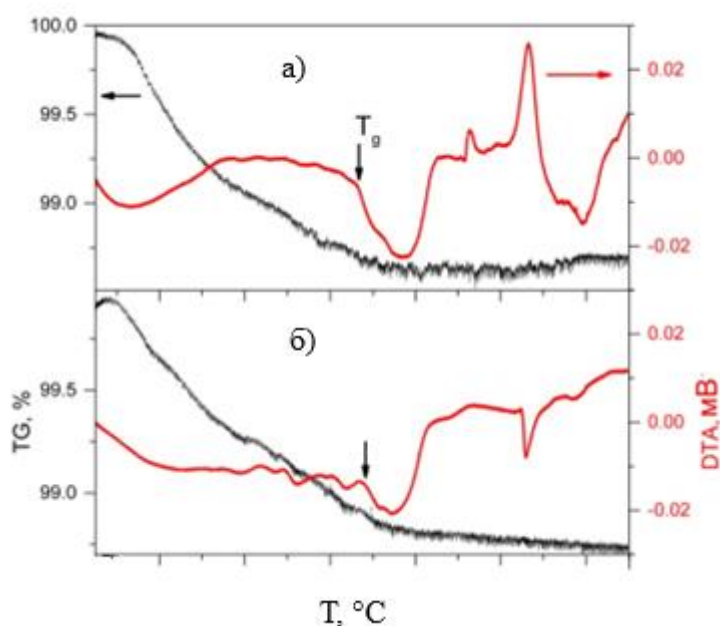


Рис. 3.9. Криві TG (чорний) та DTA (червоний) для зразків St6 (а), St6Eu (б)

У випадку скла, легованого 1 %мас. Eu_2O_3 , спостерігається дещо відмінна ситуація від St6 (криві DTA на рис. 3.9 (а) та 3.9 (б), відповідно). Видно, що екзотермічний пік поблизу 464 °C майже відсутній, а ендотермічний процес відбувається при 531 °C. Цей результат, ймовірно, вказує на те, що під час

синтезу зразків St6Eu високий вміст оксидів-модифікаторів в склі (K_2O , MoO_3 , Bi_2O_3 та Eu_2O_3) у порівнянні з склоутворюючим оксидом (який у досліджуваній системі був лише P_2O_5) призводить до збільшення швидкості кристалізації під час охолодження розплаву.

Деякі SEM-зображення для досліджуваних зразків показані на рис. 3.10. Гомогенні області, зображені на рис. 3.10, очевидно, відповідають аморфній фазі. На хвилеподібних утвореннях і гребенях зображені сколи скляних областей.

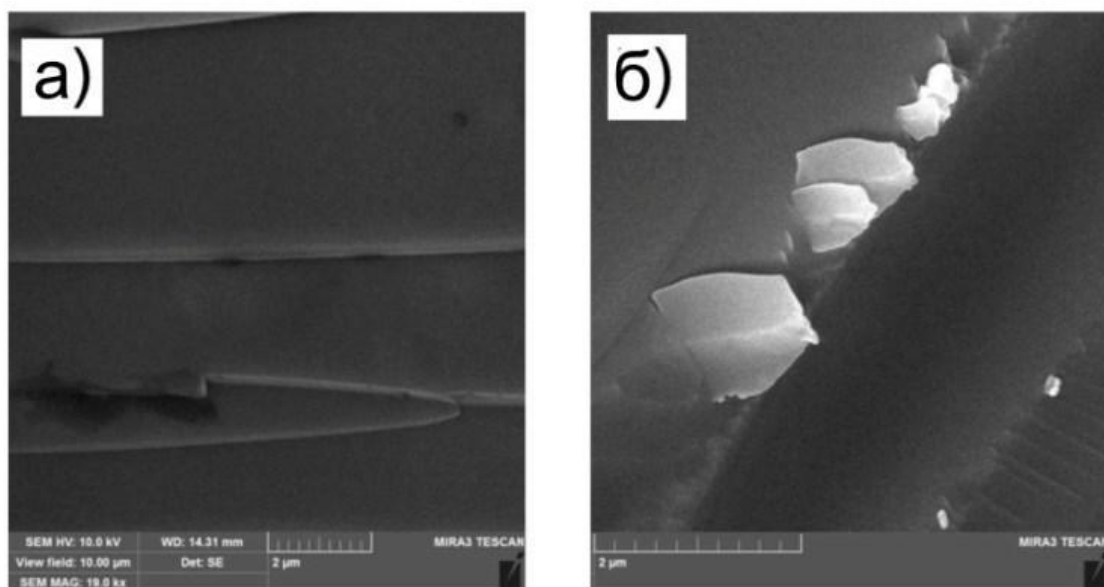


Рис 3.10. SEM зображення зразків St6 (а), St6Eu (б).

Одним із найважливіших інструментів для встановлення особливостей будови багатокомпонентних стекол є КР спектроскопія, особливо в області $400-1400\text{ см}^{-1}$. Так, для розгляду будови скла на основі фосфатів основним каркасоутворюючим агентом вважаються тетраедри PO_4^{3-} , які завдяки ковалентному зв'язку P–O–P формують ланцюги та цикли в межах каркасу скла. Варто зазначити, що у порівнянні з іншими фрагментами у склі, саме вклад фосфатних груп є визначальним у фізико-хімічних властивостях аморфної фази, на противагу, оксиди молібдену та бісмуту є умовно склоутворюючими.

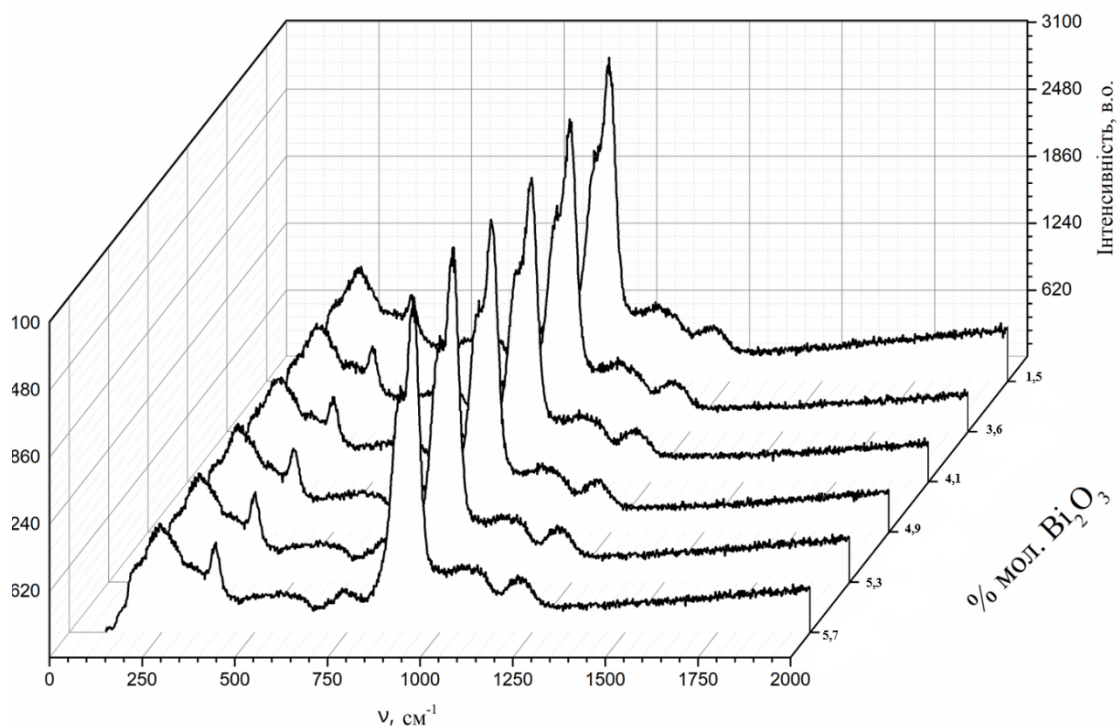


Рис. 3.11. КР спектри скла з загальною формулою $K_2O-P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3$

В КР спектрах (рис. 3.11) усіх досліджених зразків валентні коливання PO_4^{3-} спостерігаються в межах $1000-1250\text{ cm}^{-1}$. Коливання містків $P-O-P$ спостерігається 750 cm^{-1} . Деформаційні коливання PO_4 знаходяться в області $250-300\text{ cm}^{-1}$, їх можна бачити у спектрах усіх стекол. Смуга близько 950 cm^{-1} , яка характеризується найвищою інтенсивністю та присутня в спектрах усіх досліджених зразків, відповідає коливанням октаедрів MoO_6 , а менш інтенсивна смуга в області 800 cm^{-1} є характерною для тетраедричного MoO_4 . Таким чином, підтверджується співіснування MoO_6 та MoO_4 у склі складу $K_2O-P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3$. Додатково, для тетраедричного оточення MoO_4 характерні деформаційні коливання при 450 cm^{-1} , які присутні на усіх досліджених спектрах.

Як видно зі спектрів, оксид бісмуту не впливає на тип координації та ступінь полімеризації фосфатних та молібдатних груп у склі при вмісті $0-5\%$ мол., однак, суттєво знижує температуру розм'якшення одержаного скла.

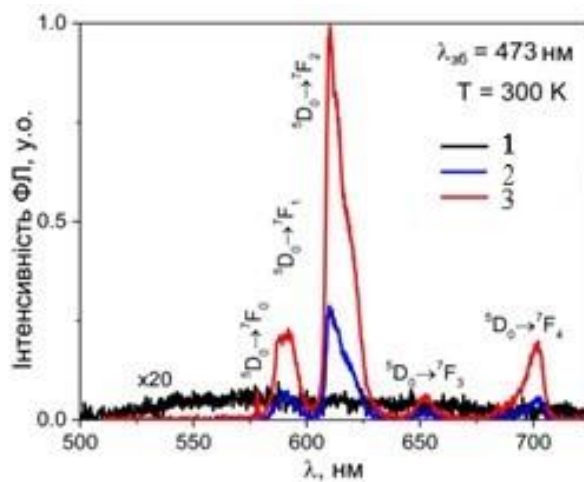


Рис 3.12. Спектри ФЛ чистих та легованих європієм зразків скла St6 (1), St6+0,5%Eu (2) та St6+1%Eu (3), $\lambda_{ex} = 473$ нм, $T = 300$ К.

Фотолюмінісцентні характеристики стекел на основі фосфатомобілдатів калію, що леговані європієм(III) як активатором, демонструють лише люмінесценцію активатора без матричних ефектів (рис. 3.12). Смуга в червоно-оранжевій області, асоціюється з ЕД електронним переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, і вказує на відсутність операцій симетрії інверсія в відповідному координаційному поліедри. Важливо підкреслити, що смуги ЕМ та ЕД електронних переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1-4}$ є широкими без штарківського розщеплення, і це додатково підтверджує аморфну складову в системі.

Важливим є те, що у скла складу $K_2O-P_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3$ є власна люмінесценція, яку ми пов'язуємо з Bi^{3+} , а саме з електронними переходами ${}^1S_0 \rightarrow {}^3P_{1,2}$ в УФ або синій області спектра, інтенсивність яких зростає при зниженні температури і ці смуги заходять у видимий діапазон. Тобто, оксид бісмуту, як модифікатор, може брати участь у ефективній передачі енергії від відповідного іону матриці до інших центрів люмінесценції в матеріалі, тобто в нашому випадку іонів європію(III).

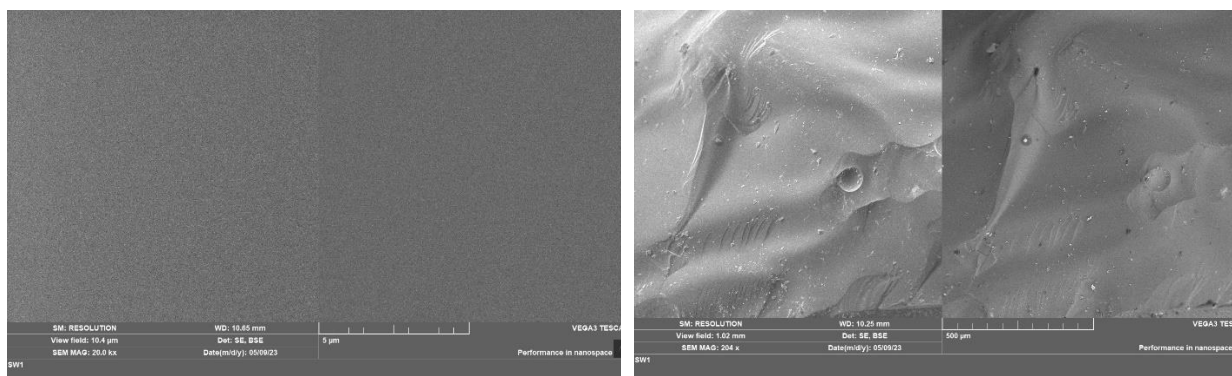
Скло формули $K_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-WO_3$ було одержано стандартним методом відпалу розплав. Ретельно перетерті вихідні речовини були розплавлені при температурі 1000 °С в платиновому тиглі. Отриманий розплав витримано в ізотермічних умовах протягом 3-5 год. Після цього скло

виливалося на розігріту мідну підкладку та залишалося на ній до самочинного охолодження. Встановлено, що густина таких стекол варіюється в межах $3,27-3,55 \text{ г/см}^3$. Склад стекол наведений у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Вміст вихідних компонентів в зразках стекол складу $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ (в %мол.)

Позначення	K_2O	P_2O_5	WO_3	Bi_2O_3	Eu_2O_3
SW1	35,1	35,1	26,8	3,0	-
SW2	31,8	31,8	32,7	3,7	-
SW3	27,0	27,0	41,5	4,5	-
SW4	37,0	37,0	23,0	3,0	-
SW5	39,0	39,0	20,0	2,0	-
SW6	41,0	41,0	16,0	2,0	-
SW8	38,0	19,0	38,0	5,0	-
SW9	50,6	25,3	16,9	7,2	-
CSW1	34,9	34,9	26,7	3,0	0,5
CSW2	31,6	31,6	32,6	3,7	0,5
CSW3	26,8	26,8	41,4	4,5	0,5
CSW4	36,8	36,8	22,9	3,0	0,5
CSW5	38,8	38,8	19,9	2,0	0,5
CSW6	40,8	40,8	15,9	2,0	0,5

Одержані зразки стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ були прозорими з жовтим відтінком та візуально однорідними. На рис. 3.13 наведено СЕМ зображення поверхні та сколу зразка SW1. Поверхня зразка є однорідною в мікрометровому масштабі. На ділянці сколу бачимо ряд хвилеподібних утворень, гребінців та кратерів. При цьому не спостерігається жодних кристалічних утворень, незважаючи на наявність бісмуту в системі та потенціал формування його фосфатів, вольфраматів або фосфато-вольфраматів в досліджені системі.



a)

б)

Рис. 3.13. СЕМ зображення поверхні (а) та сколу (б) скла
 $35\text{K}_2\text{O}-35\text{P}_2\text{O}_5-27\text{WO}_3-3\text{Bi}_2\text{O}_3$

На дифрактограмах стекел також відсутні вузькі смуги, які б могли вказувати на наявність кристалічної фази. При цьому, дифрактограми стекел $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ є досить подібними до дифрактограм стекел складу $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ та $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 3.14). Бачимо, що основна смуга на кривих має максимум поблизу 29° , а смуга в діапазоні $40-70^\circ$ має як мінімум дві компоненти з максимумами поблизу 45° та 55° . Можна припустити, що деякі молекулярні фрагменти, такі як ланцюги $-\text{PO}_3-\text{O}-\text{PO}_3-$, формують схожі структурні фрагменти в досліджених фосфато-молібдатних та фосфато-вольфраматних стеклах.

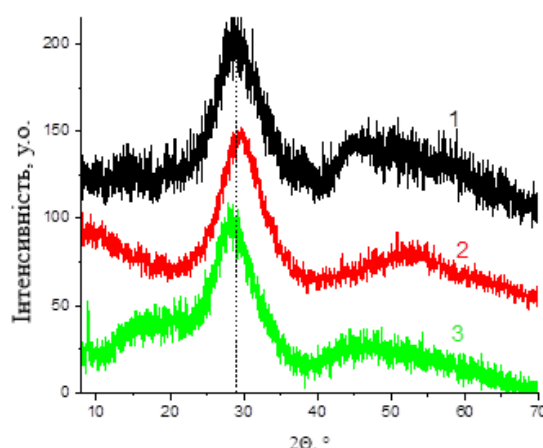


Рис. 3.14. Дифрактограми стекел $35\text{K}_2\text{O}-35\text{P}_2\text{O}_5-27\text{WO}_3-3\text{Bi}_2\text{O}_3$ (1);
 $49\text{K}_2\text{O}-17\text{P}_2\text{O}_5-33\text{WO}_3-1\text{V}_2\text{O}_5$ (2) та $32\text{K}_2\text{O}-32\text{P}_2\text{O}_5-36\text{MoO}_3-5\text{Bi}_2\text{O}_3$ (3)

Термогравіметричний аналіз стекол $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ показав (рис. 3.15), що зразки мають незначну гігроскопічність (маса поглинутої атмосферної вологи не перевищує 0,5% від маси зразка) і досить низькі температури склування ($T_g \approx 570$ К). Незважаючи на близькість складу стекол SW1 та SW2, бачимо суттєву розбіжність ходу кривих на рис. 3.15 (б) при $t > 400$ °С. З погляду практичного застосування скло SW2 є більш цікавим, адже для нього температура першого піка кристалізації на 70 °С вища ніж для SW1. Тобто, у випадку SW2 ширшим є температурний діапазон, в якому скло є «текучим» та не зазнає кристалізації.

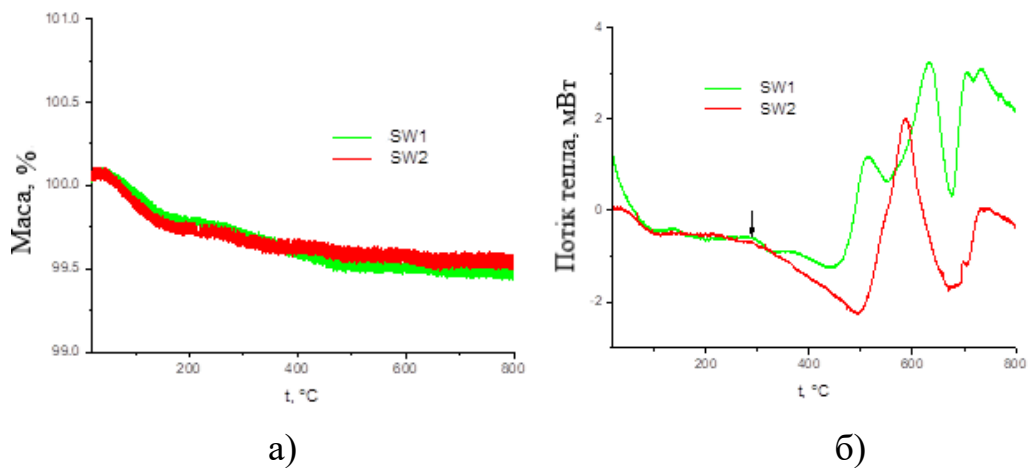


Рис.3.15. Залежності маси зразків (а) та теплових потоків (б) від температури

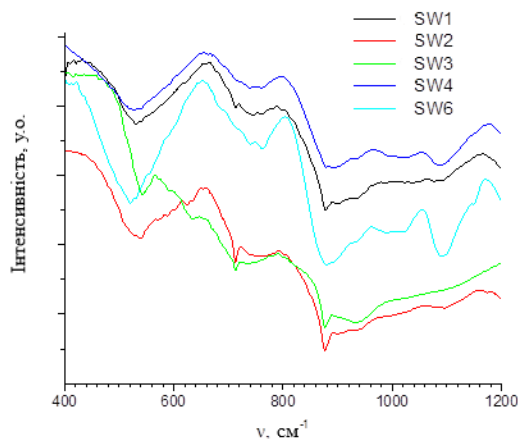


Рис. 3.16. Спектри ІЧ пропускання бісмут-вмісних фосфато-вольфраматних стекол

Спектри ІЧ пропускання стекел $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ наведено на рис. 3.16. В ІЧ спектрах досліджених зразків SW1-SW6 (рис. 3.16) присутні валентні коливання PO_4^{3-} , які лежать в межах $1000-1100\text{ см}^{-1}$, причому ці смуги найбільше виражені для стекел з найвищим вмістом P_2O_5 (SW4-SW6). Одна широка або декілька вузьких смуг в районі $700-780\text{ см}^{-1}$ відповідають містковим коливанням P-O-W та P-O-P. Варто відмітити, що при зростанні вмісту WO_3 від 16 до 42 %мол. смуга, яка відповідає за коливання P-O-P збільшує свою інтенсивність, що вказує на те, що при збільшенні вмісту вольфрам(VI) оксиду ступінь полімеризації фосфатних тетраедрів зростає. Симетричні коливання WO_6 , WO_4 груп спостерігаються в областях $980-990\text{ см}^{-1}$ та $870-900\text{ см}^{-1}$ відповідно.

Стекла $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ характеризуються коефіцієнтом дифузного відбиття понад 60% у всій видимій області (рис. 3.17 (а)). Різне зменшення R має місце для довжин хвиль, коротших ніж 395 нм та 415 нм у випадку SW8, для якого маємо найбільший вміст бісмуту та вольфраматних груп. На основі даних дифузного відбивання, за допомогою перетворення Кубелки-Мунка, було одержано спектри оптичної густини та здійснено побудову Тауца (рис. 3.17 (б)). Ширини забороненої зони для наших бісмут-вмісних фосфато-вольфраматних стекел лежать в межах від 3,5 до 3,9 еВ. Зокрема, для стекел на рис. 3.17 (б) значення E_g становили 3,90 еВ, 3,74 еВ та 3,57 еВ для SW1, SW4 та SW8, відповідно. В цьому ряду відбувається збільшення вмісту Bi_2O_3 та WO_3 і, власне, поглинанням світла іонами Bi^{3+} та молекулярними аніонами WO_4^{2-} або WO_6^{6-} (внаслідок переносу заряду від O^{2-} до W^{6+}) можна пояснити зменшення ширини забороненої зони в зазначених стеклах.

