

**В.В. БОЙКО, А.С. ВОЛОШИНОВСЬКИЙ,
А.М. ДЕМКІВ, С.Г. НЕДІЛЬКО, К.В. ТЕРЕБІЛЕНКО,
В.П. ЧОРНІЙ, О.В. ЧУКОВА**

**КОМПОЗИТИ
З НЕОРГАНІЧНИМИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ
ОКСИДАМИ ДЛЯ АГРОБІОЛОГІЧНИХ ТА
БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ**

МОНОГРАФІЯ

ВИДАВНИЦТВО « ЛІРА-К »

КИЇВ - 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**Національний університет
біоресурсів і природокористування України**

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Львівський національний університет імені Івана Франка

**В.В. БОЙКО, А.С. ВОЛОШИНОВСЬКИЙ, А.М. ДЕМКІВ,
С.Г. НЕДІЛЬКО, К.В. ТЕРЕБІЛЕНКО, В.П. ЧОРНИЙ, О.В. ЧУКОВА**

**КОМПОЗИТИ З НЕОРГАНІЧНИМИ
ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ОКСИДАМИ ДЛЯ
АГРОБІОЛОГІЧНИХ ТА БІОМЕДИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ**

Монографія

Видавництво «Ліра-К»

**КИЇВ
2021**

**Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету
біоресурсів і природокористування України
(витяг з протоколу № 3 від 27 жовтня 2021 року)**

В монографії висвітлено способи та умови створення, а також фізико-хімічні властивості композиційних матеріалів: склокерамік, полімер-оксидних структур та наночастинок типу ядро@оболонка. Проаналізовано просторову та електронну будову, морфологію та оптичні, в тому числі і люмінесцентні, властивості згаданих матеріалів з погляду їх застосування в спеціалізованих джерелах світла для споруд закритого ґрунту та як біомаркери і люмінесцентні конвертери для здійснення фотодинамічної терпії. Значну увагу присвячено питанням синтезу та дослідженню властивостей складових таких композитів. Розглянуто сучасні дані щодо формування в структурах як нелегованих, так легованих матеріалів стійких люмінесцентних комплексів. На основі порівняльного аналізу результатів експериментальних та розрахункових досліджень, показано можливі шляхи покращення люмінесцентних характеристик (інтенсивність, спектральний склад випромінювання) таких композиційних матеріалів з погляду їх застосування для агробіологічних та біомедичних потреб.

Для науковців, що спеціалізуються в галузі спектроскопії кристалів та фізики твердого тіла, а також аспірантів та студентів фізичних спеціальностей ЗВО.

Монографія є результатом виконання д/б теми № 110/14-пр-2019 «Підвищення енергоефективності світлодіодів для агробіологічних потреб шляхом створення нових люмінесцентних конверторів», яка виконувалась на кафедрі фізики Національного університету біоресурсів і природокористування України протягом 2019-2021 рр.

Рецензенти:

ТРУБЦІН М.І. - завідувач кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара, доктор фізико-математичних наук, професор;

СЕМЕНЦОВ Ю.І. – провідний науковий співробітник відділу фізико-хімії вуглецевих матеріалів Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ доктор фізико-математичних наук, ст.н.с.;

ВІДЬМАЧЕНКО А.П. – професор кафедри фізики Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор фізико-математичних наук, професор;

Композити з неорганічними люмінесцентними оксидами для агробіологічних та біомедичних застосувань. Монографія/ В.В.Бойко, А.С. Волошиновський, А.М. Демків, С.Г. Неділько, К.В. Тереміленко, В.П. Чорній, О.В. Чукова.- Київ, Видавництво Ліра-К, 2021, 358 с.

ISBN 978-617-520-200-5

© В.В.Бойко, А.С. Волошиновський,
А.М. Демків, С.Г. Неділько, К.В. Тереміленко,
В.П. Чорній, О.В. Чукова, 2021
© Видавництво Ліра-К, 2021