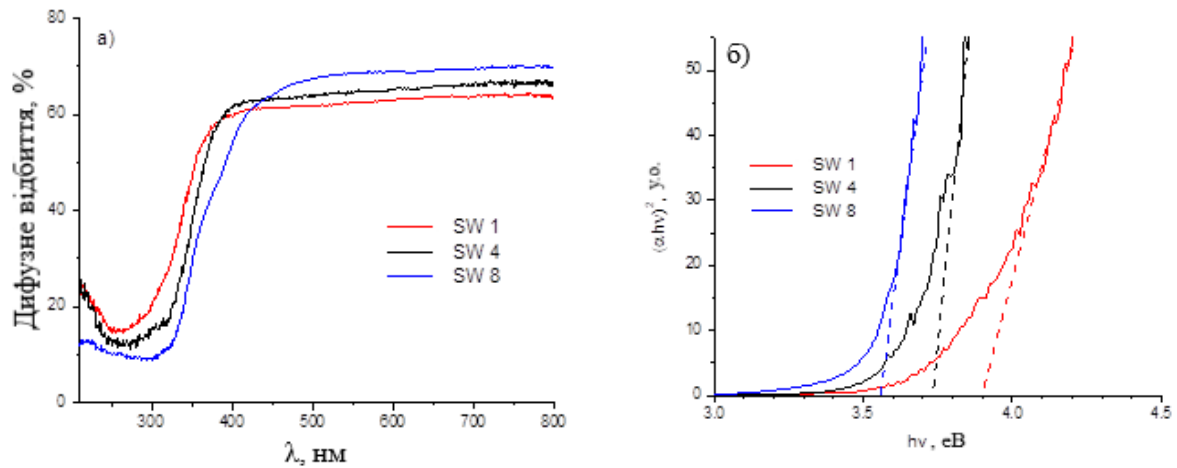


Рис. 3.17. Спектри дифузного відбиття (а) та побудова Тауца (б) для стекол $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$

Відомо, що ефективне збудження фотолюмінесценції матеріалу відбувається, як правило, при енергіях фотонів $h\nu \approx E_g$. Тому, зважаючи на результати визначення ширини забороненої зони, для вивчення власної фотолюмінесценції нелегованих стекол було використано довжину хвилі збудження 320 нм (відповідає $h\nu \approx 3,88$ еВ). Для прикладу, на рис. 3.18 наведено нормовані спектри ФЛ для трьох зразків з різним вмістом вольфраму при збудженні в околі краю фундаментального поглинання. Бачимо, що спектри люмінесценції зразків SW1 ($35K_2O-35P_2O_5-27WO_3-3Bi_2O_3$) та SW4 ($37K_2O-37P_2O_5-23WO_3-3Bi_2O_3$), у яких однаковий вміст бісмуту, практично співпадають. В той же час, для зразка SW8 ($38K_2O-19P_2O_5-38WO_3-5Bi_2O_3$), спостерігаємо зміщення максимуму смуги випромінювання в довгохвильовий бік, причому хід спектрів з довгохвильового боку є ідентичним для всіх трьох зразків. Пояснення цього результату може полягати в тому, що смуга власної ФЛ цих стекол є суперпозицією смуг випромінювання іонів Bi^{3+} в оксигеновому оточенні та центрів на основі вольфраматних груп WO_x . Для переважної більшості вольфраматних кристалів, максимум смуг їх власної люмінесценції знаходиться в зеленій спектральній області $\lambda_{max} \sim 500$ нм. В той же час, положення смуг випромінювання іонів Bi^{3+} суттєво залежить від його

оточення, а їх максимуми можуть лежати як в УФ діапазоні, так і у будь-якій ділянці видимого діапазону. Попередньо ми припускаємо, що короткохвильова компонента смуги випромінювання стекел SW1-SW9 пов'язана із вольфраматними групами, а довгохвильова – з іонами Bi^{3+} . Це припущення потребує перевірки і подальших досліджень.

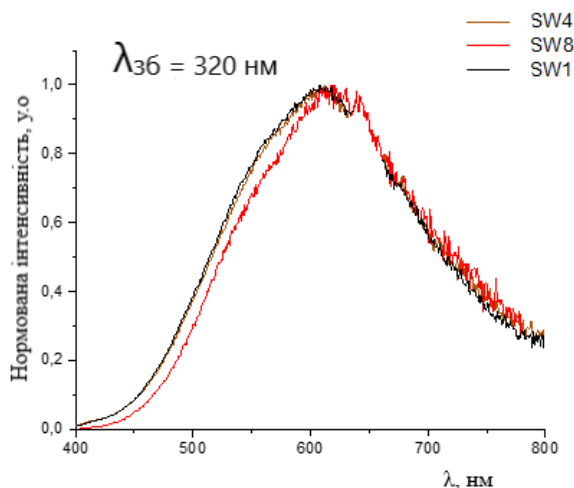


Рис. 3.18. Нормовані спектри ФЛ стекел $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ при збудженні на 320 нм

Однак, зважаючи на сильну і досить непрогнозовану залежність характеристик люмінесценції іонів Bi^{3+} та груп WO_x від оточення, використання їх як інструменту при вивченні міжфазних шарів не виглядає доцільним. Тому фосфатно-вольфраматні стекла було леговано іонами європію, шляхом додавання Eu_2O_3 до вихідних складів.

Спектри фотолюмінесценції стекел $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ з 0,5 %мол. Eu_2O_3 наведено на рис. 3.19 (а) для випадку прямого збудження іонів Eu^{3+} в області переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Як бачимо, випромінювання активаторних іонів домінує в спектрах усіх легованих стекел. При цьому спостерігається суттєва різниця в інтенсивностях ліній випромінювання залежно від матриці. У спектрах також досить висока інтенсивність смуги в області ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$, тобто скло має високу інтенсивність емісії в області оранжево-червоного діапазону.

У зв'язку з домінуванням емісії саме в цій ділянці спектру, спектри збудження люмінесценції для стекел, легованих іонами Eu^{3+} , записані при реєстрації в смузі випромінювального переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (рис.3.19 (б)).

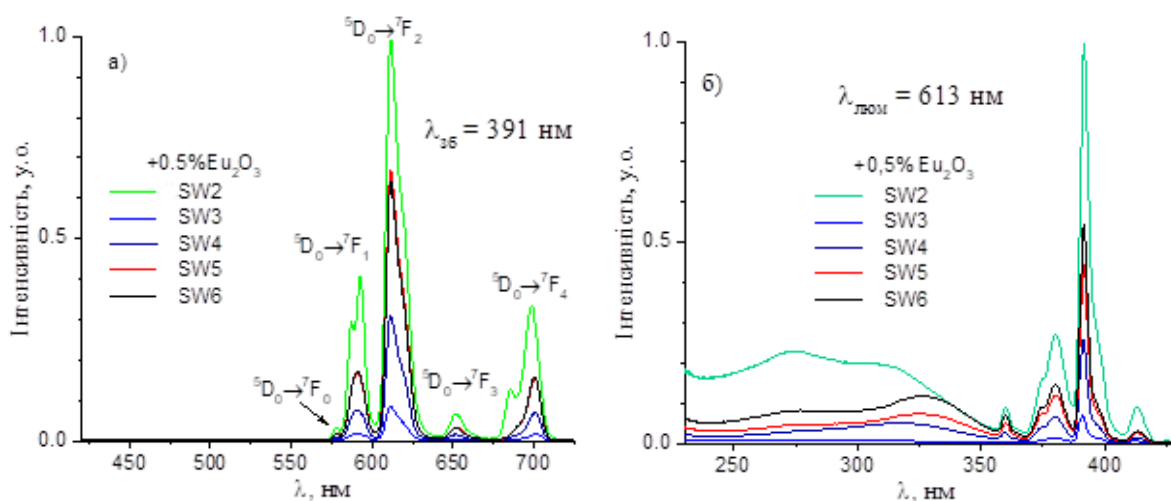


Рис. 3.19. Спектри люмінесценції (а) та збудження люмінесценції (б) стекел серії SW, легованих іонами Eu^{3+} при збудженні в смузі поглинального переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (а) та реєстрації в смузі переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (б); $T=300\text{ K}$

Варто підкреслити, що у спектрах збудження стекел, що наведені на рис. 3.19 (б) є широкі смуги в області 270-340 нм, які, ймовірно, можна віднести до смуг переносу заряду.

Зміни в симетрії оточення іонів європію можна прослідкувати, якщо знайти так званий показник асиметричності: $R = \frac{I(F_2)}{I(F_1)}$, де $I(F_2)$ та $I(F_1)$ – це інтегральні інтенсивності смуг переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (інтегрування в межах 602-630 нм) та ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (582-602 нм), відповідно. Одержані величини R наведено в таблиці 3.5

Таблиця 3.5. Показники асиметричності інтенсивності ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ до ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ для легованих європієм стекел $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$

Познач.	CSW2	CSW3	CSW4	CSW5	CSW6
$I(F_2)$, у.о.	12,29	1,05	3,75	8,01	7,71

$I(F_1)$, у.о.	4,15	0,22	0,88	1,90	1,91
R	2,96	4,77	4,26	4,22	4,04

Найбільше значення R одержано для зразка CSW3, в якому найбільше відношення вмісту вольфраму до фосфору серед усіх систем. Відомо, що більше значення R відповідає меншій симетрії оточення іонів Eu^{3+} і навпаки. При цьому, найбільша інтенсивність фотолюмінесценції (в цілому і конкретно смуг переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) мала місце для випадку зразка CSW2, для якого показник R є найменшим. Це є досить неочікуваним результатом, адже підвищення симетричності оточення Eu^{3+} повинно було б зменшити інтенсивність випромінювання, пов'язаного із “надчутливим” переходом, яким є ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Ймовірно, певні дефекти (такі як групи WO_3 з вакансією по оксигену) утворюють центри, які частково поглинають збуджуюче світло, конкуруючи, таким чином, із іонами Eu^{3+} . Іншою можливою причиною зменшення загальної інтенсивності при зменшенні симетрії оточення іонів Eu^{3+} може бути зсув максимуму лінії переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ в спектрі збудження при переході до іншої матриці. Однак, відповідно до спектрів збудження ФЛ цих зразків (рис. 3.19 (б)), максимум лінії вказаного переходу практично не зміщується. При цьому спостерігається інша цікава особливість: смуга з максимумом на 274 нм для випадку зразків CSW2 та CSW3 є інтенсивнішою ніж смуга поблизу 325 нм. Перша з цих смуг пов'язана із переносом заряду від оксигену до європію, в той час як друга – смуга з переносом заряду від оксигену до вольфраму. На основі наведених даних можна стверджувати про наявність передачі енергії збудження від скляної матриці до активатора.

Таким чином, варто виділити важливу особливість стекол, одержаних за участю модифікатора WO_3 : у досліджених системах саме за його участю виділено найширші області склоутворення у системі, що, ймовірно, пов'язано із зростанням його КЧ від 4 до 6 у відповідних стеклах.

3.3. Склоутворення у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$

Як і очікувалося, стекла на основі натрійвмісних солей володіють схожими властивостями із стеклами, розглянутими у розділах 3.1 та 3.2.

Склад зразків стекол GN1-GN20 можна зобразити у вигляді трикутників складу, враховуючи, що вміст $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Mo}, \text{W}$) є сталим для всіх точок та дорівнює 30 %мол. (рис. 3.20)

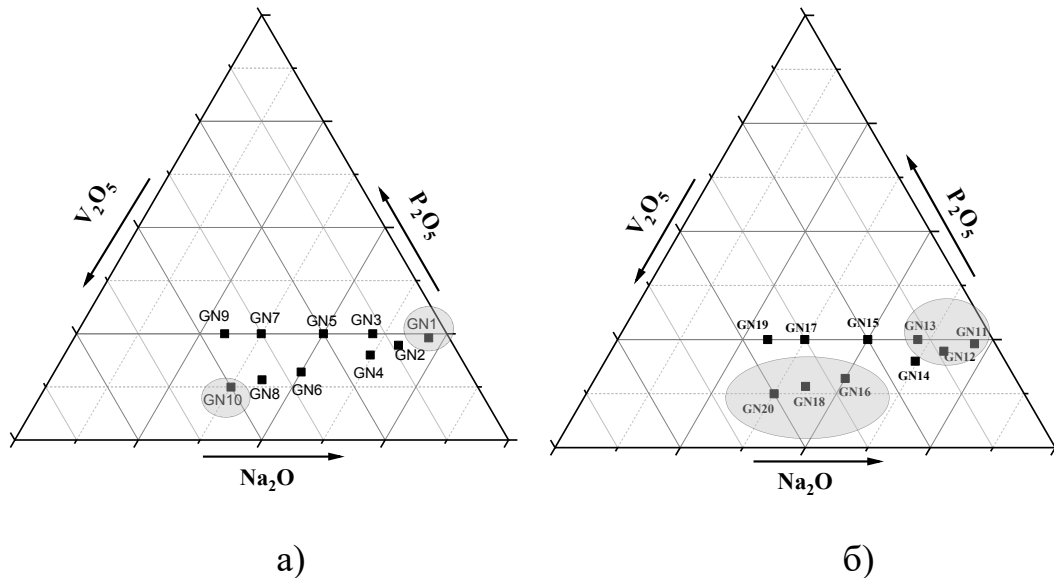
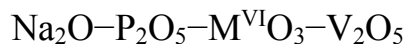


Рис. 3.20. Діаграми складу зразків GN1-GN10 при $\text{WO}_3 = 30\%$ мол. (а); GN11-GN20 (б) при $\text{MoO}_3 = 30\%$ мол.

Вміст відповідного оксиду збільшується у напрямку стрілки. Точки, яким відповідають розплави, у яких відбувалась кристалізація, виділені сірими овалами. Очевидно, що за однакових співвідношень усіх компонентів, фосфатно-молібдатне скло більш схильне до кристалізації. Для скла загального складу $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ кристалізація у склі спостерігалась для двох точок GN1 та GN10, що відповідало найменшому та найбільшому вмісту ванадій оксиду (V_2O_5), а співвідношення Na/P у обох зразках дорівнювало 3. Для скла загального складу $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ кристалізація у склі відбувалась у наступних точках: GN11, GN12, GN13, GN16, GN18, GN20. Варто відмітити, що для всіх зразків (окрім GN13), де відбувалась кристалізація, співвідношення $\text{Na}/\text{P} \geq 3$. Також варто підкреслити,

що у розплавах на основі $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ в дослідженому діапазоні концентрацій ліквіації виявлено не було. Зведені дані по ІЧ спектроскопії наведені у Таблиці 3.6.

Таблиця 3.6. Смуги поглинання ІЧ спектрів стекол загальної формули



Позн.	$\nu_{\text{sym}}(\text{PO}_4)$, cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}}(\text{PO}_4^{3-})$, cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6, \text{PO}_4)$, cm^{-1}	$\nu_{\text{asym}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$, $\nu_{\text{sym}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$, cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}}(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)$, cm^{-1}	$\nu_{\text{sym}}(\text{P}-\text{O}-\text{M}^{\text{VI}}, \text{P}-\text{O}-\text{P})$, cm^{-1}	$\delta(\text{P}-\text{O})$, $\delta(\text{V}-\text{O})$, cm^{-1}
GN1	1160	1094	988	912	880	720	646 542
GN2	1162	1080	988	910	874	720	634 552
GN3	1158	1070	-	916	876	720	644 552
GN4	1154 1048	1074	-	912	868	716	632 550
GN5	1160 1044	-	-	936	872	732	652 556
GN6	1158	1070	-	928	868	734	650 556
GN7	1140 1038	-	-	948	886	742	660 556
GN8	1040	-	-	944	878	742	656 560
GN9	1038	1080	-	968	874	746	658 550
GN10	1046	1078	-	960	888	736	652 556
GN11	1054	1080	988	900	890	750	636 550
GN12	1052	1104	992	908	836	708	638 552
GN13	1160 1040	1076	-	900	860	746	640 552
GN14	1140 1046	1086	992	906	832	710	634 546
GN15	1148 1046	-	-	922	882	756	646 554
GN16	1156 1042	-	-	930	888	728	644 564
GN17	1166 1048	1080	996	948	882	754	656 548
GN18	1154 1042	1090	-	940 906	832	720	620 576
GN19	1168	-	988	-	-	750	666

	1050						554
GN20	1050	-	992	944 900	-	740	648 550

Для серії зразків натрійвмісних стекол спостерігаються одна або дві смуги в областях $1140-1168\text{ см}^{-1}$ та $1038-1054\text{ см}^{-1}$, які є характерними для валентного симетричного коливання тетраедру PO_4 . Смуга асиметричного валентного коливання PO_4 розташовується в області близько 1080 см^{-1} для більшості зразків. Симетричне коливання $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$ спостерігається в області 900 см^{-1} та $988-996\text{ см}^{-1}$ лише для деяких зразків у зв'язку з уширенням інших смуг поглинання близько даної області. Асиметричне коливання містків $\nu_{\text{asym}}(\text{P-O-P})$ та симетричне $\nu_{\text{sym}}(\text{V-O-V})$ лежить в одній області $900-948\text{ см}^{-1}$, де спостерігається одна широка смуга поглинання. Область в районі $832-890\text{ см}^{-1}$ характеризується присутністю однієї смуги поглинання (окрім зразків GN19, GN20, для яких така смуга відсутня у спектрах), яка відповідає симетричному коливанню $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4$. Симетричні коливання P-O-P та P-O-M^{VI} очікуються в області близько 730 см^{-1} . Дві смуги поглинання в межах $540-660\text{ см}^{-1}$ відносяться до деформаційних коливань $\delta(\text{P-O})$ та $\delta(\text{V-O})$. Як видно з ІЧ спектрів (рис. 3.21), оксид ванадію не впливає на координації та ступінь полімеризації фосфатних та молібдатних груп у склі при вмісті $0-5\%$ мол., однак він суттєво знижує температуру розм'якшення одержаного скла.

Підсумовуючи, положення і інтенсивність смуг поглинання в ІЧ спектрах є подібними до літературних даних, які наведені у розділі 1.2 для стекол схожого складу.

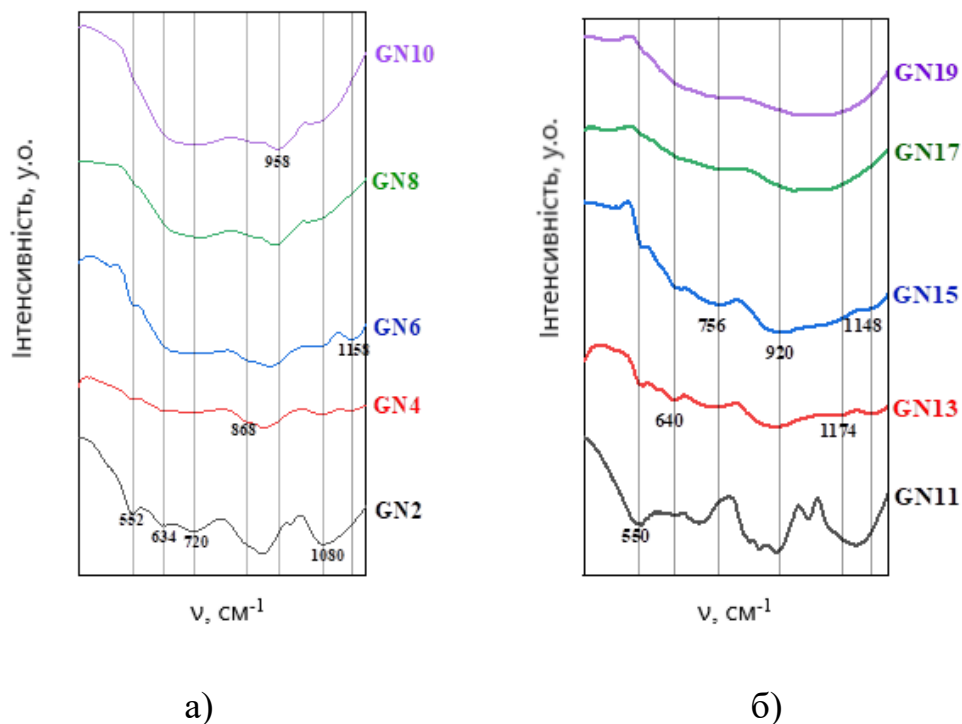


Рис. 3.21. ІЧ спектри деяких зразків стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ (а);
ІЧ спектри деяких зразків стекол $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ (б)

Серед одержаних стекол складу $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ ($\text{M}^{\text{VI}}=\text{Mo}, \text{W}$) всі характеризуються кольорами жовтого відтінку, деякі з них – зеленуватого (рис. 3.22).



Рис. 3.22 Загальний вигляд стекол системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$

3.4. Висновки до розділу 3

1. Було одержано стекла загальної формули $M^I_2O-P_2O_5-M^{(III/V)}_2O_5-M^{VI}O_3$ ($M^I=Na, K$; $M^{III}=Bi$; $M^V=V$; $M^{VI}=Mo, W$) методом синтезу із розплаву, досліджено їх склад та встановлено, що оптимальними співвідношеннями для склоутворення є $M^I/P=1-3$ ($M^I=K, Na$), а при співвідношеннях $M^I/P>3$ може відбуватися кристалоутворення кристалічних фаз у аморфному нелегованому склі;
2. Для стекол $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ при зростанні вмісту оксиду вольфраму(VI) у складі шихти від 22 до 32 % мол. спостерігається збільшення частки WO_6^{6-} у порівнянні з WO_4^{2-} , а при збільшенні частки оксиду ванадію (V) зростає вміст саме ортованадатних груп.
3. Для стекол загального складу $K_2O-P_2O_5-M^{VI}O_3-Bi_2O_3$ ($M^{VI}=Mo, W$) оптимальна кількість введеного модифікатора Bi_2O_3 не перевищувала 6 %мол.
4. Домінування надчутливої смуги переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ у спектрах з високим коефіцієнтом асиметрії, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)=4,2$, для стекол $K_2O-P_2O_5-WO_3-Bi_2O_3$ дозволяє припустити низьку симетрію локального оточення іонів Eu^{3+} .
4. При вмісті європій(III) оксиду до 0,5-1 %мол. не було зафіксовано формування кристалічної фази, а при вмісті вище 1 %мол. фіксується утворення склокераміки.

РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ ФОСФАТО-МОЛІБДАТІВ

Зростання інтересу до розробки та оптимізації складу білих світлодіодів пов'язане з можливістю використання їх як екологічної та ефективної альтернативи флуоресцентним лампам та лампам розжарювання. Серед переваг таких світлодіодів можна виділити їх компактний розмір, високу ефективність світіння, швидкий час відгуку та тривалий термін служби [70-71]. Завдяки цим перевагам, лампи на основі білих світлодіодів широко використовуються в автомобільних фарах, прожекторах, вуличних ліхтарях та інших пристроях.

Визначення закономірностей утворення твердих розчинів з люмінесцентними властивостями, критеріїв ізо- та гетеровалентного заміщення катіонів та аніонів в таких каркасах має як фундаментальне так і практичне значення, і є однією із найважливіших задач фізико-неорганічної хімії. Неминучість утворення дефектів та їх вирішальна роль у люмінесцентних властивостях матеріалів створює передумови для контрольованого модифікування певного каркасу з метою функціоналізації його властивостей. Такий підхід дозволяє не тільки вводити до складу кристалічного каркасу контрольовану кількість домішок та/або вакансій, але й повноцінно проводити кероване заміщення певних атомів в межах ґратки [51].

З врахуванням принципів «зеленої» енергетики та вимог енергозбереження, особливого значення набули каркасні оксидні сполуки на основі пари Gd–Eu, які характеризуються високим квантовим виходом люмінесценції, низькою собівартістю, малою токсичністю, а також високою стійкістю до перепадів температур та вологості середовища [72-74]. Підвищений інтерес до співлегуювання парою Eu(III)–Gd(III) пов'язаний з реалізацією ефекту сенсibilізації люмінесценції європію(III) іонами гадолінію. Так, у випадку збудження люмінесценції стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Eu}_2\text{O}_3$ при 275 нм та 393 нм, інтенсивна червона

люмінесценція при 613 нм пояснюється ефективним переносом енергії $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, при цьому вміст активатора не перевищує 2 %мол. Для фосфатно-боратних стеклок $Li_2O-ZnO-SrO-B_2O_3-P_2O_5$ встановлено, що співвідношення Gd/Eu є не тільки чинником впливу на інтенсивність емісії активатора, але й дозволяє контролювати координати кольору отриманих аморфних матеріалів.

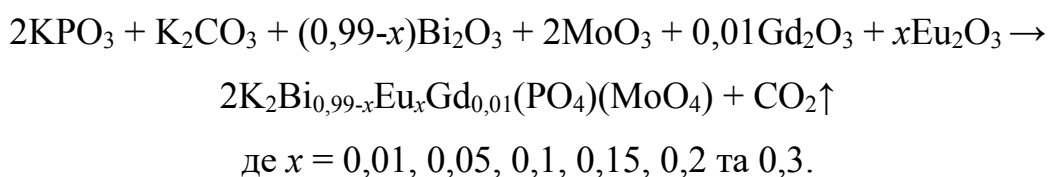
Роль гадолінію(III), як ефективного сенсibilізатора, досліджено для керамік $K_3Gd(PO_4)_2:Eu$, $Ba_6Gd_{1.90}Na_2Eu_{0.10}(PO_4)_6F_2$, $Y_2P_4O_{13}:Gd^{3+},Eu^{3+}$ та $Gd_2MoO_6:Eu^{3+}$ [77-83]. Важливо підкреслити, що концентрації гадолінію у досліджених системах змінювалися у досить широких межах від 0,1 до 10 %мол., а європію(III) до 40 %мол [83].

Таким чином, не дивлячись на досить високі значення інтенсивності люмінесценції, взаємовплив ізовалентних домішок Gd^{3+} та Eu^{3+} потребує більш детального розгляду концентраційних залежностей сенсibilізатора та активатора. Одним із завдань дослідження є одержання серії твердих розчинів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):1\%Gd^{3+}/xEu^{3+}$, ($x=1-30$ %мол), з'ясування впливу активатора на спектри люмінесценції та її збудження, а також на особливості формування центрів випромінювання.

4.1. Особливості одержання твердих розчинів на основі

$K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Gd, Eu$ та їх люмінесцентні властивості

Для одержання порошків люмінофорів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4): 1$ %мол. Gd^{3+}, xEu^{3+} , ($x = 1-30$ %мол.), застосовувався метод твердофазної взаємодії, методика якого полягала в ступінчастому нагріванні ретельно перетертих стехіометричних сумішей вихідних компонентів від температури 500 °C до 650 °C з кроком 50 град. Термічна обробка твердих розчинів тривала 14 год на кожній температурі відпалу. Схема взаємодії відповідає такому рівнянню реакції:



Після кожної стадії термообробки проміжні продукти взаємодії перешихтовували в присутності краплі етилового спирту. Фазовий склад синтезованих зразків досліджували методом рентгенографії порошку та ІЧ спектроскопії.

Каркас $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ є перспективним люмінесцентним матеріалом для легування з можливістю цілеспрямованого впливу на координати кольору отриманого люмінофору. За результатами попередніх досліджень показано, що легуванням іонами європію(III) дозволяє отримати червоні люмінофори з координатами кольору, близькими до стандарту CIE [85]. Легування іонами Sm^{3+} [48,80] також демонструє значні перспективи в налаштуванні координати кольору завдяки концентрації активатора.

В представленому розділі розглянуто можливість впливу вмісту європію(III) як активатора на прояв ефекту переносу збудження від сенсibilізатора гадолінію(III) до активатора європію(III).

Вибір представленої матриці зумовлений декількома причинами. По-перше, каркас $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ представляє унікальний шаруватий тип структури, де додекаедри BiO_8 з'язуються у ланцюги шляхом утворення спільних ребер та вершин, а утворені одновимірні ланцюги формують мереживну сітку фосфатними тетраедрами [48]. Над та під кожним шаром розташовані молібдатні тетраедри, які відповідають за формування гофрованих шарів, між якими розташовані катіони калію у структурі. Таким чином, каркас з кристалографічної точки зору оптимально відповідає ізовалентній схемі заміщення бісмуту(III) на європій/гадоліній(III) в широкому діапазоні концентрацій з мінімальними деформаціями відповідного оксигенового поліедра.

В умовах твердофазного спікання реалізоване заміщення європієм(III) у каркасі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):0,01Gd$ в межах $x=0,01-0,30$. При цьому, за даними ІЧ спектроскопії підтверджено утворення ізольованих ортофосфатних та молібдатних груп (рис.4.1 (a)). В області $500-650\text{ см}^{-1}$ наявні три смуги приблизно при 520 см^{-1} , 557 см^{-1} та 592 см^{-1} , що відповідають за деформаційні

коливання ортофосфатної групи, при цьому їх положення та інтенсивність співпадають з відповідними значеннями для каркасу $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ [48]. Смуга в області $736-750\text{ cm}^{-1}$ характерна для симетричного валентного коливання зв'язку (Mo–O). Набір чотирьох ліній в області $790-900\text{ cm}^{-1}$ свідчить про суперпозицію валентних симетричних коливань тетраєдрів MoO_4^{2-} та PO_4^{3-} . Варто підкреслити, що при збільшенні концентрації європію(III) до 30 %мол. відбувається зсув лише однієї смуги в спектрі (рис 4.1 (а), штрихова лінія) від 1052 cm^{-1} до 1067 cm^{-1} , що відповідає валентному асиметричному коливанню PO_4^{3-} . Така особливість пов'язана з тим, що поміж двох тетраєдрів, що є у структурі – MoO_4^{2-} та PO_4^{3-} – тільки ортофосфатний має прямий зв'язок з заміщеним додекаедром $(Bi/Eu)O_8$. Таким чином, смуга при 1052 cm^{-1} є чутливою до ізовалентного заміщення в катіонній підґратці.

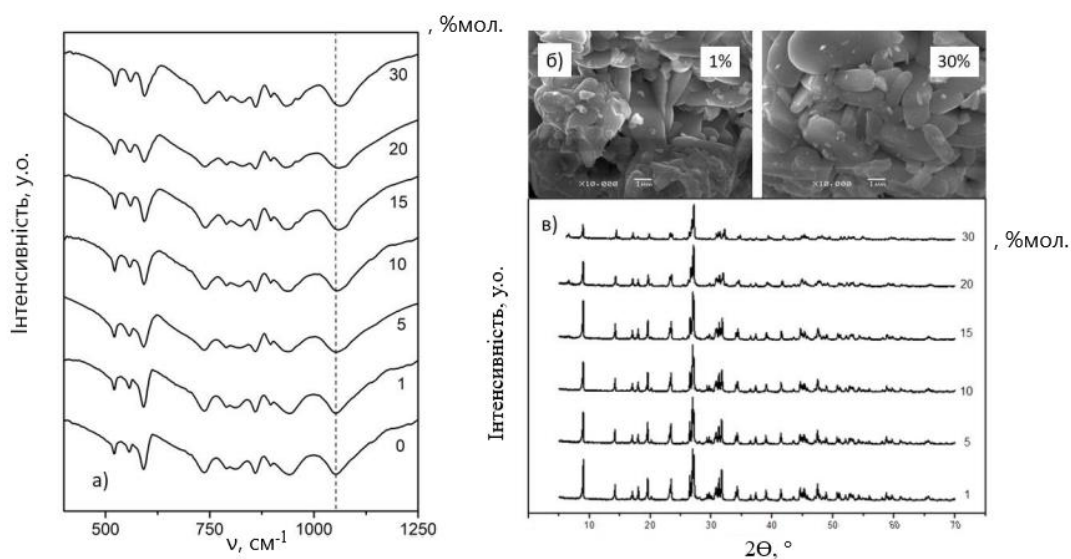


Рис. 4.1. ІЧ спектри твердих розчинів $K_2Bi_{1-x}Eu_xGd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$, де $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20$ або 30 \%мол. (а); СЕМ зображення поверхні зразків вмістом європію 1 \%мол. та 30 \%мол. (б); дифрактограми твердих розчинів при температурі відпалу 650°C (в)

Отримані при $650\text{ }^\circ\text{C}$ зразки мають розвинену поверхню, а кристаліти мають видовжену призматичну форму з середніми розмірами $5\times 1\times 1\text{ мкм}$ (рис 4.1. (б)). Подібна морфологія зразків характерна для $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ при

температурі спікання 600-650 °С [14]. Подальше підвищення температури спікання є недоречним у зв'язку з частковим плавленням порошків фосфато-молібдатів наведеного складу [13,14].

Рентгенографія порошку (рис.4.1. (в)) підтверджує формування твердих розчинів, які є ізоструктурними до $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, та кристалізуються в орторомбічній сингонії, просторовій групі $Ibca$ [13].

Тверді розчини $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$ демонструють яскраву червону люмінесценцію при збудженні в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра. На основі аналізу спектрів збудження (рис. 4.2 (а)) можна виділити кілька шляхів збудження цієї фотолюмінесценції.

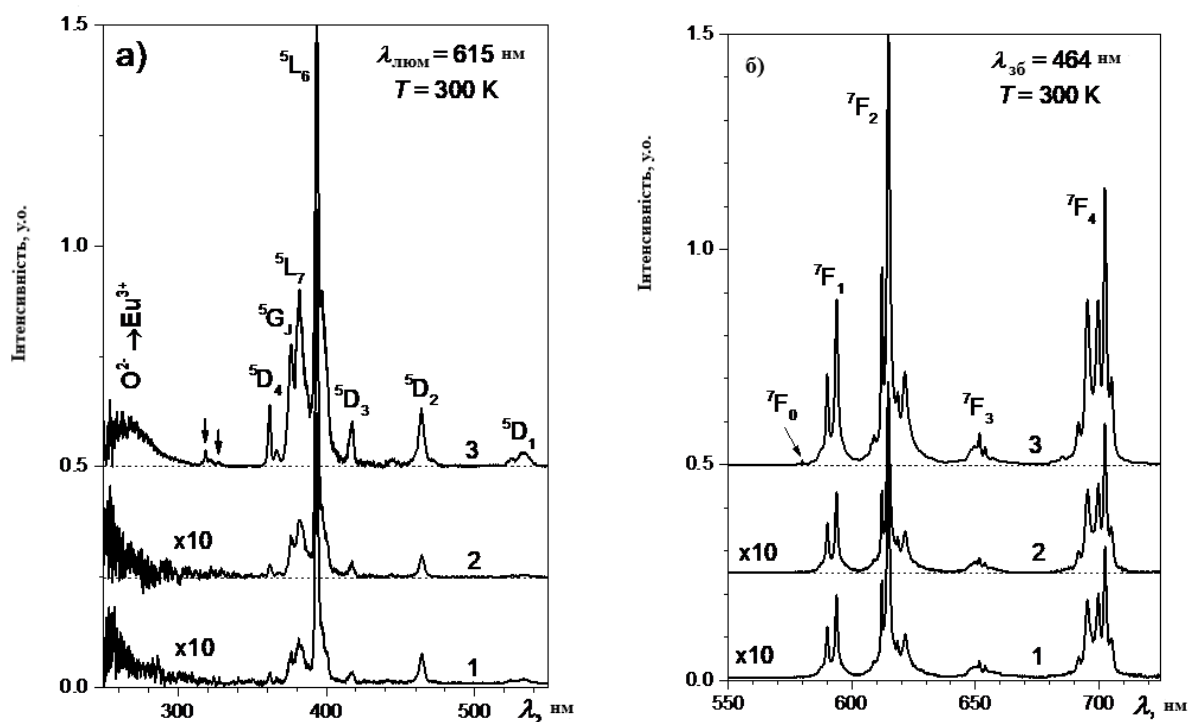


Рис. 4.2. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) зразків $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$; $x=0,01$ (1,2) та $0,30$ (3), $y=0$ (1) та $0,01$ (2, 3). Рівень нульового сигналу для спектрів 2 і 3 наведено штриховими лініями

По-перше, як для низьких ($x=0,01$) так і для високих ($x=0,30$) концентрацій іонів Eu^{3+} найбільш ефективним є пряме збудження через поглинальні електронні переходи з основного 7F_0 рівня на збуджені рівні цих іонів. При збільшенні вмісту європію(III) має місце збільшення інтенсивності

смуги в області 250-300 нм, яка пов'язана з перенесенням заряду від O^{2-} до Eu^{3+} . В області 315-335 нм є сукупність смуг (стрілки на рис. 4.2 (а)), які, ймовірно, пов'язані з суперпозицією поглинальних переходів в іонах Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_J$) та іонах Gd^{3+} (${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2,5/2}$). При усіх довжинах хвиль збудження, спостерігається виключно фотолюмінесценція іонів європію(III), яка пов'язана з переходами з рівня 5D_0 на рівні 7F_J (рис. 4.2 (б)). Відсутність проявів люмінесценції Gd^{3+} пов'язана з тим, що відповідні смуги лежать в УФ ділянці спектру. Щодо власної фотолюмінесценції матриці $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, то вона є дуже слабкою в порівнянні з люмінесценцією РЗЕ іонів, навіть за низьких температур [88]. Слабка смуга при 580 нм, яка відповідає забороненому переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ спостерігалась при концентрації європію 10 мол.% та вище. Наявність цієї смуги підтверджує кристалографічні дані щодо відсутності інверсійної симетрії для позиції Eu^{3+} в матриці $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. В таблиці 4.1 наведено ступінь асиметричності, $R = I({}^7F_2)/I({}^7F_1)$, який пораховано на основі інтегральних інтенсивностей спектрів ФЛ на ділянках 580-600 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) та 600-640 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Його досить велике значення ($R > 1$) також вказує на низьку точкову симетрію позиції іонів Eu^{3+} . Загалом, спектри фотолюмінесценції для різних концентрацій $Eu(III)$ в матриці $K_2Bi_{0,99}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ відрізняються переважно за інтенсивністю. Щодо прояву ролі гадолінію в системі $K_2Bi_{0,99-x}Gd_{0,01}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$, який, як уже зазначалось вище, може сенсифікувати люмінесценцію іонів в різних матрицях, можна відмітити: а) дуже слабке зміщення координат кольору випромінювання в сторону стандарту NTSC для червоного кольору ($X=0,66$; $Y=0,33$) та б) зміну залежності пікової інтенсивності червоної фотолюмінесценції (I_{615}) при збільшенні вмісту європію. Згідно з літературними даними [11], при збільшенні вмісту Eu^{3+} в системі $K_2Bi_{0,99-x}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$ від $x = 0,1$ до $x = 0,3$ інтенсивність I_{615} ($\lambda_{36}=394$ нм) зростала приблизно на 10%, в той час як в наших дослідженнях спостерігається майже трикратне збільшення

інтенсивності при тих же змінах концентрацій Eu^{3+} . Можна стверджувати, що в матриці $\text{K}_2\text{Bi}_{0,99}\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ концентраційне гасіння фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} проявляється слабше ніж в матриці $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$.

Таблиця 4.1. Пікові інтенсивності фотолюмінесценції смуги на 615 нм (I_{615}), ступінь асиметричності (R) та координати кольору (X , Y) зразків $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu,Gd}$.

Вміст активатора, мол.%		I_{615} , у.о.		R , у.о.	Координати кольору CIE1931	
Eu	Gd	$\lambda_{36} = 394$ нм	464 нм	464 нм	464 нм	
					X	Y
1	0	3,5	0,7	2,9	0,649	0,350
1	1	5,1	0,7	2,8	0,651	0,349
5	1	13,7	2,0	3,1	0,653	0,347
10	1	33,6	4,5	2,9	0,652	0,348
15	1	56,6	7,2	3,1	0,653	0,347
20	1	68,2	10,1	3,0	0,652	0,347
25	1	74,9	13,4	3,2	0,654	0,346
30	1	100,0	12,9	3,1	0,653	0,347

Таким чином, зразки серії $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, де $x=0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ або $0,3$ синтезовано методом твердофазної взаємодії при відносно низьких температурах відпалу: $500-650$ °С. З'ясовано, що кристалізація сполук серії відбувається в структурі матриці $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ незалежно від вмісту активатора європію(III). При кімнатній температурі всі досліджувані зразки характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана з випромінювальними ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ переходами в іонах Eu^{3+} . Особливості спектрів люмінесценції та її збудження вказують на сенсibiliзуючу роль співактиватора гадолінію(III). Відсутність концентраційного загасання та

колірні характеристики зразків вказують на перспективи застосування сполуки $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu,Gd$ як червоного люмінофора.

4.2. Тверді розчини на основі $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Gd,Eu$ та їх люмінесцентні властивості

На основі отриманого шаруватого каркасу у розділі 4.1 було показано два важелі впливу на люмінесцентні властивості:

- а) концентрація активатора, що є закономірним;
- б) вміст гадолінію(III) як сенсibilізатора.

Важливо також розглянути структурний аспект, а саме чи впливає відстань між шарами на гасіння люмінесценції і квантовий вихід люмінесценції.

На основі згаданого вище каркасу, було одержано ряд твердих розчинів $K_{2-x}Cs_xGd(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$, де $x=0-2,0$.

Показано, що в ІЧ спектрах (рисунок 4.3 (а)) отриманих сполук наявні смуги як фосфатних, так і молібдатних тетраедрів. Так, в області валентних коливань фосфатних тетраедрів присутні дві смуги (при 940 см^{-1} та 1050 см^{-1}). Набір чотирьох ліній в області $790-900\text{ см}^{-1}$ свідчить про суперпозицію валентних симетричних коливань тетраедрів MoO_4^{2-} та PO_4^{3-} . При цьому, їх положення та інтенсивність співпадають з відповідними значеннями для каркасу $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ [48]. В області $516-620\text{ см}^{-1}$ є три смуги, які очікувані для деформаційних коливань PO_4^{3-} тетраедру.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.3 (б)) підтверджено формування твердих розчинів без зміни структурного типу, тобто надалі такі заміщені фази можуть стати компонентами більш складних композитів.

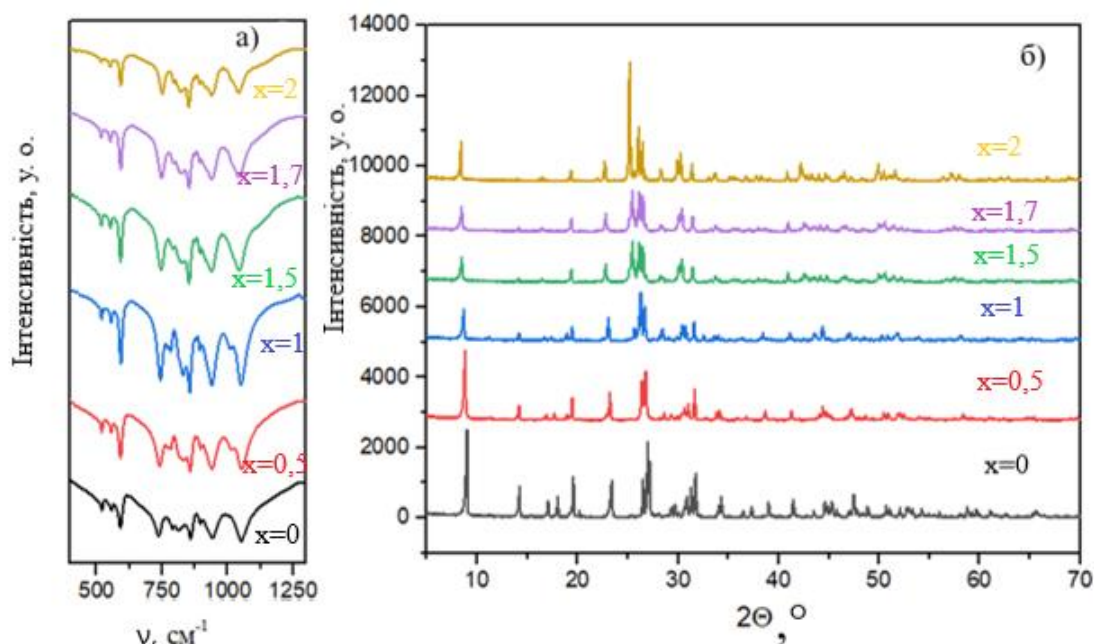


Рис. 4.3. ІЧ спектри (а) та рентгенограми порошку (б)



При заміщенні в катіонній позиції калію на цезій очікується контрольована зміна відстані між шарами $[\text{Gd}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)]^{2-}$, що є одним із важелів впливу на оптичні властивості відповідних матеріалів та композитів на їх основі.

У спектрах збудження люмінесценції при довжині хвилі 613 нм (рис 4.4) можна бачити інтенсивну широку смугу та декілька вузьких піків. Широка смуга, що охоплює область близько 220-275 нм і має пік при 214 нм, виникає в результаті комбінованих переходів $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ і $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, які зазвичай називають смугою перенесення заряду. Серія інших різких смуг при 360,5 нм, 375 нм, 380,5 нм, 392 нм, 416 нм відповідає наступним електронним переходам європію: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$, ${}^5\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Смуга збудження при 392 нм, яка тісно пов'язана з комерційними світлодіодними чіпами, продемонструвала значно вищу інтенсивність порівняно з іншими смугами збудження. Це вказує на ефективну реакцію синтезованих зразків на ближнє УФ світло.

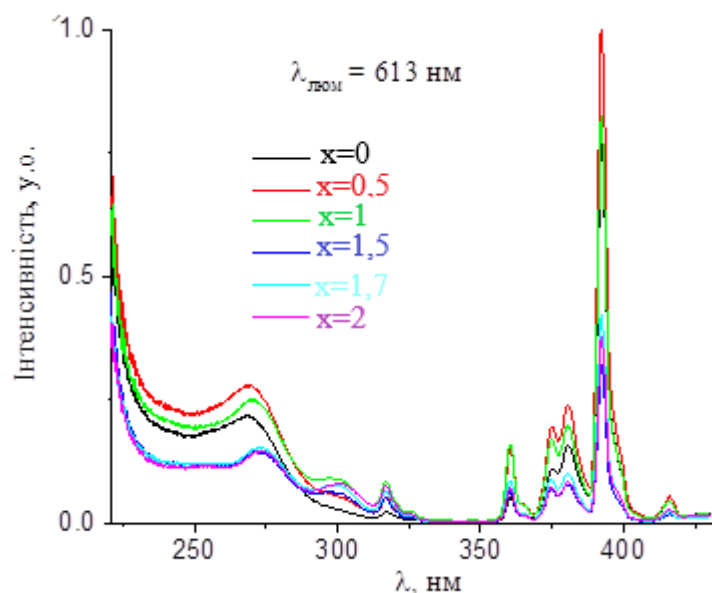


Рис. 4.4. Спектри збудження фотолюмінесценції твердих розчинів $K_{2-x}Cs_xVi_{0,98}Eu_{0,01}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ при реєстрації в області випромінювального переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ іонів Eu^{3+}

Спектри фотолюмінесценції отриманих твердих розчинів при збудженні довжиною хвилі 391 нм, наведено на рис. 4.5. Так само, як і у попередній серії твердих розчинів, спостерігається домінування емісії в оранжево-червоній області. Найінтенсивніше червоне світіння для всіх зразків спостерігалось близько 614 нм, що відноситься до переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ іонів Eu^{3+} . Наряду з цим випромінюванням спостерігалися слабкіші піки випромінювання близько 593 нм, 650 нм та 700 нм, які пов'язані з переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. Як правило, помаранчеве (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) і червоне (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) випромінювання є характерним для іонів Eu^{3+} . Перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ є гіперчутливим переходом та зазнає значних змін під впливом кристалічного поля, що оточує іони Eu^{3+} . Як правило, перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ демонструє більшу інтенсивність випромінювання, коли іони Eu^{3+} займають низькосиметричні позиції, в той час як перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ домінує в спектрі випромінювання в тому випадку, коли іони Eu^{3+} знаходяться в місцях з центрами інверсії. Як видно із рис. 4.5, інтенсивність випромінювання переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ значно перевищує інтенсивність випромінювання переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, що вказує на зайнятість

іонами Eu^{3+} місць низької симетрії без центрів інверсії в межах матриці $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}_{0,98}\text{Gd}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$.

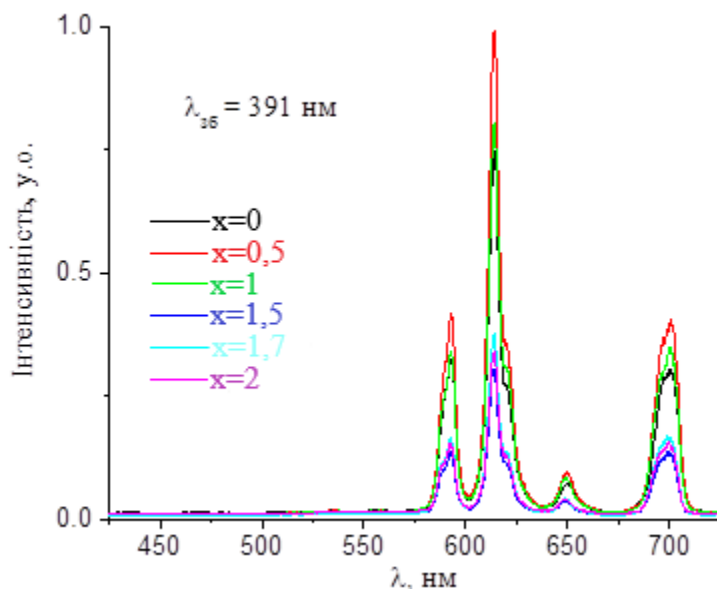


Рис. 4.5. Спектри фотолюмінесценції твердих розчинів $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu},\text{Gd}$, $x=0-2$ при прямому збудженні іонів Eu^{3+} через поглинальний перехід ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$

Для схематичного відображення механізму люмінесценції у люмінофорах $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}_{0,98}\text{Gd}_{0,01}\text{Eu}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ на рис. 4.6 наведена спрощена діаграма енергетичних рівнів іонів Eu^{3+} та ймовірні люмінесцентні процеси. Таким чином, іони Eu^{3+} збуджувалися зі свого основного стану ${}^7\text{F}_0$ до збудженого рівня ${}^5\text{L}_6$ при збудженні довжиною хвилі 391 нм. Далі безвипромінювальні переходи призвели до заселення рівня ${}^5\text{D}_0$ та завершившись генерацією характерного світіння через ефективні випромінювальні переходи.

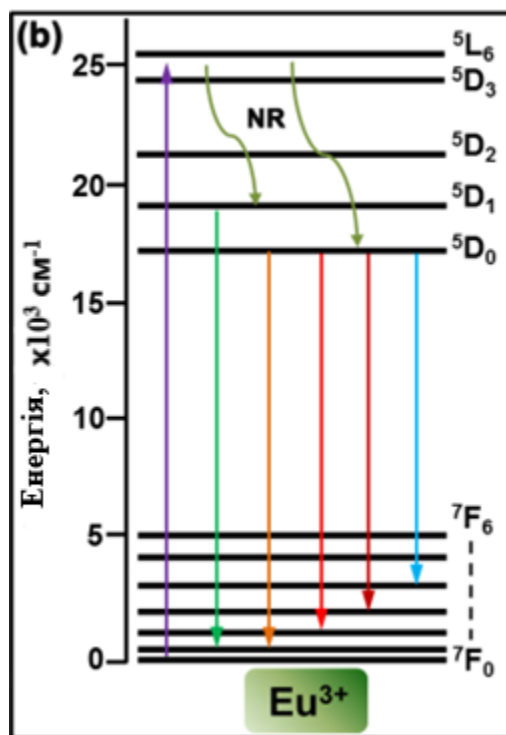


Рис. 4.6. Енергетичні переходи для іону Eu^{3+}

Для отриманих твердих розчинів було визначено абсолютні значення квантових виходів люмінесценції (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2. Спектральні характеристики твердих розчинів



Матриця, що містить 1 %мол. Eu, 1 %мол. Gd	АКВ, %	ВКВ, %	Положення смуг люмінесценції, нм			
			${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
$\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	3	27,5	592,8	614,1	650	700,9
$\text{K}_{1,5}\text{Cs}_{0,5}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	4	36,5	592,6	614,3	649,9	700,4
$\text{KCsBi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	3	29,8	592,6	614	649,2	700,3
$\text{K}_{0,5}\text{Cs}_{1,5}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	1	10,9	592,5	614	648,9	699
$\text{K}_{0,3}\text{Cs}_{1,7}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	1	13,6	592,7	614,3	648,6	699,1
$\text{Cs}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	1	11,9	592,3	613,9	649,1	699,9

4.3. Висновки до розділу 4

1. Показано, що тверді розчини $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана з випромінювальними ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ переходами в іонах Eu^{3+} .
2. Особливості спектрів люмінесценції та її збудження для $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, де $x = 0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$ або $0,3$, вказують на сенсibiliзуючу роль співактиватора гадолінію(III). Відсутність концентраційного загасання та колірні характеристики зразків вказують на перспективи застосування сполуки $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu},\text{Gd}$ як червоного люмінофора.
3. Для твердих розчинів $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu},\text{Gd}$, $x = 0, 0,5, 1, 1,5, 1,7, 2$, показано, що найвище значення абсолютного квантового виходу становить 4% для $x=0,5$. На прикладі цієї серії показано, що розрахунок відносних квантових виходів для серії твердих розчинів на основі спектрів збудження приводить до завищених результатів, але демонструє в цілому правильну тенденцію зміни квантових виходів.

РОЗДІЛ 5. СИНТЕЗ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТА СКЛОКЕРАМІК НА ОСНОВІ $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$, $M^{III}=Gd, Eu$, $M^{VI}=Mo, W$

Найпростішою склокерамікою можна вважати композиційну систему, яка містить дві фази: аморфну та кристалічну. Власне термін «склокераміка» спочатку застосовувався до систем, в яких не менше 50% об'єму становила кристалічна складова, але досить швидко його почали використовувати і для позначення двох- та багатофазних систем з різним співвідношенням фаз. На сьогодні розроблено багато способів одержання склокерамік, серед яких найбільшого використання набули методи кристалізації скла, співсадження, золь-гель та метод відпалу розплаву.

Склокераміки мають ряд корисних фізико-хімічних властивостей, серед яких збільшення твердості, розширення температурного діапазону використання скляної матриці, тощо. Стосовно оптичних властивостей склокерамік, то спочатку вони привертали мало уваги дослідників, адже такі системи, як правило, характеризуються суттєвим розсіянням світла на границі поділу фаз. Саме розсіяння світла різними середовищами може бути корисним, якщо мова йде про дифузні відбивачі, але в цілому це явище є шкідливим при інших оптико-електронних застосуваннях матеріалів. Тим не менш, використання кристалічних компонент, легованих люмінесцентними іонами, дозволило розглядати прозорі склокераміки як оптичні матеріали для оптоелектроніки, зокрема як активні лазерні середовища. Такі матеріали мають переваги скла (густина, міцність, теплопровідність, термостійкість, тощо) і, при цьому, виявляють люмінесцентні властивості, які є характерними для активаторних іонів в кристалах (вузькі та інтенсивні смуги випромінювання).

Перше, що варто розглянути при вивченні ролі інтерфейсів в формуванні фізико-хімічних властивостей склокерамік, це власне процес утворення інтерфейсів. У випадку кристалізації з розплаву можна говорити, що

склокераміка утворюється внаслідок «зародження» (нуклеації) та подальшого росту кристала в розплаві [89]. При цьому нуклеація є надзвичайно чутливою до поверхневих енергій на межі поділу фаз розплаву. Швидкість утворення кристалітів можна описати рівнянням 5.1:

$$I_0 \propto \frac{A}{\eta} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}, \quad (5.1)$$

тут I_0 - швидкість нуклеації, A – коефіцієнт, який слабо залежить від температури, η - в'язкість, ΔG^* - енергія термодинамічного бар'єру для формування кристалітів критичного розміру. Величина ΔG^* є функцією вільної енергії інтерфейсу, σ , за законом:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G^2}, \quad (5.2)$$

де ΔG – термодинамічна рушійна сила (різниця хімічних потенціалів вихідних реагентів та кінцевих продуктів). Іншими словами швидкість кристалоутворення дуже сильно залежить від поверхневої енергії інтерфейсів (за законом $\exp(-\sigma^3)$).

Після зародження кристаліту відбувається його ріст, який, знову ж таки, сильно визначається поверхневою енергією інтерфейсів. Залежно від особливостей цієї енергії може відбуватись ріст ідеальних або дефектних кристалів, утворення агломератів та сферолітів. В лабораторних умовах підбором компонентного складу розплаву, температури, тривалості гомогенізації, швидкості охолодження та подальшої термообробки можна досягти бажаних розмірів кристалів в склокераміках. Теоретичне пояснення процесів формування склокерамічних матеріалів можна провести в рамках термодинаміки кристалоутворення.

Наявність межі поділу двох фаз – кристалічної та аморфної – призводить до виникнення механічних напруг, які, в свою чергу, викликають мікротріщини та зменшують оптичну якість склокераміки. Близьке розташування кількох кристалів в аморфній фазі призводить до утворення пор в склокераміці, що є негативним явищем не лише з погляду оптичних застосувань, але є критичним для так званих ущільнювальних стекол та склокерамік. Механічні напруги частково знімаються термообробкою, а також шляхом контролю розмірів кристалітів при синтезі склокераміки. Для контролю якості поверхні та товщини склокерамік застосовують прямі (скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія) та непрямі (вимірювання проникнення гелію, тощо) методи [89]. При цьому в склокераміках певного складу (наприклад, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), можна практично уникнути мікротріщин та досягти кращого результату щодо щільності, ніж для плавленого кварцу. Зменшення проникності гелію пояснюється тим, що кристалічна складова є «більш щільною» ніж аморфна фаза. Якщо кристалічна складова при дії певних факторів (наприклад, температури) зазнає суттєвих змін кристалічної структури, то можуть виникати додаткові механічні напруги на границі поділу фаз в склокераміці. Ці механічні напруги можуть досягати значень в 1 ГПа або близько 1% від значення модуля Юнга для кристалів типу PbTiO_3 та BaTiO_3 . Це в свою чергу, призводить до змін в діелектричних константах, коефіцієнтах температурного розширення, тощо.

Щодо ролі інтерфейсів в формуванні оптичних характеристик склокерамік, на першому місці стоїть розсіяння світла на оптичних неоднорідностях (в першу чергу, внаслідок різниці між показниками заломлення аморфної та кристалічної компонент). Найбільш простим випадком можна вважати розсіяння Релея, при якому розсіюючі центри є незалежними, а переріз розсіяння можна одержати зі співвідношення 5.3:

$$C = \frac{128}{3} \pi^5 \frac{a^6}{\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2, \quad (5.3)$$

тут a – розмір кристала, λ – довжина хвилі, m – відношення показників заломлення кристала та скла.

Тобто, при малих розмірах (~ 10 нм) кристалічних включень в склокераміці розсіяння видимого світла буде досить незначним [90-91]. Ще одним зі способів зменшення розсіяння є максимальна близькість показників заломлення скла та кристалу ($m \rightarrow 1$). Для кореляції між експериментом та теоретичною моделлю розсіяння варто враховувати також відбивання на границі поділу скло/кристал та поглинання в кристалі.

Ще одним цікавим випадком оптичних ефектів, пов'язаних з границею поділу двох середовищ є аномальне розсіяння, суть якого полягає в наступному. Для характеристики розсіювальної здатності середовища вводиться коефіцієнт, який в певному діапазоні довжин хвиль (λ_{\min} , λ_{\max}) є степеневою функцією від довжини хвилі: $a_\lambda \approx \alpha \lambda^{-p}$ (тут α та p – константи). В склокераміках може спостерігатись аномальне розсіяння, для якого p суттєво більше 4 (як вказано вище, для розсіяння Релея $p=4$, для розсіяння Мі $p < 4$). Для знаходження величини p в склокераміках достатньо побудувати залежність коефіцієнта розсіяння від довжини хвилі в подвійному логарифмічному масштабі. Кут нахилу на прямолінійній ділянці (якщо така буде) і буде давати значення показника p . Варто зауважити, що на експериментальне визначення оптичних характеристик впливатиме і особливість розсіяння. Наприклад, у склокераміках може спостерігатись розсіяння, яке, на відміну від релеєвського, направлене переважно в зворотному напрямку до падаючого світлового пучка. Тобто центри розсіяння в склокераміках не завжди можна розглядати як незалежні. Для пояснення такого розсіяння не завжди достатньо знати фазовий склад, розміри кристалітів та співвідношення між кристалічною та скляною компонентами, але ще потрібно мати уявлення про взаємне

розташування центрів розсіяння, якими є, в першу чергу, оптичні неоднорідності. Тому теоретичне моделювання процесів розсіяння є надзвичайно складною задачею, а оптичні характеристики потрібно вивчати окремо для кожного із зразків склокерамік. Подібні дослідження було проведено для деяких оксидних склокерамік, серед яких алюмосилікатні склокераміки [90-93]. Цинк-вмісні алюміно-силікатні стекла складу $25\text{ZnO}-25\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (%мол.) було леговано сумішшю 5TiO_2 та 5ZrO_2 , які відігравали роль центрів кристалоутворення та $0.0-0.15$ %мол. NiO . Одержання склокерамік відбувалось внаслідок двостадійної термообробки при температурах понад 750°C [94-98]. Згідно даних дифракції рентгенівських променів та електронної мікроскопії, склокераміки мали однаковий фазовий склад. Найбільш мутними були зразки без оксиду нікелю, а найменш мутними – з вмістом NiO близько $0,05$ %мол. При відсутності оксиду нікелю розсіяння в зразках склокерамік було віднесено до розсіяння Релея, з показником $p=4,0\pm 0,2$. Для зразків з вмістом $0,05$ %мол. NiO показник $p=8,8$, тобто має місце аномальне розсіяння. Це аномальне розсіяння пояснено авторами [99] інтерференцією розсіяного світла оптичними неоднорідностями (в даному випадку NiO) в склокераміці.

Розглянемо декілька робіт, в яких має місце вплив процесів на межі поділу фаз на фізичні властивості склокерамік. Склокераміки на основі скла $\text{P}_2\text{O}_5-\text{SrO}-\text{Na}_2\text{O}$ легованого Er^{3+} та оксидів Al_2O_3 , TiO_2 або ZnO було одержано авторами роботи [100] шляхом відпалу розплаву з подальшою термообробкою. Було встановлено, що збільшення часу обробки збільшує відносний вміст кристалічної компоненти, якою є $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$. Цікаво, що зміни в спектрах випромінювання ербію мають місце, лише коли кристалізується скло, яке не містить Al_2O_3 , TiO_2 або ZnO . Автори роблять висновок, що ербій входить до складу $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ лише в випадку, коли реалізується система $\text{Er}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SrO}-\text{Na}_2\text{O}$. Зміна спектральних характеристик пов'язується з перебудовою скла та процесами дифузії на межі аморфної та кристалічної фаз. В роботі [101] була досліджена схожа система $(95-x)(0.50\text{P}_2\text{O}_5-0.40\text{SrO}-0.10$

Na_2O)– $5\text{Yb}_2\text{O}_3$ – $x(1.5\text{Y}_2\text{O}_3$ – $2.5\text{Al}_2\text{O}_3)$, скла та склокераміки, які одержані методом відпалу розплаву з подальшою термообробкою при $400\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 годин. Автори роботи [101] стверджують, що зміна вмісту оксидів алюмінію та ітрію призводить лише до зміни густини склокераміки та ступеню «зв'язків» в аморфній фазі. При цьому жодного впливу на оптичні характеристики іонів Yb^{3+} при зміні компонентного складу склокераміки не було встановлено. Стверджується, що кристалічною компонентою склокераміки є NaYbP_2O_7 , а додавання різної кількості оксидів ітрію, ітербію та алюмінію до фосфатного скла сильно впливають лише на процеси кристалізації в системі.

Малі розміри кристалів в склокераміці є важливими не лише з погляду оптичних властивостей, але й з погляду електропровідності. Зокрема, в роботі [102] наведено дані дослідження скла $37.5\text{Li}_2\text{O}$ – $25\text{V}_2\text{O}_5$ – $37.5\text{P}_2\text{O}_5$ та склокераміки, яка містить зазначене скло та нанокристали $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, розміром 32–56 нм. Склокераміка створювалась шляхом кристалізації скла. Встановлено, що при зменшенні розмірів кристалів має місце збільшення провідності зразків. Цей ефект пояснено зменшенням розсіяння електронів на границі поділу скло/кристал.

Синтез склокерамік на основі ніобіту натрію NaNbO_3 та скла Na_2O – Nb_2O_5 – P_2O_5 дозволило одержати перспективний матеріал для пристроїв зберігання енергії (суперконденсатори) [103]. При цьому, збільшення вмісту скла до 5% і наявність інтерфейсів між кристалічною та аморфною складовою призводить до зменшення поруватості та дефектності керамік, та до зменшення розмірів кристалічної компоненти. Це, в свою чергу, позитивно впливає на мікроструктуру, а також на діелектричні та температурні характеристики склокераміки.

Якщо узагальнити наявні літературні дані про ролі інтерфейсів в склокераміках, то можна відзначити, що це важливе питання практично не обговорюється, а зроблені висновки варто розглядати як припущення. Наразі не можна запропонувати модель фізичних процесів на границі аморфної та

кристалічної фаз, яка б добре працювала хоча б в межах склокерамік однакового елементного складу. Тому пояснення різних процесів переносу (дифузія, передача енергії збудження, тощо) повинно здійснюватись, беручи до уваги хімічний склад, морфологію, діелектричні та оптичні характеристики конкретних склокерамік.

5.1. Кристалоутворення оксидних сполук гадолінію(III), одержані з молібдатно-фосфатних розплавів

Встановлення закономірностей синтезу оксидних сполук в умовах кристалізації з розчинів у розплаві, або за допомогою твердофазної взаємодії, дозволяє не тільки оптимізувати умови одержання функціональних матеріалів, але й керовано модифікувати їх властивості.

Серед найбільш ефективних підходів до покращення люмінесцентних властивостей змішаноаніонних сполук є контрольоване заміщення на рідкісноземельні іони, яке реалізується як твердофазною так і розчин-розплавною взаємодією оксидних компонентів. Для успішного легування таких складнооксидних сполук люмінесцентними домішками із розплавів необхідно визначити області їх кристалізації у чистому вигляді та оптимізувати температурний інтервал їх формування.

Метою цього дослідження є встановлення полей кристалізації змішаноаніонної сполуки $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ із розплавів системи K–Gd–Mo–P–O, визначення кристалохімічних передумов формування таких сполук та поля кристалізації суміжних сполук, які можуть співкристалізовуватися з основною фазою.