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	6
Список літературних джерел до вступу	12
РОЗДІЛ 1	15
ЧАСТИНА 1. СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІ ДЛЯ СПОРУД ЗАКРИТОГО ГРУНТУ	15
1.1. Стан проблеми та можливості підвищення ефективності світловипромінювачів для споруд закритого ґрунту	18
1.2. Синтез, структура та морфологія нелегованих та легованих люмінесцентними іонами бісмут вмісних оксидних сполук.....	23
1.3. Люмінесцентні властивості Ві-вмісних оксидних сполук	42
1.4. Люмінесцентні властивості Y- та Sc-вмісних фосфатів та молібдатів	73
Висновки до частини 1	82
Список літературних джерел до частини 1	83
ЧАСТИНА 2. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ В КАТІОННІЙ ТА АНІОННІЙ ПІДГРАТКАХ НА СТРУКТУРУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ	93
1.5. Синтез сполук і характеристика їх структури та морфології.....	95
1.6. Електронна зонна структура деяких оксидних кристалів	110
1.8. Центри власної та домішкової люмінесценції в фосфатах та молібдатах	125
1.9. Вплив фторування на власну та домішкову люмінесценцію оксидів	143
Висновки до частини 2.....	153
Список літературних джерел до частини 2	155
РОЗДІЛ 2	162
ОКСИДНІ КОМПОЗИЦІЇ, ПЕРСПЕКТИВНІ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СКЛО – КЕРАМІЧНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ.....	162
2.1. Склоутворення та кристалізація в оксидних системах.....	164
2.2. Загальні оптичні характеристики деяких перспективних оксидних систем	170
2.3. Молібдатні системи: виготовлення та властивості	173
2.4. Фосфатні системи: виготовлення та властивості	183
2.5. Керамічні та скло-керамічні композити із бісмут-оксидом та їх оптичні властивості	192
2.6. Функціоналізація фосфатно-молібдатних стекол оксидом бісмуту: структура, морфологія та результати досліджень їх оптичних властивостей.....	197
2.7. Ванадатні системи: виготовлення та властивості	209
2.8. Вплив температури на характеристики розроблених джерел білого випромінювання. Порівняння із характеристиками комерційних «білих» світлодіодів	216
2.9. Боратні стекла як основа скло-керамічних композитів	224

2.10. Оптимальні умови синтезу та оптимальний вміст компонентів ванадато-боратних склокерамік.....	255
Висновки до розділу 2.....	267
Список літературних джерел до розділу 2.....	269
РОЗДІЛ 3.....	285
ЗАСТОСУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ОКСИДІВ ТА КОМПОЗИТИВ ДЛЯ ФОТОДИНАМІЧНОЇ ТЕРАПІЇ.....	285
3.1. Люмінесцентні композиційні структури типу ядро@оболонка на основі NaREF_4 (RE = Y, Nd, Gd, Er, Tm, Yb).....	292
3.2. Люмінесцентні композиційні структури ядро@оболонка на основі оксидів..	315
Висновки до розділу 3.....	347
Список літературних джерел до розділу 3.....	348

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

YAG	–	ітрій алюмінієвий гранат, $Y_3Al_5O_{12}$
HTMP	–	високотемпературна фаза $BiPO_4$
LTMP	–	низькотемпературна фаза $BiPO_4$
АРФ	–	активна радіація фотосинтезу
ВЗ	–	валентна зона
ЕД	–	електродипольний перехід
ЗП	–	зона провідності
ІЛП	–	імпульсне лазерне напилення
ІЧ	–	інфрачервоне поглинання
МД	–	магнітодипольний перехід
ПГЕС	–	парціальні густини електронних станів
ПЕ	–	перехідний елемент
ПСК	–	прозора склокераміка
РЗЕ	–	рідкісноземельний елемент
РФА	–	рентгенофазовий аналіз
СЕМ	–	скануюча електронна мікроскопія
СД	–	світлодіод
СДС	–	світлодіодне джерело світла
СІЧ	–	середній інфрачервоний діапазон
ТФЕГ	–	теорія функціоналу електронної густини
УФ	–	ультрафіолет
ФДТ	–	фотодинамічна терапія
ФЛ	–	фотолюмінесценція
ЦЛ	–	центр люмінесценції

ВСТУП

Цю книгу спрямовано на опис особливостей процесів синтезу та властивостей люмінесцентних матеріалів які можуть знайти, або ж уже знаходять застосування в сучасних агротехнічних та біо-медичних технологіях, в агро-біо-медичній інженерії. Однак, для впровадження таких матеріалів до широкої практики необхідно вирішити ряд чисто наукових та прикладних задач.