Суміш карбонату та фосфату калію, оксиду молібдену(VI), що відповідає певній точці вихідної шихти $K_2O-P_2O_5-MoO_3$, засипали в платиновий тигель та ступінчасто нагрівали до 1100 °C. При досягненні цієї температури, в розплав вносили розраховану кількість Gd_2O_3 при ретельному перемішуванні платиновою мішалкою. Оскільки його розчинення є кінетично ускладненим, та є лімітуючою стадією гомогенізації остаточного розплаву,

його витримували 2-5 год при 1100 °С. Отриманий розчин-розплав охолоджували до 680-550 °С зі швидкістю 80-100 °С/год. На останній стадії залишки розплаву декантували на мідний лист, а отримані кристалічні продукти відмивали від залишків плаву у гарячій воді або у розчині розбавленої хлоридної кислоти.

Закономірності кристалізації для бінарних розрізів метафосфат-димолібдат та димолібдат-дифосфат, що містили 5 %мол. Gd_2O_3 , досліджено в інтервалі температур охолодження 550-1100 °С.

У результаті дослідження встановлено формування таких сполук: ортофосфат гадолінію, $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$, подвійний фосфат і подвійний молібдат гадолінію (рис. 5.1). Гадоліній ортофосфат кристалізується як призматичні видовжені голочки з розміром до 0,1 мм при вмісті KPO_3 у розплаві 20–35 %мол. $KGd(MoO_4)_2$ формується як жовтуваті лусочки з ефектами двійникування при вмісті молібдатної компоненти 24–76 %мол., найкращої якості кристали одержані для молібдатного розрізу. $K_2Gd(MoO_4)(PO_4)$ кристалізується у вигляді пластинчастих кристалів. $K_3Gd(PO_4)_2$ кристалізується як порошок невизначеної форми. Відповідні розплави мають високу гігроскопічність. Фази, що утворилися, відповідають загальній послідовності формування фосфатів при зростанні вмісту молібдату (рис.5.1).

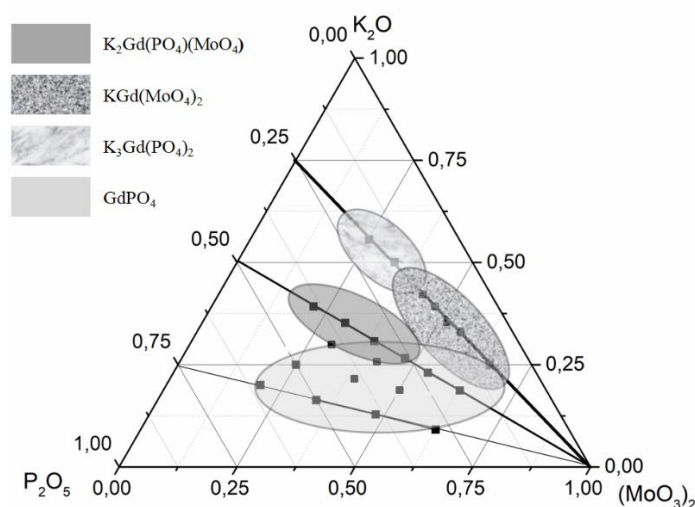


Рис. 5.1. Сполуки, що кристалізуються у системі K–Gd–Mo–P–O.

5.2. Синтез та люмінесценція $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$)

Кристали $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ одержували високотемпературним синтезом із розплаву. Суміш речовин K_2WO_4 , KH_2PO_4 , та Eu_2O_3 для $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$; KH_2PO_4 , K_2CO_3 , MoO_3 , Gd_2O_3 для $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ перетирали у агатовій ступці до гомогенності, поміщали у платиновий тигель та нагрівали у печі до температури 1100 °С. За такої температури суміші витримували до повної гомогенізації протягом 2 годин періодично перемішуючи. Надалі розплави охолоджували до температури 750 °С зі швидкістю 80 °С/год. Після цього, розплави виливались на мідний лист, а кристалічний продукт залишився в печі для повільного охолодження до кімнатної температури. Безбарвні пластинчасті кристали відмивались гарячою деіонізованою водою. Перетерті кристали досліджували методом ІЧ спектроскопії. Характеристичні ІЧ коливання представлені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Значення ІЧ коливань для $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$

Зразок	ν_{assym} (PO_4^{3-})	ν_{sym} (PO_4^{3-})	ν_{sym} ($M^{VI}O_4$)	$\delta(P=O)$
$K_2Eu(PO_4)(WO_4)$	1102	962	854	618
	1080		790	570
				530
$K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$	1102	968	860	622
	1080		790	574
				530

Інтенсивна смуга в області 1102 cm^{-1} , яка розщеплюється на дві компоненти, відноситься до асиметричного валентного коливання тетраедричної фосфатної групи (рис. 5.2). Смуга в районі 962-968 cm^{-1} відноситься до симетричного коливання PO_4 в присутності тетраєдрів WO_4 та MoO_4 , причому для $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ в ІЧ спектрі можна спостерігати «плече» в районі 1000 cm^{-1} . Смуги в районі 854 cm^{-1} для $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та 860 cm^{-1} для

$K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$, а також смуга при 790 см^{-1} для обох зразків, відносяться до валентних коливань $M^{VI}-O$ у тетраедрі $M^{VI}O_4$. В області $622-530\text{ см}^{-1}$ наявні три смуги, які є очікуваними для деформаційних коливань PO_4 тетраедру: 618 см^{-1} , 570 см^{-1} , 530 см^{-1} для $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та 622 см^{-1} , 574 см^{-1} , 530 см^{-1} для $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$. Характеристичні смуги, що спостерігаються для обох сполук, збігаються з іншими ізоструктурними сполуками, відомими у літературі [45-48].

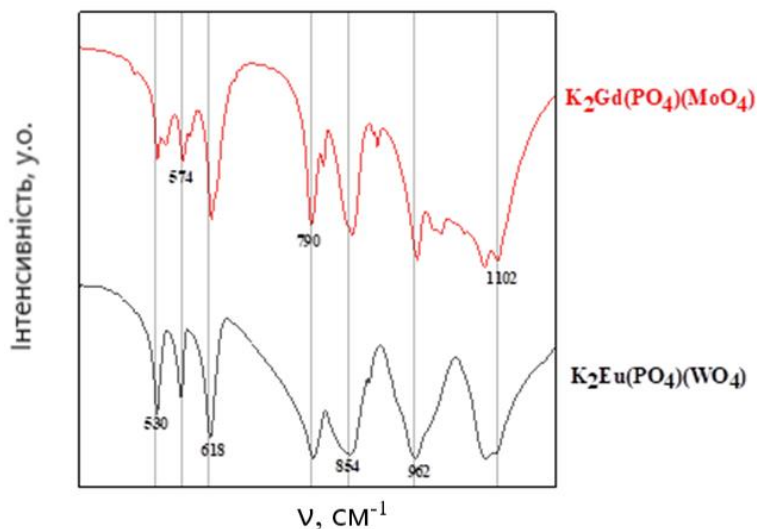


Рис. 5.2. ІЧ спектри сполук $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$ в області $400-1200\text{ см}^{-1}$

Спектри фотолюмінесценції $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ наведено на рис. 5.3. Порівнюючи спектри для полікристалічного зразка та для кристалітів із аморфної фази, можна бачити суттєву різницю, яка полягає не лише в розділенні ліній в межах одного переходу для зразків $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, але й в значному зростанні інтенсивності смуг переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ в іонах європію. Таким чином, в зразках склокерамік частина іонів європію залишається в скляній компоненті.

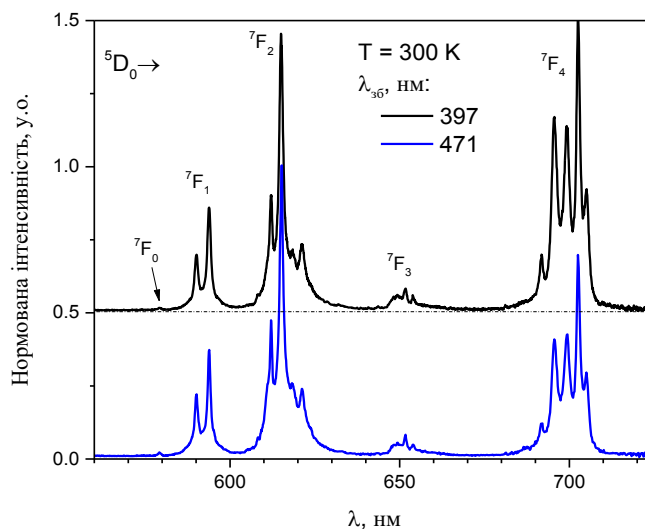


Рис. 5.3. Спектри люмінесценції полікристалічних зразків $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ одержані при $T=300$ К.

Розглянемо спектри збудження люмінесценції $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, адже вони дають інформацію де ефективно відбувається збудження іонів європію саме в кристалічній компоненті (рис. 5.4). В спектрі збудження червоної люмінесценції фосфато-вольфрамату можна виділити наступні діапазони: 1) смуга з максимумом в околі 250 нм, яка відповідає процесам з переносом заряду від атомів кисню до європію; 2) слабка смуга в області 270-350 нм, яка пов'язана з поглинанням вольфраматними групами з подальшою передачею енергії збудження до іонів Eu^{3+} ; 3) смуги в діапазоні 350-550 нм, які пов'язані з електронними f-f переходами в іонах Eu^{3+} .

З погляду інтенсивності смуг в спектрі, на рис. 5.4 найбільш ефективним є збудження іонів Eu^{3+} в $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ при 397 нм, а використане вище збудження на 475 нм припадає на край смуги переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.

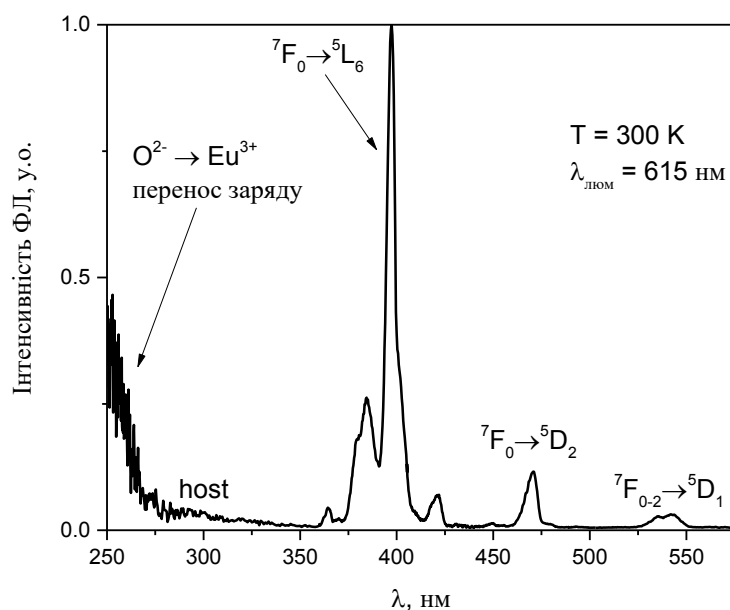


Рис. 5.4. Спектри збудження ФЛ зразка $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$

5.3. Кристалічна архітектура шаруватих фосфато-молібдатів (вольфраматів) $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$)

Змішаноаніонні шаруваті фосфато-молібдати (вольфрамати) загальної формули $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=La-Lu, Y$; $M^{VI}=Mo, W$) розглядаються як одні з найбільш перспективних люмінесцентних матриць з квантовими виходами емісії, близькими до 100%. Перший представник цієї групи сполук, $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$ [47], отриманий в 1987 році методом кристалізації з розплаву $Na_2MoO_4-P_2O_5-Y_2O_3$, був ідентифікований в моноклінній сингонії, просторовій групі $C2/c$. В цьому ж році структура була уточнена як така, що належить до орторомбічної сингонії, просторової групи $Ibca$ [47]. Інтерес до цього класу сполук почав набирати обороти після публікації структури $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ [48], де вперше було передбачено високу інтенсивність емісії активованих катіонами рідкісноземельних елементів твердих розчинів.

Для створення нового класу люмінофорів, нами були досліджені такі представники сімейства $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$) та охарактеризовані рентгеноструктурним аналізом монокристалів. Особливості проведеного експерименту наведено в таблиці 5.2.

До складу елементарної комірки кристалічного каркасу входить один катіон рідкісноземельного елемента у спеціальній позиції $8e$, один атом фосфору в спеціальній позиції $8e$, один атом молібдену або вольфраму в спеціальній позиції $8d$, один тип атомів калію та чотири типи атомів кисню в загальних позиціях $18f$.

Оточені атомами кисню, координаційні поліедри розташовуються шарами перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[100]$, так, що кожен шар з фосфатних тетраедрів розділений двома шарами молібдатних або вольфраматних груп. Атоми калію та катіонів рідкісноземельних елементів мають восьмикоординаційне оксигенове оточення.

Кожен катіон M^{III} у структурі оточений двома молібдатними тетраедрами і чотирма фосфатними; два з них координовані бідентно (рис. 5.5). Відстані $Gd-O$ лежать в межах $2,678(7)-3,180(1)$, а у випадку $Eu-O$ довжини зв'язків складають $2,659(6)-3,198(7)$ Å. Серед довжин зв'язків $Gd-O$ найдовшими є ті, які відповідають бідентатно-координованим фосфатним групам і становлять $2,427(4)$ Å та $2,453(3)$ Å, відповідно. Ланцюги, побудовані з багатогранників $M^{III}O_8$, з'єднані між собою фосфатними фрагментами в шари $[M^{III}PO_4]$ уздовж площини ac . Найближча відстань між $M^{III} \dots M^{III}$ у зигзагоподібному ланцюжку становить $3,9332(2)$ Å (Gd) та $4,1112(1)$ Å (Eu). Ажурні сітки $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$ утворюються шляхом поєднання шарів $[M^{III}PO_4]$ і тетраедрів MoO_4/WO_4 над і під цими шарами (рис. 5.6 (б), (в)).

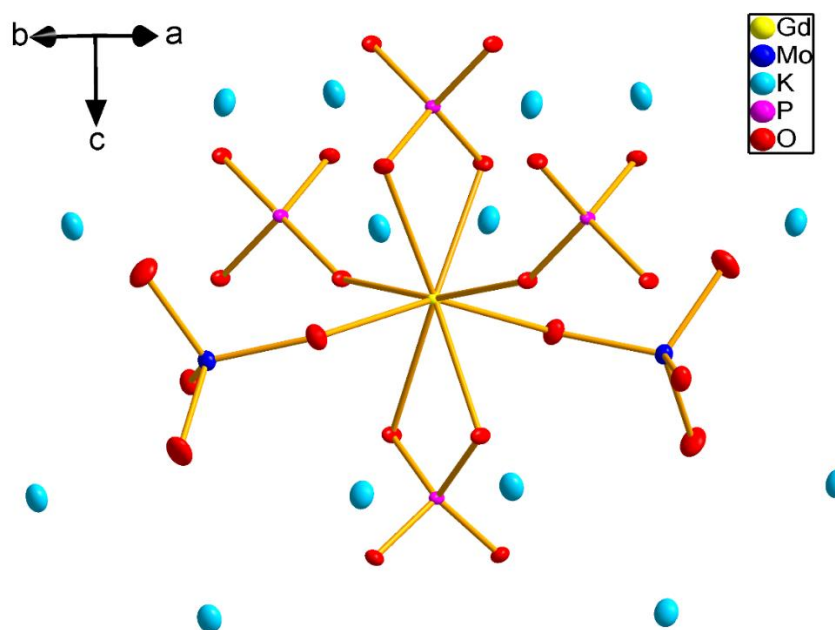


Рис. 5.5. Найближче координаційне оточення катіонів гадолінію в структурі $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$. Еліпсоїди відповідних атомів зображено на рівні ймовірності 50%.

Таблиця 5.2. Кристалографічні дані $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$), отримані методом рентгеноструктурного аналізу монокристалів

Формула	GdK ₂ MoO ₈ P	EuK ₂ O ₈ PW
Молярна маса	490.36	572.98
Температура	200.00(10)	293(2)
Сингонія	orthorhombic	orthorhombic
Просторова група	Ibca	Ibca
a/Å	6.9527(2)	6.9856(4)
b/Å	19.7112(6)	12.2954(5)
c/Å	12.2466(3)	19.7434(9)
α/°	90	90
β/°	90	90
γ/°	90	90
Об'єм/Å ³	1678.35(8)	1695.79(15)
Z	8	8
ρ _{calc} /cm ³	3.881	4.489
μ/mm ⁻¹	10.520	22.064
F(000)	1784.0	2032.0
Розмір кристалу/mm ³	0.101 × 0.076 × 0.017	0.25 × 0.25 × 0.02

Випромінювання	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
Діапазон 2Θ / $^\circ$	6.654 to 60.356	4.126 to 58.916
Індекси Міллера	$-8 \leq h \leq 8, -26 \leq k \leq 26, -16 \leq l \leq 16$	$-8 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 24$
Кількість рефлексів	6547	5948
Незалежних рефлексів	1079 [$R_{\text{int}} = 0.0260, R_{\text{sigma}} = 0.0194$]	1049 [$R_{\text{int}} = 0.0528, R_{\text{sigma}} = 0.0374$]
Goodness-of-fit on F^2	1.132	1.084
Остаточний $R_{\text{інд}} [I \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0170, wR_2 = 0.0443$	$R_1 = 0.0326, wR_2 = 0.0799$
R_{all}	$R_1 = 0.0191, wR_2 = 0.0452$	$R_1 = 0.0413, wR_2 = 0.0870$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.53/-0.64	2.90/-1.77

Важливо підкреслити, що атоми фосфору та молібдену (вольфраму) в структурі знаходяться в тетрадричному оточенні, при цьому в структурі відсутні спільні атоми кисню. Тобто, відповідні тетрадри в структурі повністю ізольовані. Довжини зв'язків P–O для обох структур поділяються на дві пари і знаходяться в межах: $1,515(5) \times 2$ та $1,543(6) \times 2 \text{ \AA}$ у випадку $M^{\text{III}} = \text{Gd}$, та $1,529(3) \times 2$ та $1,550(0) \times 2 \text{ \AA}$ для $M^{\text{III}} = \text{Eu}$ (таблиця 5.3).

Ступінь деформації координаційного оточення катіонів рідкісноземельних елементів, калію, фосфору, молібдену та вольфраму розраховано за допомогою програми Shape 2.0 за методом Continuous Shape Measure. Мірою форми в цій роботі взяті координати центрів нормалізованих координаційних поліедрів.

У досліджуваній структурі є два типи багатогранників: два тетрадричні, а саме $M^{\text{VI}}\text{O}_4$ і PO_4 , два восьмикратно координовані: KO_8 і $M^{\text{III}}\text{O}_8$. Міра відхилення від ідеалізованого оточення набору атомів по відношенню до еталонної форми (наприклад, тетраедра, що скорочено T-4 за номенклатурою IUPAC) калібрує загальну відстань атомів до вершин тетрадричної форми в тому самому положенні. Таким чином, значення S у таблиці 5.3 нульової форми для ряду атомів вказує на те, що багатогранник має точно еталонну форму, виражену як $S(\text{T-4}) = 0,00$ для ідеального тетраедра. Зростаючі значення S будуть знайдені для більш деформованого багатогранника.

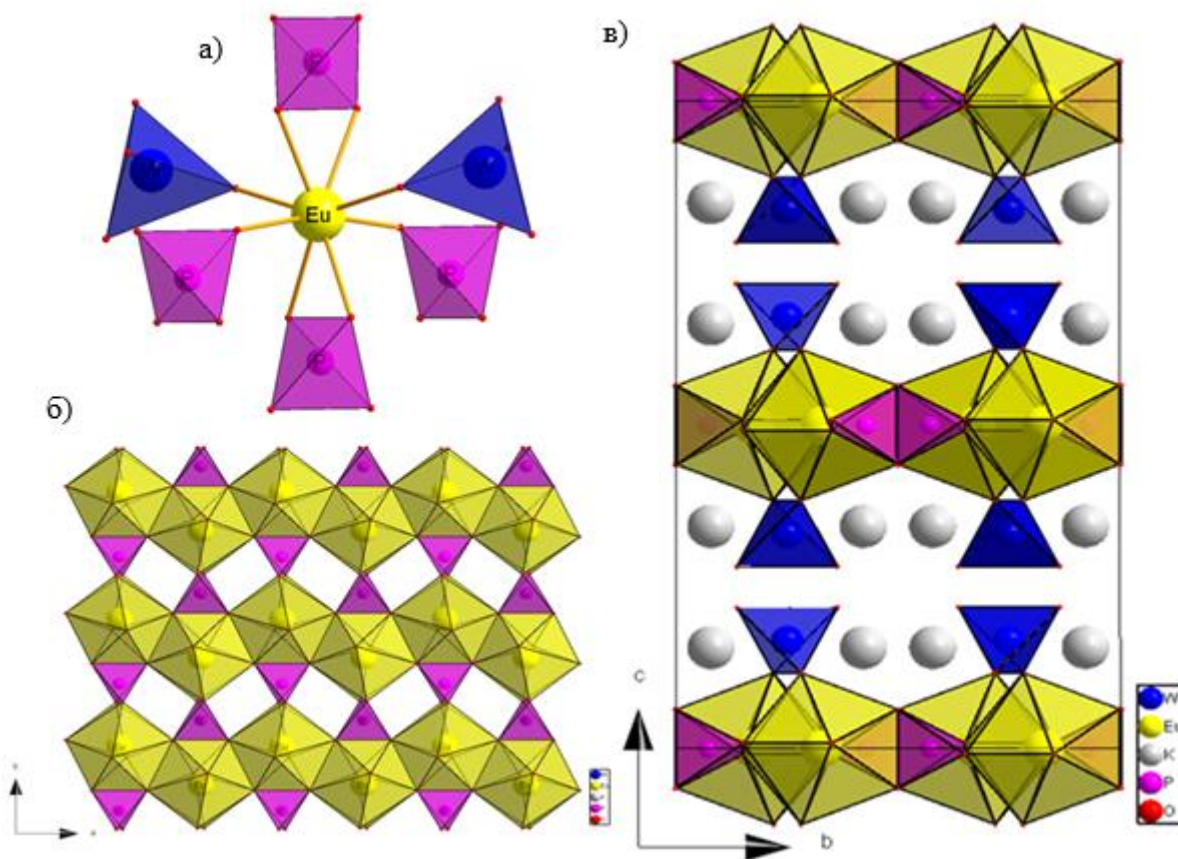


Рис. 5.6. Найближче координаційне оточення атома M^{III} (а), принципи формування площин $[M^{III}PO_4]$ (б), та загальний вигляд шаруватого каркасу $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$ (в).

Для розглянутих шаруватих сполук тетраедри MoO_4 та WO_4 (таблиця 5.3) мають незначні рівні спотворення через значення $S=0,047$ та $S=0,053$ відповідно. Натомість, тетраедр PO_4 виявляє більш суттєві відхилення від тетраедричного оточення, має симетрію C_2 з розрахунковими значеннями $S=0,212(Mo)$ та $S=0,238(W)$.

Таблиця 5.3. Найважливіші довжини зв'язків та розрахунок координаційних поліедрів за програмою Shape 2.0.

Поліедр	MO_8	KO_8	PO_4	$M^{VI}O_4$
Симетрія поліедра	C_2	C_1	C_2	C_2

Симетрія ідеалізова- ного поліедра	D_{2d}	C_{2v}	T_d	T_d
Визначений поліедр	Тригональ- ний додекаедр	Двохшапочна тригональна призма	Тетраедр	Тетраедр
Структура $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$				
$d_{M-O}, \text{Å}$	2,327(6) × 2 2,392(6) × 2 2,433(6) × 2 2,475(5) × 2	2,659(6) 2,705(6) 2,782(6) 2,970(7) 2,980(7) 3,069(6) 3,186(7) 3,198(7)	1,515(5) × 2 1,543(6) × 2	1,763(6) × 2 1,788(6) × 2
S	2,725	3,999	0,238	0,053
Структура $K_2Gd(PO_4)(MoO_4)$				
$d_{M-O}, \text{Å}$	2,314(3) × 2 2,370(1) × 2 2,427(4) × 2 2,453(3) × 2	2,678(7) 2,686(9) 2,756(4) 2,958(1) 2,970(4) 3,036(7) 3,143(1) 3,180(1)	1,529(3) × 2 1,550(0) × 2	1,749(2) × 2 1,788(7) × 2
S	2,908	4,036	0,212	0,047

У випадку $M^{III}O_8$ для оцінки було взято п'ять можливих координаційних середовищ: квадратна антипризма (SAPR-8) з $S=3,821$ (Gd), біаугментована

тригональна призма J50 (JBTPR-8) з $S=3,557$ (Gd), біаугментована тригональна призма (BTPR-8) з $S=3,213$ (Gd), дисфеноїд J84 (JSD-8) з $S=3,018$ та найменше значення $S=2,725$, отримане для трикутного додекаедра (TDD-8).

Така тенденція до деформації спостерігається для усіх катіонів рідкісноземельних елементів у структурі $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$). Найбільш деформованим полідромом є KO_8 . Така особливість пов'язана з тим, що катіони калію розташовуються у міжшаровому просторі та адаптуються до особливостей каркасу. Аналогічно до поліедрів $M^{III}O_8$, катіони калію утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж напрямку осі a (рис. 5.7).

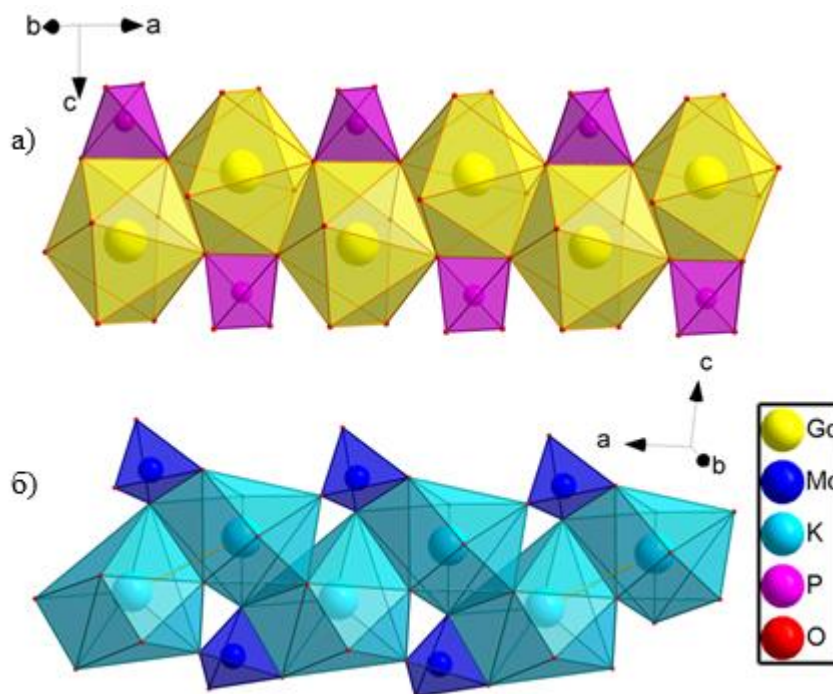


Рис.5.7. Зигзагоподібні ланцюги GdO_8 (а) та KO_8 (б)

Для дослідженої родини, яка за останні 20 років набула величезного значення у сфері сучасних люмінофорних покриттів, катіони лужних елементів мають принципове значення у кристалоформуванні. Так, серед численних люмінофорів виділено каркаси, що містять Cs, K та Na. При цьому, найбільших деформацій зазнають координаційні поліедри саме натрію. Так, у досліджених структурах координаційний поліедр KO_8 описується як двохшапкова тригональна призма, тоді як координаційне оточення натрію

розглядається як 3+3, де 3 – відносно наближені до центрального атома зв'язки Na–O, а решта три – порівняно віддалені.

Таким чином, для кристалічних структур $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III}=Eu, Gd$; $M^{VI}=Mo, W$) спільною рисою є шаруватий характер розміщення координаційних поліедрів вздовж напрямку $[100]$, де площини $[M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)]$ межують за рахунок катіонів лужних елементів.

5.4. Люмінесцентні властивості $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ та склокерамік на його основі

Синтез зразків склокераміки здійснювався шляхом спонтанної кристалізації в системі $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$, яка містила від 1,0 до 5,6 мол.% Eu_2O_3 . Загальною формулою такої склокераміки є $(46,7-49,0)K_2O-(30,9-32,3)WO_3-(100-x)P_2O_5-(0,9-1,0)V_2O_5-(1,0-5,6)Eu_2O_3$, де вміст P_2O_5 визначається як залишок від решти компонентів, виражених у мол.%. Підготовлену шихту з розрахованою кількістю вихідних реагентів плавили при температурі 1050 °C з подальшою гомогенізацією протягом 1 години. Вибір температурного інтервалу проведення процесу синтезу визначається тим, що гомогенізація розплавів та взаємодія в них відбувається при температурі 1000 °C завдяки використанню евтектики двох солей (KPO_3 і K_2WO_4) та розчинністю оксиду європію(III). Охолодження розплаву до кімнатної температури здійснювали протягом 2-20 с. В процесі охолодження відбувалося формування кристалічної компоненти, якою був фосфатовольфрамат калію-європію $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$. Варто відмітити, що склокераміки утворюються тільки при умові використання кристалоутворюючої речовини європій(III) оксиду, при цьому умовно прозорими є кераміки зі вмістом оксиду ванадію від 0,9 до 1,0 мол.%, а при більшому вмісті V_2O_5 (від 1,4 до 7,1 мол.%) вони забарвлені в темно-коричневий колір та мають гірші оптичні характеристики.

Зразки склокерамік виявляють інтенсивну червону фотолюмінесценцію, при збудженні в синій спектральній області (рис. 5.8). Зразки, що містять від

1,0 до 5,6 мол. % Eu_2O_3 є оптимальними з погляду інтенсивності люмінесценції. При зростанні кількості оксиду європію (III) від 1,0 до 5,6 мол. % концентраційного гасіння не спостерігається.

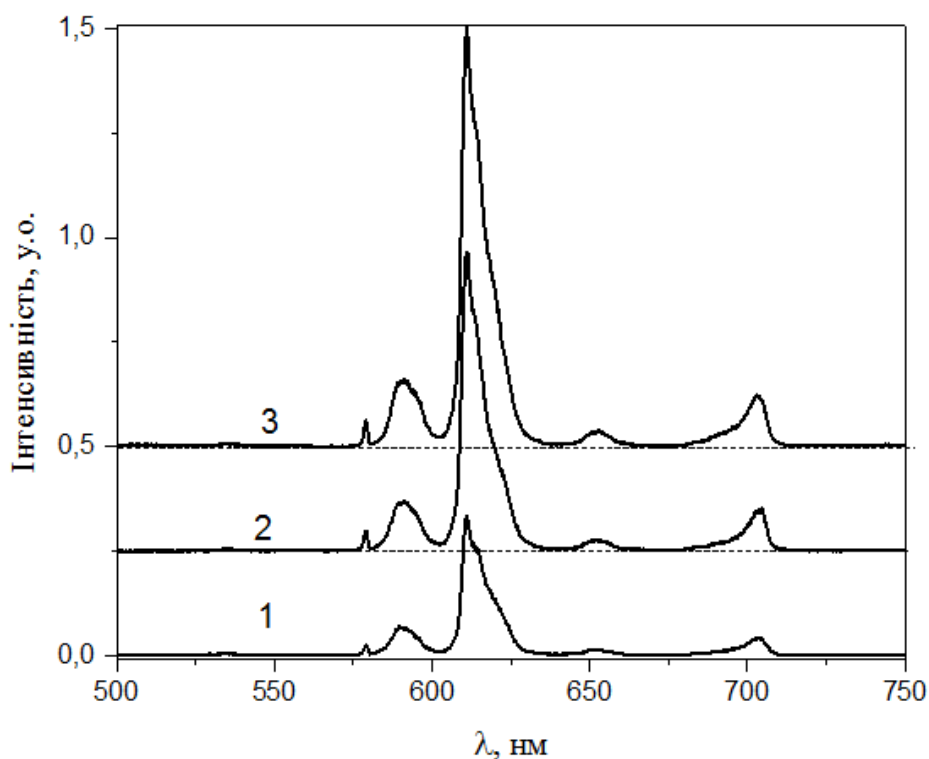


Рис. 5.8. Спектри люмінесценції зразків склокерамік складу:

$49,0\text{K}_2\text{O}-32,3\text{WO}_3-16,7\text{P}_2\text{O}_5-1,0\text{V}_2\text{O}_5-1,0\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1),

$47,6\text{K}_2\text{O}-31,4\text{WO}_3-16,2\text{P}_2\text{O}_5-1,0\text{V}_2\text{O}_5-3,8\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2),

$46,7\text{K}_2\text{O}-30,9\text{WO}_3-15,9\text{P}_2\text{O}_5-0,9\text{V}_2\text{O}_5-5,6\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3), одержані при 300 К та

$$\lambda_{36} = 475 \text{ нм}$$

Як видно із рис. 5.8, за даних умов спостерігаються досить вузькі смуги, які пов'язані з випромінювальними електронними переходами в іонах Eu^{3+} . Найбільш інтенсивна смуга з максимумом на 611 нм відповідає вимушеному електрон-дипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, який є надчутливим. Велика інтенсивність цієї смуги в порівнянні з смугою на 591 нм (магнітодипольний перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$) вказує на низьку симетрію оточення іона Eu^{3+} . Присутність в спектрі смуги на 579 нм вказує на те, що позиція європію в склокераміці не є центросиметричною. При цьому, «нерозділені» піки випромінювання

європію вказують на той факт, що ці іони знаходяться або в кількох позиціях, або одночасно і в склі і в кристалітах $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$.

На рис. 5.9 наведено спектри люмінесценції склокерамік, при збудженні довжиною хвилі 397 нм. За таких умов спостерігаються спектри, які є більш подібними до спектрів полікристалічних зразків в $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, оскільки піки розділені. В той же час, кількість ліній та їх взаємна інтенсивність в межах одного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ відрізняються для склокерамік та кристалів. Пояснити це явище можна, припустивши, що в мікро/нанорозмірних кристалах фосфато-вольфрамату формуються центри фотолюмінесценції, які складаються з іонів Eu^{3+} в оксигеновому оточенні. Частина цих центрів розташована поблизу поверхні кристаліта, тому на них впливає середовище в якому власне і знаходиться кристал.

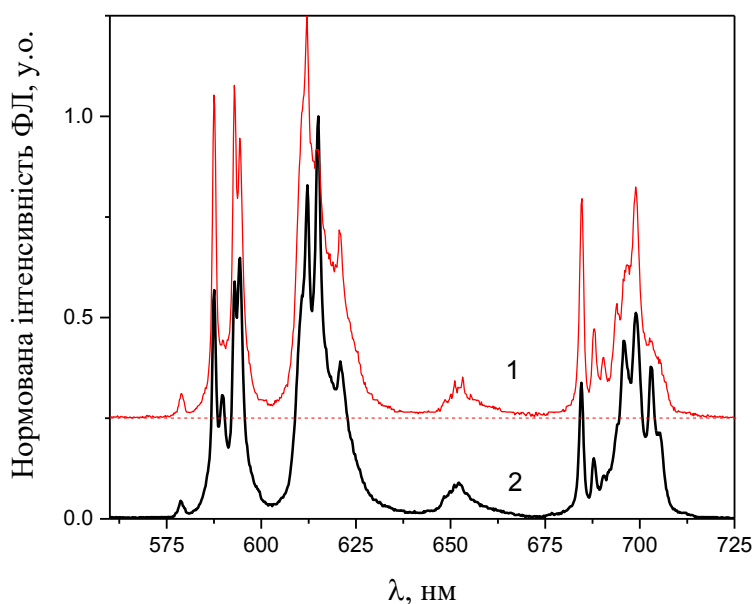


Рис. 5.9. Спектри люмінесценції склокерамік
 $45,0K_2O-29,8WO_3-15,3P_2O_5-4,5V_2O_5-5,4Eu_2O_3$ (1) та
 $46,3K_2O-30,6WO_3-15,7P_2O_5-1,8V_2O_5-5,6Eu_2O_3$ (2) одержані при 300 К та
 $\lambda_{36}=397$ нм

Таким чином, в досліджених склокераміках наявні кілька типів центрів фотолюмінесценції на основі іонів Eu^{3+} : один в скляній матриці, інший в кристалічній компоненті – $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$. При цьому зміною довжини хвилі

збудження можна досягнути різних спектральних характеристик свічення. З погляду застосування склокерамік $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5-Eu_2O_3$ як люмінесцентних покриттів, можна відзначити їх гарні колірні характеристики при певних концентраціях Європію (таблиця 5.4).

Таблиця 5.4. Склад шихти та особливості одержаних зразків

№ зразка	Склад скла, %мол.				Активатор, %мол.	Eu/V	Отриманий продукт, Координати кольору
	NaO	WO ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Eu ₂ O ₃		
1	49,5	32,7	16,8	1,0	0,0	—	скло
2	49,0	32,3	16,7	1,0	1,0	1	склокераміка, (0,647;0,353)
3	49,3	32,5	16,7	1,0	0,5	0,5	склокераміка
4	48,6	32,0	16,5	1,0	1,9	1,9	склокераміка (0,652;0,348)
5	47,6	31,4	16,2	1,0	3,8	3,8	склокераміка, (0,654;0,346)
6	46,7	30,9	15,9	0,9	5,6	6,2	склокераміка, (0,654;0,346)
7	49,8	32,8	16,9	0,5	0,0	—	скло
8	49,0	32,3	16,7	2,0	0,0	—	скло
9	49,3	32,5	16,7	1,5	0,0	—	скло
10	45,0	29,8	15,3	4,5	5,4	1,2	склокераміка
11	46,3	30,6	15,7	1,8	5,6	3,0	склокераміка
12	46,5	30,7	15,8	1,4	5,6	4	склокераміка
13	46,3	30,6	15,7	3,7	3,7	1	склокераміка
14	45,4	30,0	15,5	5,5	3,6	0,7	склокераміка
15	44,6	29,5	15,2	7,1	3,6	0,5	склокераміка

5.5. Розробка покриттів для світлодіодів на основі $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$

Тестові дослідження теплової стабільності джерела білого світла проводилися на синьому світлодіоді з монохроматичним синім випромінюванням, який був вкритий люмінесцентним покриттям, який відігравав роль конвертора світла та був покриттям для комерційного світлодіоду.

Синій світлодіод складу $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}/\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}/\text{GaN}$ з комерційною назвою TWUV365P1WE10. Електроосвітлювальний прилад включає сапфірову підкладку, напівпровідник, та випромінює світло з максимумом 365 нм, має потужність 1Вт та загальну площу гетероструктури 1 мм². Більш детально опис роботи синього світлодіода наведено у статті [105].

У якості люмінесцентного покриття (ЛКС) використовувалася кераміка на основі $46,7\text{K}_2\text{O}-15,9\text{P}_2\text{O}_5-0,9\text{V}_2\text{O}_5-30,9\text{WO}_3-5,6\text{Eu}_2\text{O}_3$. В цій системі оксид P_2O_5 виступає у ролі склоутворюючого агента, V_2O_5 – модифікатор, що відповідає за поглинання в синій області спектра, WO_3 – модифікатор, але як було розглянуто в розділі 3.2, він також є склоутворюючим агентом для дослідженої системи, а оксид європію провокує кристалоутворення у системі матриці $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$. Для комерційних джерел світла інтенсивність освітлення пропорційна струму, який подається на пристрій. Для контролю струму використовувався стабілізоване джерело струму, значення якого складало 257мА. Ще одна важлива характеристика, яка бралася до уваги – це термічна стійкість отриманого покриття типу світлодіод+покриття. В якості зразка порівняння використано комерційний діод, вкритий силіконовим полімером, де люмінофором виступає порошок YAG, легований іонами церію(III). Дослідження проводилося в межах температур традиційного розігріву джерела світла, при безперервній роботі 48-72 год, тобто $T=21-105$ °С. Ефективні значення струму, що проходили через експериментальний зразок змінювалися в межах 104-113 мА. Спектри люмінесценції для отриманих систем реєструвалися за допомогою спектрометра ДМР-4, який оснащений фотопомножувачем ФЕП-106 (детально описано установку у розділі 2.3).

На рис. 5.10 показано спектри випромінювання отриманого «білого» СД при різних температурах нагріву у термостаті.

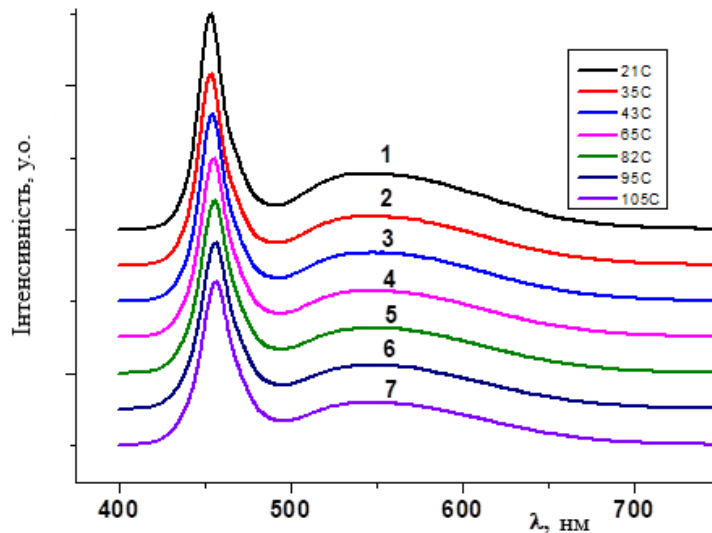


Рис.5.10. Спектри світіння композиційного СД залежно від температури

Білим світінням свого випромінювання цей композиційний СД завдячує суперпозиції електролюмінесценції серця пристрою – синього СД, що випромінює в області 420-480 нм та люмінесценції склокерамічного конвертора, який є покриттям світлодіоду і випромінює в області 450-750 нм.

При зростанні температури в області 21-105 °С, спектральний розподіл не зазнає змін і лишається стабільним. Більш детальний розгляд продемонстрував зсув основної смуги електролюмінесценції в довгохвильову область при пропорційному підвищенні температури та зниження інтегральної інтенсивності (рис. 5.11).

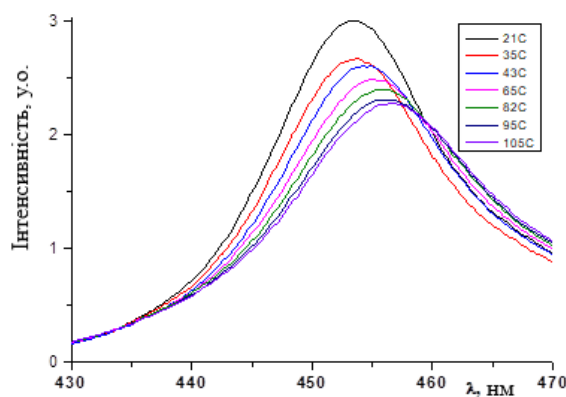


Рис. 5.11. Короткохвильова частина спектрів випромінювання композиційного «білого» СД при збільшенні температури

Зміщення максимуму смуги електролюмінесценції в інтервалі температур 21-105 °С є практично лінійним і дорівнює 3,5 нм (рис. 5.12).

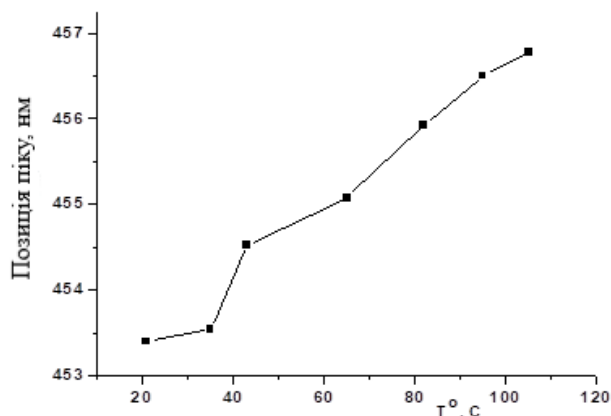


Рис.5.12. Положення максимуму синьої смуги в спектрах емісії одержаного «білого» СД як функція від температури

У випадку довгохвильової смуги при зростанні температури виявлено зменшення інтенсивності світіння (рис. 5.13). Зниження інтенсивності цих смуг відбувається із однаковою швидкістю, тобто відношення інтегральної інтенсивності цих двох смуг майже не змінюється при збільшенні температури (рис. 5.14, крива 3).