В цій роботі автори намагалися показати зв'язок між умовами синтезу, складом і процедурами виготовлення (обробки) люмінесцентних матеріалів та ефективністю їх фотолюмінесценції (ФЛ), стабільністю оптичних, світлових, механічних характеристик тощо. Якщо йдеться щодо світловипромінювальних пристроїв для агротехніки, то тут маємо задачу створення спеціалізованих енергозберігаючих світлодіодних джерел світла (СДС), застосування яких має підвищити продуктивність сільськогосподарських рослин і забезпечити можливість керування продукційним процесом. Результати описаних тут досліджень показують, що вони створюють засади для розробки і виробництва нових ефективних багатофункціональних люмінесцентних матеріалів, які можуть знайти застосування в нових агро/біотехнологіях та в медичній практиці. Дійсно, є загальновідомим, що, на сьогодні, в оранжереях і теплицях рослини вирощують в умовах світлокультури: дозування, ритм, склад, інтенсивність світла, за допомогою якого регулюють як фотосинтез, так і прискорене формування і розвиток рослин. Важливим для життя рослин є світловий діапазон 380 - 710 нм. Це, так звана, активна радіація фотосинтезу (АРФ) [1-4]. Ефективність опромінення буде максимальною, якщо її спектр буде співпадати із спектром ефективності фотосинтезу, який складається із ряду смуг. Нагальною є потреба у джерелах, які випромінюють у вузьких діапазонах, що відповідають спектру фотосинтезу, так і таких, що мають «білий» спектр [4, 5]. Її можна

задовільнити шляхом нанесення на поверхню базового одноколірного світлодіоду (СД) люмінофору, який світло СД перетворює у люмінесцентне випромінювання іншого потрібного діапазону (перший тип СД), або ж у широкосмугове випромінювання, що покриває весь АРФ діапазон (другий тип СД). На сьогодні, ця проблема є актуальною, не дивлячись на те, що цим питанням наукова спільнота і автори цієї книги приділяють значну увагу.

Синтезу та дослідженням нових оксидних сполук, оксидних композитів на їх основі, зокрема скло-кераміці, та нових полімерних матриць як оптичних матеріалів для створення нових білих світлодіодів та агро- і біомедичних застосувань, останнім часом приділяється значна увага як за кордоном, так і в Україні [6-10]. Зокрема, досить детально, як на сьогодні, вивчено вплив домішок іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) на структуру та люмінесценцію сполук на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів тощо [6-8]. Однак, що стосується нових матеріалів для перетворення і концентрування світла в активних діапазонах фотосинтезу, то тут рішень і пропозицій щодо розширення переліку придатних для цього матеріалів поки що не запропоновано, а тому на практиці використовують не спеціалізовані, а звичайні освітлювальні світлодіоди [1 - 5]. Разом із тим слід наголосити, що в останні роки постало питання нестабільності характеристик люмінофорів звичайних СДС на полімерній основі (зв'язуюча полімерна матриця покриття внаслідок дії світла та нагрівання досить швидко старіє - це є особливо актуальним для потужних світлодіодів, оскільки призводить до погіршення ефективності конвертера, зміни кольорових координат свічення, і в цілому – до зменшення надійності приладу та тривалості його експлуатації), що призвело до збільшення уваги до створення безполімерних оксидних неорганічних люмінофорів для СДС [7, 10]. Як відомо, комерційно поширеним люмінофором для білих СД є ітрій алюмінієвий гранат (YAG), легований церієм, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) [6, 8]. Цей люмінофор частково

перетворює фіолетово–синє випромінювання InGaN СД у жовте світло. Для потреб біо/агроінженерії використовують «червоні» світлодіоди, однак ефективність їх використання є невисокою внаслідок неспівпадіння спектра випромінювання та діапазону поглинання світла хлорофілами [9, 10]. Тому проблема ефективного використання випромінювання СДС в умовах світлокультури залишається невирішеною. Таким чином, за станом на сьогодні важливим завданням є розробка спеціально пристосованих для агро- біотехнічних задач світлодіодних джерел світла. Над цим працюють науковці різних країн і, зокрема, автори цієї книги.

Так, результати попередніх досліджень авторів вказали певні напрями вирішення проблеми енергозберігаючої світлокультури при використанні СДС. Ними було з'ясовано закономірності синтезу та характеристики різноманітних неорганічних люмінофорів, перспективних для вирішення описаних проблем; визначені особливості одержання оксидних систем мультифазного складу, побудовано моделі їх центрів люмінесценції (ЦЛ). Певні люмінофори було апробовано у композиції із конкретними СД. Результатом поєднання зусиль спеціалістів з фізики, хімії та біології є створені адекватні фізичні та хімічні моделі, пояснення процесів поглинання, передачі енергії та випромінювання, що і створило основу для успішної розробки описаних в цій книзі нових люмінофорів, і їх апробації, як матеріалів для ефективних СДС.