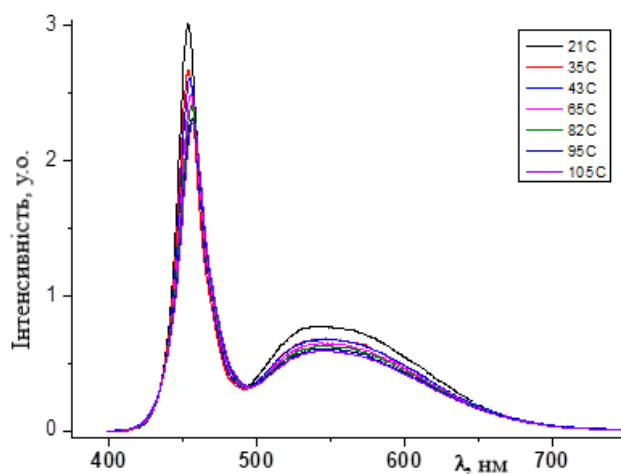


Рис. 5.13. Спектри емісії «білого» СД при збільшенні температури

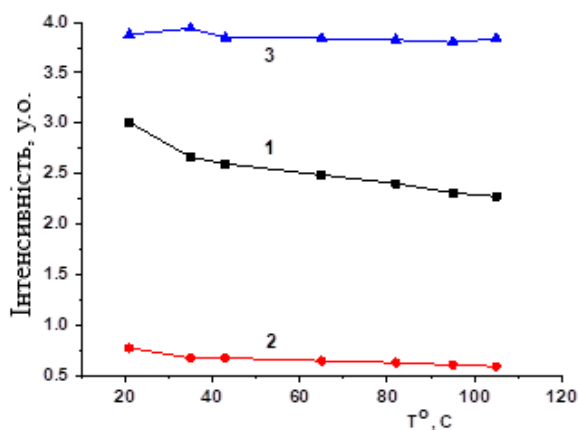


Рис. 5.14. Залежність пікової інтенсивності короткохвильової (1) та довгохвильової смуг (2) емісії від температури та їх співвідношення для «білого» СД (3)

В тих самих умовах проведено дослідження впливу зростання температури на спектральні характеристики світіння для комерційного білого СД, що має сертифіковані часточки люмінофора, легованого церієм(III). Так, спектри емісії модельного СД в дослідженому діапазоні наведено на рис. 5.15.

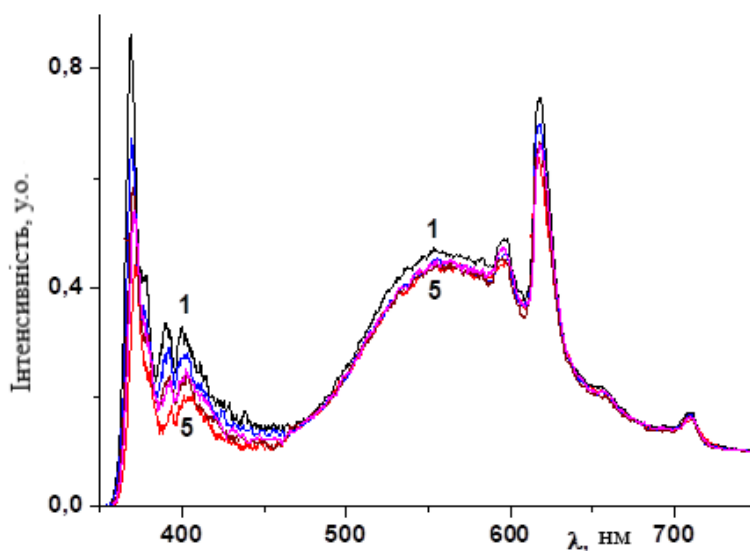


Рис. 5.15. Спектри емісії розробленого композиту «СД+ЛКС» при температурі 22 °С (1), 35 °С (2), 58 °С (3), 80 °С (4), 96 °С (5)

Як і для випадку комерційного білого СД, для композиційного світлодіодного пристрою спостерігаються дві смуги емісії: короткохвильова – в діапазоні 350-450 нм, та довгохвильова – в діапазоні 465-750 нм. Ці смуги є більш уширеними у порівнянні з «білим» СД. Спектральні характеристики, встановлені в діапазоні 350-460 нм, пов'язані з особливостями поглинання УФ випромінювання синього СД в склокерамічному покритті. З одного боку, це поглинання обумовлено $f-f$ переходами в іонах Eu^{3+} . Набір вузьких ліній у спектрі довгохвильової смуги на рис. 5.15, також обумовлено радіаційними внутрішньо конфігураційними $f-f$ переходами іонах Eu^{3+} . На противагу, широку смугу люмінесценції в діапазоні 460-750 нм обумовлено люмінесценцією покриття на основі скла.

Аналогічно до комерційного білого СД, смуга емісії синього СД зазнає довгохвильового зміщення, а її інтенсивність знижується при зростанні температури (рис. 5.16 та 5.17).

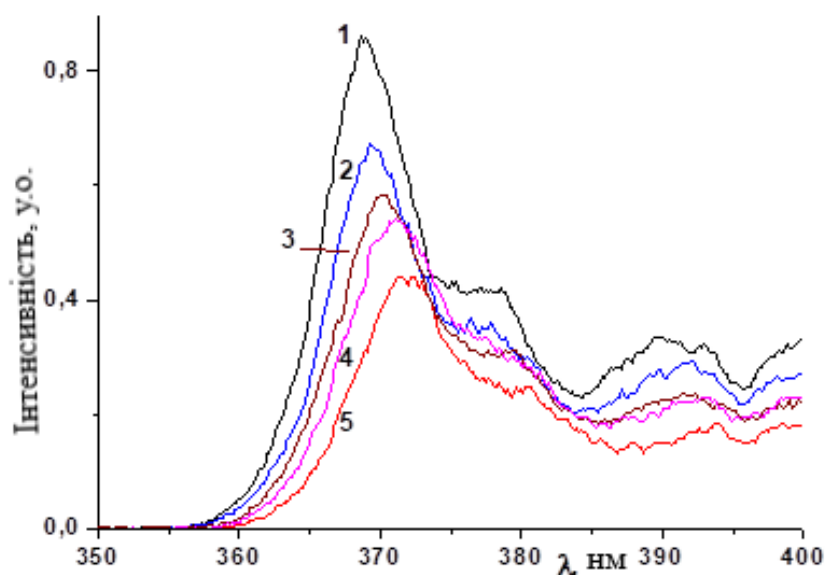


Рис. 5.16. Діапазон спектру емісії базового СД в спектрі випромінювання розробленого скла «СД+ЛКС» при температурах: 22 °С (1), 35 °С (2), 58 °С (3), 80 °С (4) та 96 °С (5)

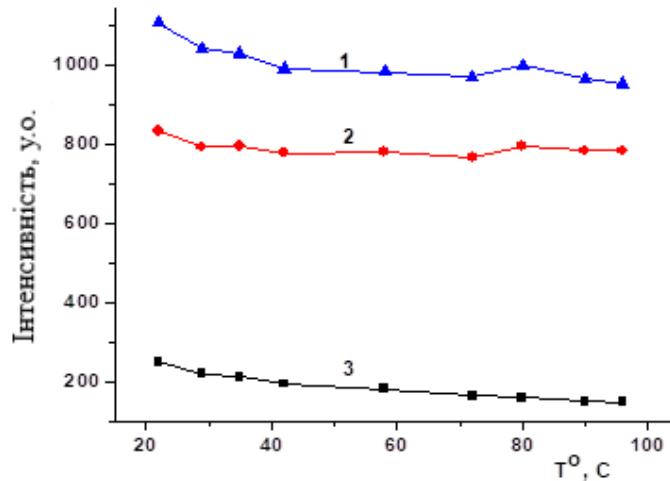


Рис. 5.17. Температурна залежність інтенсивності емісії розробленого покриття «СД+ ЛКС»: загальна інтегральна (1), область 465-750 нм (2), область випромінювання синього СД 350-450 нм (3)

При оцінці впливу температури на випромінювання розробленого нами комбінованого композитного покриття «СД+ЛКС», було враховано інтегральну інтенсивність випромінювання, визначену за спектром на двох характеристичних ділянках: 350-450 нм та 465-750 нм, а також на повному спектральному діапазоні 350-750 нм (рис. 5.17).

Варто відмітити, що для комерційного СД, інтенсивність випромінювання синього СД у діапазоні 350-450 нм суттєво зменшується зі збільшенням температури (рис. 5.17, крива 3). Однак, відмінність полягає у тому, що інтенсивність свічення виготовленого світлодіода на основі вольфраматного скла (рис. 5.18, крива 2) зменшується повільніше, ніж інтенсивність свічення сильного СД. Ця особливість є перевагою розробленого покриття, у порівнянні з полімерним покриттям (комерційний «білий» світлодіод).

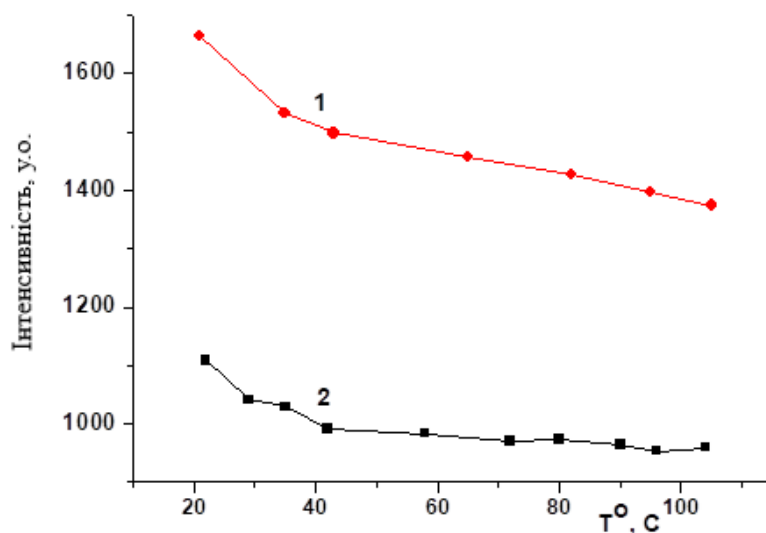


Рис. 5.18. Залежність інтегральної випромінювання комерційного СД (1) та розробленого покриття на основі вольфраматного скла «СВД+ЛКС» (2) від температури.

Цей висновок підтверджується додатковими даними, наведеними у рисунку 5.19, де порівнюються температурні залежності інтегральної інтенсивності емісії комерційного білого СД та розробленої склокерамічної системи на основі вольфраматного скла.

Для ілюстрації отриманої залежності, на рис. 5.19 наведені розглянуті закономірності та нормовані значення інтенсивності.

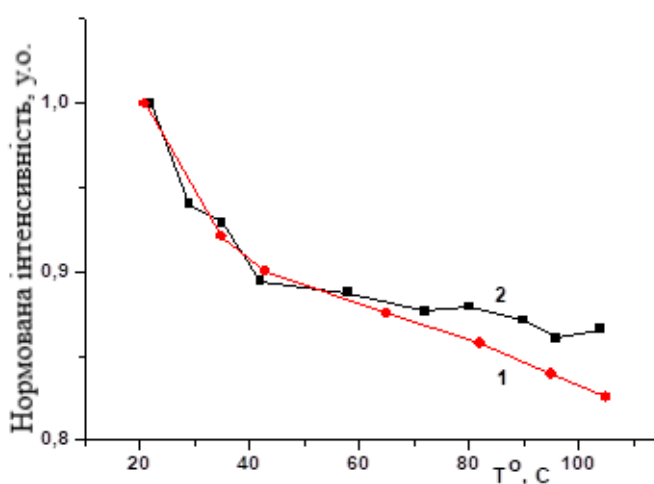


Рис. 5.19. Нормована залежність інтегральної інтенсивності випромінювання комерційного СД (1) ($\lambda_{365}=365$ нм) та розробленого покриття «СД+ЛКС» (2) від температури

Основною перевагою отриманої нами системи є те, що, наше покриття є значно стабільнішим при температурі 50 °С і вище, інтенсивність світлодіоду із фосфато-вольфрамату європію(III) калію зменшується помітно повільніше із зростанням температури, в порівнянні з комерційним «білим» СД. Загальна різниця складає 4% в точках з максимальною температурою.

Слід відмітити, що в роботі використано малопотужні пристрої (1Вт), і зростання температури відбувалося за рахунок зовнішнього нагріву. У реальних системах високо потужні пристрої характеризуються саморозігрівом. Ця особливість може впливати на температурну залежність. Підтвердженням цього припущення є те, що різниця в нормованій інтенсивності зростає на 12%, якщо досліджені світлооптичні пристрої витримують екзотермічно при 105 °С протягом години. Тому, більш коректні результати можуть бути одержані на високопотужних пристроях – світлодіодних джерел світла.

5.6. Висновки до розділу 5

1. Ключовим фактором утворення складнооксидних сполук рідкісноземельних елементів з комбінованих вольфраматно-фосфатних розплавів є співвідношення K/W у вихідному розчині – розплаві: при K/W = 1,2 – 1,5 формуються змішаноаніонні сполуки складу $K_2Ln(PO_4)(WO_4)$ (Ln=Gd-Tb) з шаруватою будовою, де поліедри LnO_8 утворюють зигзагоподібні ланцюжки.
2. Методом відпалу розплаву одержано стекла в системах $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$. Склокераміки утворюються в процесі швидкого охолодження розплаву в результаті спонтанної кристалізації $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ при додаванні до $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ оксиду європію в кількості 1 – 5,6 % мол.
3. Композити «скло+ $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ » виявляють люмінесценцію, характеристики якої суттєво залежать від вибору довжини хвилі збудження. При цьому має місце передача енергії збудження від целюлози до центрів люмінесценції в оксиді.

4. Для склокерамік складу $K_2O-P_2O_5-Eu_2O_3-WO_3-V_2O_5$ показано синергетичний ефект впливу концентрації V_2O_5 на люмінесценцію, оскільки додавання оксиду ванадію(V) відповідає не тільки за склоутворення, але й зміщує смугу поглинання в спектрах до довгохвильової області, тобто, ванадатні групи, що присутні в склокераміці, виступають центрами поглинання збуджуючого випромінювання та ефективно передають його до Eu^{3+} - центрів свічення.

ВИСНОВКИ

1. Одержано стекла загальної формули $M^I_2O-P_2O_5-M^{(III/V)}_2O_5-M^{VI}O_3$ ($M^I=Na, K$; $M^{III}=Bi$; $M^V=V$; $M^{VI}=Mo, W$) методом синтезу із розплаву, досліджено їх склад та встановлено, що оптимальними умовами для склоутворення є: співвідношеннями $M^I/P=1,0-3,0$ та вміст модифікаторів $V_2O_5 - 0,5-33,4$ %мол., $Bi_2O_3 - 1,5-6,0$ %мол., відповідно.
2. На основі ІЧ та КР спектрів для стекел $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ при зростанні вмісту оксиду вольфраму(VI) у складі шихти від 22,1 до 32,5 %мол. встановлено збільшення частки WO_6^{6-} у порівнянні з WO_4^{2-} , а при збільшенні частки оксиду ванадію (V) пропорційно зростає вміст тільки ортованадатних груп.
3. Домінування надчутливої смуги переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ з високим коефіцієнтом асиметрії, $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 4,2$ у спектрах фотолюмінесценції стекел $Na_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$, що містять 0,5 %мол. Eu_2O_3 , дозволяє припустити низьку симетрію локального оточення іонів Eu^{3+} у фосфатно-вольфраматному склі.
4. Ключовим фактором утворення шаруватих фосфато-молібдатів (вольфраматів) рідкісноземельних та лужних елементів з сольових розплавів є співвідношення K/Mo або K/W у вихідному розчині – розплаві 1,2 – 1,5 та вміст оксиду рідкісноземельного елемента 5,0 – 7,0 %мол.
5. Одержано склокераміки на основі люмінофору $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, з квантовим виходом люмінесценції близьким до 100%, які утворювалися в процесі швидкого охолодження розплаву $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ в результаті спонтанної кристалізації при вмісті оксиду європію в кількості 1,0-5,6 %мол.
6. Для твердих розчинів заміщення $K_2Bi_{1-x}Eu_xGd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ та $K_{2-y}Cs_yBi(PO_4)(MoO_4):Eu, Gd$ встановлено значення $x=0,01-0,30$ та $y=0-2$ як оптимальний діапазон для реалізації ідеального ізоморфізму при заміщенні в катіонній підґратці.
7. Особливості спектрів люмінесценції $K_2Bi_{1-x}Eu_xGd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$, де $x=0,01-0,03$, та її збудження вказують на сенсibiliзуючу роль співактиватора

гадолінію(III), а відсутність концентраційного загасання та колірні характеристики зразків вказують на перспективи їх застосування як червоних люмінофорів.

8. Вперше показано якісну кореляцію між абсолютним та енергетичним квантовим виходом люмінесценції для твердих розчинів $K_{1-y}Cs_yBi(PO_4)(MoO_4):Eu,Gd$, $y=0-2$, та показано, що найвище значення абсолютного квантового виходу становить 4% для $x=0,5$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Y. H. Kim, N. S. M. Viswanath, S. Unithrattil, H. J. Kim, and W. Bin Im, “Review—Phosphor Plates for High-Power LED Applications: Challenges and Opportunities toward Perfect Lighting,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 7, no. 1, pp. R3134–R3147, 2018, doi: 10.1149/2.0181801jss.
- [2] J. L. Leañó, M.-H. Fang, and R.-S. Liu, “Critical Review—Narrow-Band Emission of Nitride Phosphors for Light-Emitting Diodes: Perspectives and Opportunities,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 7, no. 1, pp. R3111–R3133, 2018, doi: 10.1149/2.0161801jss.
- [3] J. Li *et al.*, “Advanced red phosphors for white light-emitting diodes,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 37. Royal Society of Chemistry, pp. 8611–8623, 2016. doi: 10.1039/c6tc02695h.
- [4] W. J. Chung and Y. H. Nam, “Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, no. 1, p. 016010, 2020, doi: 10.1149/2.0142001jss.
- [5] J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, and Z. Xia, “Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence,” *Journal of Rare Earths*, vol. 37, no. 6. Chinese Society of Rare Earths, pp. 565–572, Jun. 01, 2019. doi: 10.1016/j.jre.2018.11.001.
- [6] S. Li, L. Wang, N. Hirosaki, and R. J. Xie, “Color Conversion Materials for High-Brightness Laser-Driven Solid-State Lighting,” *Laser and Photonics Reviews*, vol. 12, no. 12. Wiley-VCH Verlag, Dec. 01, 2018. doi: 10.1002/lpor.201800173.
- [7] H. Lin, T. Hu, Y. Cheng, M. Chen, and Y. Wang, “Glass Ceramic Phosphors: Towards Long-Lifetime High-Power White Light-Emitting-Diode

- Applications—A Review,” *Laser and Photonics Reviews*, vol. 12, no. 6. Wiley-VCH Verlag, Jun. 01, 2018. doi: 10.1002/lpor.201700344.
- [8] J. S. L. J. H. W. B. I. and W. J. C. Yl Kwon Lee, “Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications,” *Opt Lett*, vol. 37, no. 15, pp. 3276–3278, 2012, doi: 10.1364/OL.37.003276.
- [9] S. Ye, F. Xiao, Y. X. Pan, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, “Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 71, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1–34, Dec. 01, 2010. doi: 10.1016/j.mser.2010.07.001.
- [10] M. He, J. Jia, J. Zhao, X. Qiao, J. Du, and X. Fan, “Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: A review,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 2963–2980, Feb. 01, 2021. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.09.227.
- [11] X. Qin, X. Liu, W. Huang, M. Bettinelli, and X. Liu, “Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects,” *Chem Rev*, vol. 117, no. 5, pp. 4488–4527, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00691.
- [12] Y. Zhou, D. Chen, W. Tian, and Z. Ji, “Impact of Eu^{3+} Dopants on Optical Spectroscopy of Ce^{3+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -Embedded Transparent Glass-Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 8, pp. 2445–2450, Aug. 2015, doi: 10.1111/jace.13668.
- [13] J. S. Lee, S. Unithrattil, S. Kim, I. J. Lee, H. Lee, and W. Bin Im, “Robust moisture and thermally stable phosphor glass plate for highly unstable sulfide phosphors in high-power white light-emitting diodes,” *Opt Lett*, vol. 38, no. 17, p. 3298, Sep. 2013, doi: 10.1364/ol.38.003298.

- [14] H. A. Park, Y. K. Lee, W. Bin Im, J. Heo, and W. J. Chung, “Phosphor in glass with Eu^{3+} and Pr^{3+} -doped silicate glasses for LED color conversion,” in *Optical Materials*, Elsevier B.V., Mar. 2015, pp. 67–70. doi: 10.1016/j.optmat.2014.08.017.
- [15] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu, and Y. Wang, “A new-generation color converter for high-power white LED: Transparent Ce^{3+} : YAG phosphor-in-glass,” *Laser Photon Rev*, vol. 8, no. 1, pp. 158–164, Jan. 2014, doi: 10.1002/lpor.201300140.
- [16] X. Zhang *et al.*, “All-Inorganic Light Converter Based on Phosphor-in-Glass Engineering for Next-Generation Modular High-Brightness White LEDs/LDs,” *ACS Photonics*, vol. 4, no. 4, pp. 986–995, Apr. 2017, doi: 10.1021/acsp Photonics.7b00049.
- [17] A. K. Yadav and P. Singh, “A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 83, pp. 67583–67609, Jul. 2015, doi: 10.1039/c5ra13043c.
- [18] J. C. Knowles, “Phosphate based glasses for biomedical applications,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 10, pp. 2395–2401, Oct. 2003. doi: 10.1039/b307119g.
- [19] F. Muñoz, J. Rocherullé, I. Ahmed, and L. Hu, “Phosphate Glasses,” in *Springer Handbooks*, Springer, 2019, pp. 553–594. doi: 10.1007/978-3-319-93728-1_16.
- [20] N. Sharmin and C. D. Rudd, “Structure, thermal properties, dissolution behaviour and biomedical applications of phosphate glasses and fibres: a review,” *J Mater Sci*, vol. 52, no. 15, pp. 8733–8760, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-0784-4.