Детальніше, як це вони роблять і, що пропонують робити надалі аби досягти прогресу в вирішенні окреслених проблем, також можна довідатися із цієї книги. Якщо коротко, то перша ідея авторів полягала в тому, що для перетворення і концентрування світла базового СД в активних діапазонах фотосинтезу пропонується виконувати на основі одного й того ж набору хімічних елементів створювати мультифазну оксидну сполуку, ФЛ властивості оптичних центрів якої у різних фазах якої є різними. Варіювання складом та внеском фаз дозволить здійснювати управління спектром випромінювання оксидної сполуки, в цілому. По

друге, автори виходили з того, що необхідно забезпечувати опромінення рослин не тільки в смугах ефективного фотосинтезу, а і водночас, широкосмуговим - «білим» світлом. Для цього слід створювати такі оксидні системи, де люмінесцентні властивості виявляє не тільки складний центр люмінесценції (ЦЛ), але й оксидна матриця, в якій його сформовано. Саме її свічення має забезпечувати широкосмуговий компонент люмінесценції. Таким чином, варіювання відносним вмістом фаз компонентів та матриці, а отже і кількістю властивих їм центрів люмінесценції, дасть можливість управляти спектрально-люмінесцентними властивостями люмінофору.

Дані, отримані авторами та аналіз літератури показують, що перспективними для таких цілей є складні оксидні іонно-ковалентні сполуки, де ефективна інженерія оптичних, зокрема, ФЛ властивостей може здійснюватися шляхом варіювання складу та структури центрів люмінесценції та сполуки, де створюють центри типу «ядро-оболонка (core-shell). Складні ЦЛ можуть бути сформовані в оксидних мікро/нанорозмірних твердих розчинах складнооксидних сполук, катіонна підрешітка яких може містити іони лужних, лужноземельних елементів, іони вісмуту, титану та активаторні іони рідкісноземельних (РЗЕ) або перехідних елементів (ПЕ), а аніонну підрешітку утворено молекулярними аніонами типу XO_4 , де $\text{X} = \text{Mo}, \text{V}, \text{Ge}$, або їх композиціями типу: $\text{VO}_4 + \text{MoO}_4$, $\text{GeO}_4 + \text{MoO}_4$ тощо. Свічення таких ЦЛ може ефективно збуджуватися в діапазоні від вакуумного УФ до ближнього УФ та Ф світла, що забезпечується сильним поглинанням групи XO_4 та поглинанням в смугі з переносом заряду до іона РЗЕ^{3+} . Як це продемонстровано у відповідних розділах книги, для створення матеріалів та центрів згаданих типів необхідно оптимізувати умови синтезу і структуру нових оксидних матеріалів, легованих іонами РЗЕ або ПЕ); модифікувати властивості люмінофорів у напрямі підвищення ефективності перетворення спектрів випромінювання СДС шляхом

формування центрів поглинання та люмінесценції у складі: іони РЗЕ або ПЕ, іони катіонів лужних або лужноземельних чи ртутеподібних елементів; аніони фтору; виготовляти і досліджувати властивості (структурні, морфологічні, оптичні, люмінесцентні) оксидних і полімерних компонентів та їх модельних композитів.

Розроблені в літературі та авторами способи створення, модифікації і управління оптичними властивостями оксидних люмінофорів для потреб агро/біотехнологій дозволять підвищити ефективність використання енергоресурсів при тепличному способі вирощування рослин, що є актуальним як в межах окремої країни, так і для загальнолюдської спільноти. Пропоновані ідеї, підходи, способи дозволять оптимізувати характеристики люмінофорів, розроблених спеціально для використання СДС в агротехніці, чим забезпечать їх перевагу над неспеціалізованими комерційними СДС, які сьогодні, використовуються в теплицях та оранжереях [1-5].

Оптично-активні, зокрема, люмінесцентні матеріали, і серед них оксидні, уже досить широко застосовуються в медицині. Цей напрям також висвітлено в цій книзі. Наприклад, тут записано оксид цирконію, ZrO_2 , який може використовуватися як матеріал для біомаркерів та зубних імплантів [11, 12]. В порівнянні з відомими фторидами, біосумісність багатьох оксидних матеріалів може бути суттєво кращою. Особливо це стосується фосфатів кальцію, композити з яких застосовуються при інженерії кісток [13]. З іншого боку, якщо говорити про застосування саме люмінесцентних композиційних матеріалів в медицині та біологічних дослідженнях, то тут коло оксидних об'єктів суттєво зменшується, що пов'язано із поглинанням світла тканинами організмів. На сьогодні кількість досліджень люмінесцентних оксидних наночастинок типу ядро@оболонка є взагалі незначною в порівнянні з фторидними наночастинками такого типу. На можливість створення люмінесцентних оксидних композитів типу ядро@оболонка для біомедичних застосувань

вказує і те, що для синтезу наночастинок простих та складних оксидів застосовують ті ж методи, що і для фторидів. Гідро(сольво)термальний метод дозволяє одержати кристаліти оксидних сполук (наприклад, $(La, Y)_2O_3$, $La_2(MoO_4)_3$, $(Y, Yb)PO_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, $GdVO_4$, $PbTiO_3$, $KNbO_3$) певної форми та розмірів при досить низьких температурах. Простим і швидким способом для одержання наночастинок багатьох оксидних матеріалів є, також, метод співсаджень.

Одним із важливих напрямків застосування люмінесцентних матеріалів в медицині є фотодинамічна терапія (ФДТ) – терапевтичний метод для руйнування небажаних клітин та утворень, який характеризується малою інвазивністю, високою селективністю та ефективністю. Суть методу фотодинамічної терапії полягає в тому, що при дії світла певної довжини хвилі на деякі матеріали (фотосенсибілізатори) відбуваються процеси, які призводять до утворення цитотоксичних речовин, серед яких синглетний кисень та інші активні форми кисню. Це дає змогу проводити терапію досить локально за рахунок освітлення лише потрібних ділянок. Фотодинамічна терапія може бути використана і як антимікробний або противірусний метод. При цьому, використання ФДТ поряд із хіміотерапією дозволяє зменшити кількість медикаментів, які необхідні для ефективного лікування. Більше того, на відміну від хіміотерапії, метод ФДТ може стимулювати імунну систему до протидії певним збудникам.

Одним із перспективних напрямків створення ефективних комбінованих систем фотосенсибілізаторів для ФДТ є композити типу «ядро-оболонка» (core-shell). Як правило, це нанорозмірні (~ 10 нм) частинки, які характеризуються низькою цитотоксичністю [14]. Історично перші композиційні системи типу ядро-оболонка для ФДТ були створені на основі полімерів [15]. В той же час використання композитів на основі металів та керамік дозволяє легше контролювати розмір частинок та одержати підвищену ефективність генерації активних форм кисню. Так,

автори значну увагу приділили опису результатів та аналізу висновків зроблених в літературі стосовно таких «ядро-оболонка» люмінесцентних систем як $\text{ZnO@Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SiO}_2@\text{RE}_2\text{O}_3$, де RE = Y та лантанойди, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}@\text{SiO}_2$, $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ тощо, та системам, де ядро і оболонка містять люмінесцентні іони. Серед останніх $\text{Eu}:\text{La}_2\text{O}_3@\text{Tb}:\text{Y}_2\text{O}_3$ та $\text{Tb}:\text{Y}_2\text{O}_3@\text{Eu}:\text{La}_2\text{O}_3$.

Підприємства, що випускають згадані вище джерела світла і люмінофори, без сумніву, є зацікавленими в у виробництві нових люмінесцентних матеріалів, а виробники рослинної продукції - у придбанні енергозберігаючого обладнання, де вони використовуються. Держава, в цілому, також зацікавлена у виробництві економних джерел світла, адже ж їх впровадження можливе не тільки в агро-, біо- і медсекторі, але й в інших галузях науки і виробництва. Описані нові методи, способи і підходи до створення конкурентноспроможних технологій отримання нових світлотехнічних матеріалів і пристроїв можуть бути використані і в інших галузях економіки і виробництва.

Висвітленню цих питань, розвитку зазначених галузей науки і технологій і присвячено цю книгу.

Список літературних джерел до вступу

1. Tazawa, S. (1999). Effects of various radiant sources on plant growth (Part 1). *Japan Agricultural Research Quarterly*, 33, 163-176.
2. Darko, E., Heydarizadeh, P., Schoefs, B., & Sabzalian, M. R. (2014). Photosynthesis under artificial light: the shift in primary and secondary metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1640), 20130243.
3. Bantis, F., Ouzounis, T., & Radoglou, K. (2016). Artificial LED lighting enhances growth characteristics and total phenolic content of *Ocimum*