- [21] R. K. Brow, «The structure of simple phosphate glasses», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 263, pp. 1-28, 2000, doi: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1.
- [22] D. Boudlich *et al.*, “Infrared, Raman, and Electron Spin Resonance Studies of Vitreous Alkaline Tungsten Phosphates and Related Glasses”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, no. 3, pp. 623-630, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00141.x.
- [23] M. R. Dousti, G. Y. Poirier, and A. S. S. de Camargo, “Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+}) for visible and near-infrared applications,” *J Non Cryst Solids*, vol. 530, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119838.
- [24] A. Er-Rafai *et al.*, “Effect of Molybdenum Oxide on Structural Characteristics, Thermal Properties, and Chemical Dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ Phosphate Glasses,” *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 13, no. 3, Jun. 2023, doi: 10.33263/BRIAC133.294.
- [25] Petr Mošner, Oksana Kupetska, and Ladislav Koudelka, “Sodium phosphate glasses modified by MoO_3 and WO_3 ,” *European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 59, pp. 213–220, 2018, doi: 10.13036/17533562.59.5.020.
- [26] L. Bih *et al.*, “Bih L. et al., “Electronic and ionic conductivity of glasses inside the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ system”, *Solid State Ionics.*, vol.132, no. 1-2, pp. 71-85, 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00697-4
- [27] A. Nicula, E. Culea, and I. Lupsa, “Magnetic behavior and microstructure of $x\%\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (100-x)\%\text{As}_2\text{O}_3$ glasses,” *Journal of non-crystalline solids*, vol.79, no.3, pp.325-332, 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90231-0
- [28] M. S. Sadeq, B. O. El-bashir, A. H. Almuqrin, and M. I. Sayyed, “The tungsten oxide within phosphate glasses to investigate the structural, optical, and

- shielding properties variations,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 9, pp. 12402–12413, May 2021, doi: 10.1007/s10854-021-05871-0.
- [29] S. M. Abo-Naf, R. L. Elwan, and H. A. ElBatal, “Photoluminescence, optical properties, thermal behavior and nano-crystallization of molybdenum-doped borobismuthate glasses,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 6, pp. 4915–4925, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10854-017-8450-9.
- [30] G. D. Khattak, A. Mekki, and L. E. Wenger, “X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetic susceptibility studies of vanadium phosphate glasses,” *J Non Cryst Solids*, vol. 355, no. 43–44, pp. 2148–2155, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2009.06.042.
- [31] P. Syam Prasad, V. Himamaheswara Rao, M. Mohan Babu, P. Venkateswara Rao, G. Naga Raju, and C. Laxmikanth, “Spectroscopic investigations of the PbO-MoO₃-P₂O₅:V₂O₅ glass system,” *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 56, no. 4, pp. 169–174, Aug. 2015, doi: 10.13036/17533562.56.4.169.
- [32] Y. M. Moustafa and K. El-Egili, “Infrared spectra of sodium phosphate glasses”, *Journal of non-crystalline solids*, vol. 240, no. 1-3, pp. 144–153, 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00711-X.
- [33] Velli L. L. et al., «Structural investigation of metaphosphate glasses», *Physics and chemistry of glasses*, vol. 46, no. 2, pp.178-181, 2005.
- [34] D. Möncke and H. Eckert, “Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, vol. 3, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.nocx.2019.100026.
- [35] R. Rajaramakrishna, P. Nijapai, P. Kidkhunthod, H. J. Kim, J. Kaewkhao, and Y. Ruangtaweep, “Molecular dynamics simulation and luminescence

- properties of Eu^{3+} doped molybdenum gadolinium borate glasses for red emission,” *J Alloys Compd*, vol. 813, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.151914.
- [36] P. Subbalakshmi and N. Veeraiah, “Study of $\text{CaO-WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass system by dielectric properties, IR spectra and differential thermal analysis”, *Journal of Non-crystalline solids*, vol. 298, no. 1, pp. 89-98, 2002, doi: 10.1016/S0022-3093(01)01039-0.
- [37] Abbas L. et al., “Chemical durability of $\text{MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{O-MoO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *J Therm Anal Calorim*, vol. 90, no. 2, pp. 453–458, 2007, doi: 10.1007/s10973-006-7673-4.
- [38] A. M. Abdelghany and A. H. Hammad, “Impact of vanadium ions in barium borate glass,” *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 137, pp. 39–44, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.08.012.
- [39] R. Mahiou *et al.*, “Effect of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions concentration on the mechanical, structural, and photoluminescence properties of phosphate glass fibers”, *Opt Mater (Amst)*, vol. 122, p. 111664, 2021, doi: 10.1016/j.optmat.2021.111664.
- [40] L. Zhang, M. Peng, G. Dong, and J. Qiu, “An investigation of the optical properties of Tb^{3+} -doped phosphate glasses for green fiber laser,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 34, no. 7, pp. 1202–1207, 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.01.031.
- [41] Y. Yu, F. Song, C. Ming, J. Zhang, and F. Wang, “Photoluminescence properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ tri-doped phosphate glass and glass ceramics for white-light-emitting diodes,” *Appl Opt*, vol. 52, no. 23, pp. 5606–5610, Aug. 2013, doi: 10.1364/AO.52.005606.
- [42] X. Liu, G. Chen, Y. Chen, and T. Yang, “Luminescent characteristics of $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ tri-doped phosphate transparent glass ceramics for white

- LEDs,” *J Non Cryst Solids*, vol. 476, pp. 100–107, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.032.
- [43] K. Jha and M. Jayasimhadri, “Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 4, pp. 1402–1411, Apr. 2017, doi: 10.1111/jace.14668.
- [44] M. J. Xia and R. K. Li, “Crystal structure and characterization of mixed anion compounds $\text{Rb}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MO}_4)$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$),” *Solid State Commun*, vol. 201, pp. 102–106, 2015, doi: 10.1016/j.ssc.2014.09.023.
- [45] K. V. Terebilenko, I. V. Zatovsky, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik, and O. V. Shishkin, “ $\text{K}_2\text{Ho}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$,” *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online*, vol. 64, no. 11, 2008, doi: 10.1107/S160053680803287X.
- [46] M. Daub, A. J. Lehner, and H. A. Höpfe, “Synthesis, crystal structure and optical properties of $\text{Na}_2\text{RE}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Tb-Lu}$),” *Dalton Transactions*, vol. 41, no. 39, pp. 12121–12128, Oct. 2012, doi: 10.1039/c2dt31358h.
- [47] К. В. Теребіленко та ін., “Синтез $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Na}, \text{K}; \text{M}^{\text{VI}}=\text{Mo}, \text{W}$) в умовах кристалізації з розчинів-розплавів”, *Доп. Нац. Ак. наук України*. №. 8, с. 117-122, 2011.
- [48] I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko, N. S. Slobodyanik, V. N. Baumer, and O. V. Shishkin, “Synthesis, characterization and crystal structure of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$,” *J Solid State Chem*, vol. 179, no. 11, pp. 3550–3555, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jssc.2006.07.027.
- [49] M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, J. Legendziewicz, and G. Boulon, “ Eu^{3+} luminescence from different sites in a scheelite-type cadmium molybdate red phosphor with vacancies,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 3, no. 33, pp. 8582–8594, Jul. 2015, doi: 10.1039/c5tc01109d.

- [50] Y. Hasegawa, Y. Wada, and S. Yanagida, "Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 5, no. 3, pp. 183–202, Dec. 31, 2004. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.003.
- [51] G. B. Nair, H. C. Swart, and S. J. Dhoble, "A review on the advancements in phosphor-converted light emitting diodes (pc-LEDs): Phosphor synthesis, device fabrication and characterization," *Progress in Materials Science*, vol. 109. Elsevier Ltd, Apr. 01, 2020. doi: 10.1016/j.pmatsci.2019.100622.
- [52] T. Grzyb and A. Tyimiński, "Up-conversion luminescence of GdOF:Yb³⁺·Ln³⁺ (Ln = Ho, Tm, Er) nanocrystals," *J Alloys Compd*, vol. 660, pp. 235–243, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.122.
- [53] P. Yasaka, J. Kaewkhao, "Luminescence from lanthanides-doped glasses and applications: A review", *4th International Conference on Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (ICICI-BME)*, pp. 4-15, 2015, doi: 10.1109/ICICI-BME.2015.7401304
- [54] M. Shang, C. Li, and J. Lin, "How to produce white light in a single-phase host?," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 5, pp. 1372–1386, 2014. doi: 10.1039/c3cs60314h.
- [55] G. B. Nair, A. Kumar, H. C. Swart, and S. J. Dhoble, "Improved steady-state photoluminescence derived from the compensation of the charge-imbalance in Ca₃Mg₃(PO₄)₄:Eu³⁺ phosphor," *Ceram Int*, vol. 45, no. 17, pp. 21709–21715, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.171.
- [56] J. Lakde, C. M. Mehare, K. K. Pandey, N. S. Dhoble, and S. J. Dhoble, "Recent development of Eu³⁺-doped phosphor for white LED application: A review," in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Jun. 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1913/1/012029.

- [57] A. Tiwari and S. J. Dhoble, “Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review,” *Luminescence*, vol. 35, no. 1., pp. 4–33, Feb. 01, 2020. doi: 10.1002/bio.3712.
- [58] X. Huang, H. Guo, and B. Li, “Eu³⁺-activated Na₂Gd(PO₄)(MoO₄): A novel high-brightness red-emitting phosphor with high color purity and quantum efficiency for white light-emitting diodes,” *J Alloys Compd*, vol. 720, pp. 29–38, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.251.
- [59] D. Wen, J. Feng, J. Li, J. Shi, M. Wu, and Q. Su, “K₂Ln(PO₄)(WO₄):Tb³⁺,Eu³⁺ (Ln = Y, Gd and Lu) phosphors: Highly efficient pure red and tuneable emission for white light-emitting diodes,” *J Mater Chem C Mater*, vol. 3, no. 9, pp. 2107–2114, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4tc02406k.
- [60] Z. Jia *et al.*, “Engineering mixed polyanion red-emitting Rb₂Bi(PO₄)(WO₄):Eu³⁺ phosphors with negligible thermal quenching and high quantum yield,” *J Alloys Compd*, vol. 844, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155875.
- [61] X. He, M. Guan, N. Lian, J. Sun, and T. Shang, “Synthesis and luminescence characteristics of K₂Bi(PO₄)(MO₄):Eu³⁺ (M = Mo,W) red-emitting phosphor for white LEDs,” *J Alloys Compd*, vol. 492, no. 1–2, pp. 452–455, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.138.
- [62] H. Guo and X. Huang, “Low-temperature solid-state synthesis and photoluminescence properties of novel high-brightness and thermal-stable Eu³⁺-activated Na₂Lu(MoO₄)(PO₄) red-emitting phosphors for near-UV-excited white LEDs,” *J Alloys Compd*, vol. 764, pp. 809–814, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.156.
- [63] X. Huang, B. Li, and H. Guo, “Highly efficient Eu³⁺-activated K₂Gd(WO₄)(PO₄) red-emitting phosphors with superior thermal stability for

- solid-state lighting,” *Ceram Int*, vol. 43, no. 13, pp. 10566–10571, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.123.
- [64] K. V. Terebilenko, S. G. Nedilko, V. P. Chornii, V. M. Prokopets, M. S. Slobodyanik, and V. V. Boyko, “Structural and optical properties of langbeinite-related red-emitting $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:Eu$ phosphors,” *RSC Adv*, vol. 10, no. 43, pp. 25763–25772, Jul. 2020, doi: 10.1039/d0ra04975a.
- [65] M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, Shape: Program. for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools, Departament de Química Física, Departament de Química Inorgànica, and Institut de Química Teòrica i Computacional—Universitat de Barcelona: Barcelona, Spain, 2013.
- [66] K. S. Shaaban, E. S. Yousef, S. A. Mahmoud, E. A. Wahab, E. R. Shaaban, “Mechanical, structural and crystallization properties in titanate doped phosphate glasses”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, pp. 4655-4663, 2020, doi: 10.1007/s10904-020-01574-x.
- [67] I. Oliva, A. Masuno, H. Inoue, *et al.*, “Adiabatic small polaron hopping in $K_2O-WO_3-Nb_2O_5-P_2O_5$ glasses”, *Solid State Ionics.*, vol. 255, pp. 56-59, 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2013.12.002.
- [68] W. A. Pisarski, L. Žur, T. Goryczka, *et al.*, “Structure and spectroscopy of rare earth–doped lead phosphate glasses”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, pp. 90-98, no. 145, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.106.
- [69] K. Jha, M. Jayasimhadri, “Structural and emission properties of Eu^{3+} -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, pp. 1402-1411, 2017, doi: 10.1111/jace.14668.

- [70] Q. Wang, M. Liao, Q. Lin, M. Xiong, Z. Mu, F. Wu, “A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 850, pp. 156744, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156744.
- [71] P. Dang et al., “Recent advances in bismuth ion-doped phosphor materials: structure design, tunable photoluminescence properties, and application in white LEDs”, *Advanced Optical Materials*, vol. 8, no. 16, pp.1901993, 2020, doi: 10.1002/adom.201901993.
- [72] A. G Bispo-Jr, L. F. Saraiva, S. A. Lima, A. M. Pires, M. R. Davolos, “Recent prospects on phosphor-converted LEDs for lighting, displays, phototherapy, and indoor farming”, *Journal of Luminescence*, vol. 237, pp. 118167, 2021, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118167.
- [73] I. Khan, *et al.*, “Energy transfer phenomenon of Gd^{3+} to excited ground state of Eu^{3+} ions in $Li_2O-BaO-Gd_2O_3-SiO_2-Eu_2O_3$ glasses”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 210, pp. 21-29, 2019, doi: 10.1016/j.saa.2018.11.008.
- [74] P. Ramakrishna, *et al.*, “Structural characterization, $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ energy transfer and radiative properties of Gd/Eu in codoped $Li_2O-ZnO-SrO-B_2O_3-P_2O_5$ glass”, *Optical Materials*, vol. 125, pp. 112060, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112060.
- [75] K. V. Terebilenko, V. P. Chornii, A. V. Lysenko, O. V. Petrenko, S. G. Nedilko, M. S. Slobodyanik, “Influence of Isostructural Substitution of Gadolinium By Europium (III) on the Luminescent Properties of $K_3Gd(PO_4)_2:Eu$ ”, *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 57, pp. 121-125, 2021, doi: 10.1007/s11237-021-09680-8.

- [76] M. Xie, *et al.*, “Host absorption sensitizing and energy transfer to Eu^{3+} by Gd^{3+} in $\text{Ba}_6\text{Gd}_{2-x}\text{Na}_2\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 201, pp. 18-23, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.02.022.
- [77] B. Fan, S. Qi, W. Zhao, S. Li, S. An, “Photoluminescence properties and energy transfer of red phosphors $\text{Y}_2\text{P}_4\text{O}_{13}:\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ”, *Journal of Luminescence*, vol. 196, pp. 520-524, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2017.12.015.
- [78] Y. Chen, Y. Lan, G. Zhang, W. Peng, Y. Chen, X. He, J. Wang, “Luminescence properties of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors for WLEDs”, *Dalton Transactions*, vol. 50, no. 18, pp. 6281-6289. 2021, doi: 10.1039/D1DT00547B.
- [79] J. Grigorjevaite, A. Katelnikovas, “Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 8, no. 46, pp. 31772-31782, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b11766.
- [80] J. Grigorjevaite, E. Ezerskyte J. Páterek, S. Saitzek, A. Zabiliūtė-Karaliūnė, P. Vitta, A. Katelnikovas, “Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Sm}^{3+}$ phosphors for horticultural and general lighting applications”, *Materials Advances*, vol. 1, no. 5, pp. 1427-1438, 2020, doi: 10.1039/D0MA00369G.
- [81] X. He, M. Guan, N. Lian, J. Sun, T. Shang, “Synthesis and luminescence characteristics of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MO}_4):\text{Eu}^{3+}$ (M= Mo, W) red emitting phosphor for white LEDs”, *Journal of alloys and compounds*, vol. 492, no. 1- 2, pp. 452-455, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.138.
- [82] Huang, Hongwei; Chen, Gong; Wang, Shuobo; Kang, Lei; Lin, Zheshuai; Zhang, Yihe (2014). A novel Bi-based phosphomolybdate photocatalyst $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$: Crystal structure, electronic structure and photocatalytic

- 147 activity. *Materials Research Bulletin*, 51(), 455– 459. doi: 10.1016/j.materresbull.2014.01.002.
- [83] F. Baur, T. Jüstel, “Eu³⁺ activated molybdates - Structure property relations”, *Optical Materials:X*, vol. 1, pp. 100015, 2019, doi: 10.1016/j.omx.2019.100015.
- [84] V. Singh, B. R. V. Rao, A. S. Rao, J. L. Rao, M. Irfan, “Photoluminescence and electron spin resonance study on narrow-band UVB emitting Gd-doped LaPO₄ phosphors”, *Optik*, vol. 206, pp. 164020, 2020)..
- [85] <https://www.waveformlighting.com/tech/calculate-color-temperature-cct-from-cie-1931-xy-coordinates>.
- [86] J. J. Velázquez, J. Mosa, G. Gorni, R. Balda, J. Fernández, L. Pascual, Y. Castro, “Transparent SiO₂-GdF₃ sol-gel nano-glass ceramics for optical applications”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 89, pp. 322-332, 2019, doi: 10.1007/s10971-018-4693-z.
- [87] E. G. Villabona-Leal, L. A. Diaz-Torres, H. Desirena, J. L. Rodríguez-López, E. Pérez, O. Meza, “Luminescence and energy transfer properties of Eu³⁺ and Gd³⁺ in ZrO₂”, *Journal of Luminescence*, vol. 146, pp. 398-403, 2014, doi: 10.1016/j.jlumin.2013.10.002.
- [88] I. Ullah, G. Rooh, S. A. Khattak, S. Kothan, J. Kaewkhao, I. Khan, “Effective red-orange luminescence and energy transfer from Gd³⁺ to Eu³⁺ in lithium gadolinium magnesium borate for optical devices”, *Journal of NonCrystalline Solids*, vol. 569, pp. 120927, 2021, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120927.
- [89] J. F. Shackelford, R. H. Doremus, “Ceramic and glass materials. Structure, properties and processing”, *Springer*, pp. 28-329, 2008.

- [90] Tick, N. F. Borrelli, I. M. Reaney, “The relationship between structure and transparency in glassceramic materials”, *Optical Materials*, vol. 15, pp. 81-91, 2000, doi: 10.1016/S0925-3467(00)00017-3.
- [91] G. H. Beall, L. R. Pinckney, “Nanophase glass-ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 5-16, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01716.x.
- [92] G. P. Kothiyal, M. Goswami, B. Tiwari, *et al.*, “Some recent studies on glass/glass-ceramics for use as sealants with special emphasis for high temperature applications”, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 1, pp. 110-129, 2012, doi: 10.1007/s40145-012-0009-x.
- [93] V. Marghussian, “Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications”, *Norwich, London: William Andrew*, 2015.
- [94] E. Fiume, C. Migneco, E. Verné, F. Baino, “Comparison between bioactive sol-gel and melt-derived glasses/glassceramics based on the multicomponent $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ system”, *Materials*, vol. 13, no. 3, pp. 540, 2020, doi: 10.3390/ma13030540.
- [95] M. J. Davis, “Practical aspects and implications of interfaces in glassceramics: A review”, *International Journal of Materials Research*, vol. 99, no. 1, pp. 120-129, 2008, doi: 10.3139/146.101599.
- [96] C. J. R. Gonzalez-Oliver, P. S. Johnson, P. F. James, “Influence of water content on the rates of crystal nucleation and growth in lithia-silica and soda-lime-silica glasses”, *Journal of Materials Science*, vol. 14, pp. 1159-1169, 1979, doi: 10.1007/BF00561300.
- [97] S. M. Lynch, J. E. Shelby, “Crystal clamping in lead titanate glass-ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, no. 6, pp. 424-427, 1984, doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19729.x.

- [98] M. P. Shepilov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, “Light scattering in glass-ceramics: revision of the concept”, *JOSA B*, vol. 35, no. 7, pp. 1717- 1724, 2018, doi: 10.1364/JOSAB.35.001717.
- [99] M. P. Shepilov, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin, *et al.*, “Effect of low NiO doping on anomalous light scattering in zinc aluminosilicate glass-ceramics”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 473, pp. 152-169, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.012.
- [100] P. Lopez-Iscoa, T. Salminen, T. Hakkarainen, *et al.*, “Effect of partial crystallization on the structural and luminescence properties of Er³⁺ -doped phosphate glasses”, *Materials*, vol. 10, no. 5, pp. 473, 2017, doi: 10.3390/ma10050473.
- [101] R. Sen, N. N. G. Boetti, M. Hokka, L. Petit, “Optical, structural and luminescence properties of oxyfluoride phosphate glasses and glass-ceramics doped with Yb³⁺”, *Journal of Non-Crystalline Solids: X.*, vol. 1, pp. 100003, 2019, doi: 10.1016/j.nocx.2018.100003.
- [102] A. M. Al-Syadi, M. S. Al-Assiri, H. M. Hassan, M. M. El-Desoky, “Grain size effects on the transport properties of Li₃V₂(PO₄)₃ glass– ceramic nanocomposites for lithium cathode batteries”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, pp. 4074-4083, 2016, doi: 10.1007/s10854-015-4266-7.
- [103] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, A. E. Bouari, “Effect of the Na₂O–Nb₂O₅–P₂O₅ glass additive on the structure, dielectric and energy storage performances of sodium niobate ceramics”, *Heliyon*, vol. 7, no. 5, pp. e07113, 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07113.
- [104] K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, V. N. Baumer, M. S. Slobodyanik, O. V. Petrenko, O. V. Khomenko, V. P. Dotsenko, “Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped K₃La(PO₄)₂”, *Cryst.*

Res. Technol, vol. 53, no. 10, pp. 1800158, 2008, doi:
10.1002/crat.201800158.

[105] R. E. Marsh, “The structure of $\text{Na}_2\text{Y}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$. Corrigendum, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, vol. 43, no. 12, pp. 2470-2470, 1987, doi: 10.1107/S0108270187087274.