- basilicum, but variably affects transplant success. *Scientia Horticulturae*, 198, 277-283.
4. Речина, О. М., Куценко, Ю. М., & Вужицький, А. В. (2011). Застосування світлодіодів як перспективних джерел світла в теплицях. *Праці ТДАТУ*, 3 (11), 143-147.
 5. Червінський, Л. С., Сторожук, Л. О., & Луцак, Я. М. (2015). Щодо доцільності застосування ультрафіолетового випромінювання в процесі вирощування рослин в спорудах закритого ґрунту. *Енергетика і автоматика*, (1), 82-87.
 6. Dotsenko, V. P., Berezovskaya, I. V., Voloshinovskii, A. S., Zadneprovski, B. I., & Efrushina, N. P. (2015). Luminescence properties and electronic structure of Ce³⁺-doped gadolinium aluminum garnet. *Materials Research Bulletin*, 64, 151-155.
 7. Gai, S., Li, C., Yang, P., & Lin, J. (2014). Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, 114(4), 2343-2389.
 8. Tucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2015). Synthesis and characterization of YAG: Ce phosphors for white LEDs. *Opto-electronics Review*, 23(4), 239-251.
 9. Van den Eeckhout, K., Poelman, D., & Smet, P. F. (2013). Persistent luminescence in non-Eu²⁺-doped compounds: a review. *Materials*, 6(7), 2789-2818.
 10. Li, J., Yan, J., Wen, D., Khan, W. U., Shi, J., Wu, M., ... & Tanner, P. A. (2016). Advanced red phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(37), 8611-8623.
 11. Godlewski, M. M., & Godlewski, M. (2012). Superradiant rare-earth doped nanocrystals in the study of persorption processes in the adult intestine. *Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology Microscopy Book Series*, 582-590.

12. Apratim, A., Eachempati, P., Salian, K. K. K., Singh, V., Chhabra, S., & Shah, S. (2015). Zirconia in dental implantology: A review. *Journal of International Society of Preventive & Community Dentistry*, 5(3), 147-156.
13. Li, Y. H., Wang, Z. D., Wang, W., Ding, C. W., Zhang, H. X., & Li, J. M. (2015). The biocompatibility of calcium phosphate cements containing alendronate-loaded PLGA microparticles in vitro. *Experimental Biology and Medicine*, 240(11), 1465-1471.
14. Dou, Q. Q., Rengaramchandran, A., Selvan, S. T., Paulmurugan, R., & Zhang, Y. (2015). Core-shell upconversion nanoparticle-semiconductor heterostructures for photodynamic therapy. *Scientific Reports*, 5(1), 1-8.
15. Labib, A., Lenaerts, V., Chouinard, F., Leroux, J. C., Ouellet, R., & van Lier, J. E. (1991). Biodegradable nanospheres containing phthalocyanines and naphthalocyanines for targeted photodynamic tumor therapy. *Pharmaceutical Research*, 8(8), 1027-1031.

РОЗДІЛ 1

ЧАСТИНА 1. СВІТЛОВИПРОМІНЮВАЧІ ДЛЯ СПОРУД ЗАКРИТОГО ГРУНТУ

В першій частині цього розділу описано процедури синтезу серій зразків фосфатів та молібдатів, як чистих так і легованих іонами рідкісноземельних елементів: $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_5\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KBi}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MoO}_4)_2$, $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Sc}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{CaMoO}_4:5\%\text{Eu}$. Люмінофори на основі цих матеріалів будуть надалі використані як кристалічна складова склокерамічних та полімерних композитів, які описуються в наступних розділах. Тут, також, наведено результати досліджень структури, морфології та оптичних властивостей синтезованих сполук.

Встановлено, що всі синтезовані зразки при збудженні світлом в ультрафіолетовій та синій спектральних областях при кімнатній температурі характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана із внутрішніми переходами в іонах домішок Eu^{3+} або Pr^{3+} . Власна люмінесценція матриць за даних умов спостерігається лише для нелегованих зразків або як слабкий люмінесцентний сигнал, на фоні якого розташовані смуги випромінювання іонів домішок. Показано, що характеристики структури матриці, в першу чергу симетрія кисневого оточення катіонів, суттєво впливають на інтенсивність та спектр випромінювання іонів європію та празеодиму. Ці ж характеристики залежать і від розміру частинок зразків.

Спільний аналіз спектрів фотолюмінесценції легованих фосфатів та молібдатів разом із спектрами поглинання хлорофілів показав, що сполуки з інтенсивною люмінесценцією, яка відповідає переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в іонах Eu^{3+} і переходів $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ та $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ в іонах Pr^{3+} мають перспективи

використання як люмінофори в світловипромінюючих пристроях для споруд закритого ґрунту.

В оранжереях і теплицях рослини вирощують в умовах світлокультури: дозування, ритм, склад, інтенсивність світла, за допомогою якого регулюють як фотосинтез, так і прискорене формування і розвиток рослин. Важливим для життя рослин є діапазон 380 - 710 нм: фотосинтезуюча активна радіація (ФАР) [1-4]. Ефективність опромінення буде максимальною, якщо її спектр буде співпадати із спектром ефективності фотосинтезу, який складається із ряду смуг. Ці смуги відповідають в основному поглинанню молекулами хлорофілів типу а (максимуми смуг поглинання на 440 та 660 нм) та типу б (максимуми поглинання на 480 та 620 нм), а також молекулами каротинів (смуга в області 400 – 550 нм). При цьому синє світло сприяє розвитку рослини на початковій стадії росту для розвитку кореневої системи, в той час як червоне світло необхідне в період цвітіння та плодоношення. На сьогодні джерела випромінювання в синій спектральній області – сині світлодіоди – мають достатню ефективність перетворення електроенергії в світлову, а енергоефективність джерел червоного світла можна і потрібно удосконалювати. Наразі для споруд закритого ґрунту найбільш ефективними вважаються натрієві лампи високого тиску, але згідно обчислень їх максимальна світловіддача, досягнута в сучасних лампах, становить близько 150 лм/Вт. Дослідження вказують, що використання світлодіодних джерел світла (СДС) може в перспективі дати до 320 люмен на кожен ват електроенергії. На сьогодні найкращі світлодіодні лампи мають світловіддачу близько 100 лм/Вт, тобто суттєво менше значення в порівнянні з натрієвими лампами високого тиску. Серед недоліків сучасних світлодіодів (СД) є досить низька ефективність перетворення електроенергії в світло червоного спектрального діапазону. При цьому це стосується як тих джерел, що випромінюють у вузьких діапазонах, що відповідають спектру фотосинтезу, так і таких, що мають «білий» спектр

[4, 5]. Цей недолік можна компенсувати шляхом нанесення на поверхню базового одноколірного світлодіоду люмінофору, який світло СД перетворює у люмінесцентне випромінювання іншого потрібного діапазону (перший тип СД), або ж у широкосмугове випромінювання, що покриває весь ФАР діапазон (другий тип СД). Синтезу та дослідженням нових оксидних сполук, композитів на їх основі та нових полімерних матриць як оптичних матеріалів, зокрема для білих світлодіодів та біомедичних застосувань, за кордоном приділяється значна увага [6-10]. Вивчено вплив домішок іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) на структуру та люмінесценцію сполук на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів тощо [6-8]. Однак, рішень і пропозицій стосовно нових матеріалів для перетворення і концентрування світла в активних діапазонах фотосинтезу, поки що не запропоновано, а тому на практиці використовують не спеціалізовані, а звичайні освітлювальні світлодіоди [1 - 5]. Комерційно поширеним люмінофором для білих СД є легований церієм ітрієм алюмінієвий гранат, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ [6, 8]. Цей люмінофор частково перетворює фіолетово-синє випромінювання InGaN СД у жовте світло. Для потреб біоагроінженерії використовують «червоні» світлодіоди, однак ефективність їх використання є невисокою внаслідок незгодженості спектра випромінювання СД та спектра поглинання світла хлорофілами [9, 10]. Тому проблема ефективного використання випромінювання СДС в умовах світлокультури залишається невирішеною. Таким чином, розробка світлодіодних джерел світла, спеціально пристосованих для агро/біотехнічних задач є важливим завданням, на сьогодні.

1.1. Стан проблеми та можливості підвищення ефективності світловипромінювачів для споруд закритого ґрунту

За оцінками Міжнародного енергетичного агентства (International Energy Agency, IEA) загальносвітові витрати енергії на освітлення за останні 15 років зменшились з 19 % в 2005 році до близько 7 % від загальних енерговитрат в 2018 році. Одним із факторів такої зміни є перехід підприємств та домогосподарств на енергоефективні освітлювальні пристрої – світлодіодні лампи. На сьогодні ефективність світлодіодних ламп є такою ж як і в ламп денного світла (світлова віддача ≈ 100 Лм/Вт), що майже в 2 рази більше ніж для компактних люмінесцентних ламп (світлова віддача ≈ 60 Лм/Вт) та майже в 10 разів більше ніж для ламп розжарювання (світлова віддача 8 - 18 Лм/Вт). Для світлодіодів є можливість подальшого збільшення їх ефективності. Зокрема, для білих світлодіодів можна досягти «теоретичного» ліміту в ≈ 320 Лм/Вт. Варто зазначити, що цей теоретичний ліміт накладений не тільки фізичними принципами, але й характеристиками приймача випромінювання, яким, в випадку білих світлодіодів, є людське око. Дійсно, максимальна світловіддача на довжині хвилі 555 нм з погляду фізичних законів дорівнює 683 Лм/Вт, однак бачити все лише в зеленому світлі (максимум чутливості ока) не дуже зручно. Тому при оцінці ефективності джерела випромінювання варто брати до уваги особливості задач, в яких це джерело буде використане. Зокрема, при використанні світлодіодів в теплицях потрібно враховувати спектри поглинання рослин (поглинають переважно хлорофіли *a* та *b*). З погляду застосування в теплицях на сьогодні найбільш ефективними вважають натрієві лампи високого тиску, однак використання сучасних світлодіодних джерел випромінювання дозволяє досягти практично такого ж результату в плані урожайності [11].

Стосовно світлодіодів, то наразі найбільш поширеними є такі, що складаються з напівпровідникового чипа та люмінесцентного покриття. З p-n переходу генерується ультрафіолетове (УФ) або синє світло, а

покриття перетворює частину цього світла в люмінесценцію, коригуючи повний спектр випромінювання світлодіода. Саме підбором люмінесцентного покриття можна збільшити енергоефективність світлодіодів, зокрема, білого світла. На сьогодні матеріал червоної компоненти таких діодів (в промисловості використовуються переважно $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ та $YVO_4:Eu^{3+}$) має низьку ефективність свічення, що стимулює наукові дослідження та пошук нових матеріалів з інтенсивною червоною фотолюмінесценцією. Нові люмінесцентні матеріали є одним із основних напрямків наукових досліджень в галузі матеріалознавства в наш час. Основну увагу тут зосереджено на оксидних матеріалах, легованих іонами РЗЕ або перехідних елементів, що пов'язано із гарними фізичними властивостями як домішок, так і матриць.

Як відомо, в спектрах поглинання та випромінювання іонів рідкісноземельних елементів спостерігаються вузькі лінії, пов'язані із внутрішньо-конфігураційними $4f^n$ переходами. Енергетичні рівні основного та збудженого станів РЗЕ іонів (електронні конфігурації $4f^n5d^0$ та $4f^{n-1}5d^1$) мають дві важливі особливості. По-перше, електрони $4f$ – оболонки екрановані зовнішніми заповненими $5s^2$ та $5p^6$ орбіталями. Як результат, рівні енергії, що відповідають електронам на $4f$ оболонці, визначаються в основному властивостями РЗЕ іона. По-друге, $5d$ електрони мають подібні властивості для всіх іонів РЗЕ. Це означає, що взаємодія $5d$ -електрона із кристалічним полем буде приблизно однаковою для усіх іонів РЗЕ. Ці дві властивості є результатом узагальнення даних щодо положення рівнів енергії іонів лантаноїдів в різних неорганічних матрицях. В спектрах випромінювання та поглинання іонів лантаноїдів в різноманітних неорганічних матрицях спостерігаються вузькі (з напівшириною порядку 1 см^{-1}) лінії. Ці лінії пов'язані із внутрішньо-конфігураційними $4f^m$ електронними переходами, які інтенсивно вивчалися протягом останніх кількох десятиліть. В результаті, люмінесцентні прояви таких переходів можуть бути пороховані за розробленими теоретичними

моделями. Існують методики теоретичних розрахунків, які дозволяють оцінити енергії та інтенсивності внутрішньо-конфігураційних $4f^n$ переходів, зокрема, в рамках теорії Джадда-Офельта. Незважаючи на те, що f – оболонка екранована зовнішніми s та p електронними оболонками, на інтенсивність ліній, що відповідають так званим $f-f$ переходам в РЗЕ іонах суттєво впливає найближче оточення іона в матриці. В першу чергу відіграє роль симетрія оточення, яка призводить до часткового зняття виродження електронних рівнів РЗЕ іона. У зв'язку з впливом симетрії оточення ряд заборонених переходів добре проявляються в спектрах поглинання та випромінювання сполук з РЗЕ іонами. Інтенсивність деяких переходів, наприклад таких, як ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в іонах Eu^{3+} та ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ в іонах Pr^{3+} , в десятки разів змінюється при переході від однієї матриці до іншої. Ці переходи називаються надчутливими, а пов'язана із ними люмінесценція має тим більшу інтенсивність, чим нижчою є симетрія оточення РЗЕ іона. Тобто ці переходи найкраще проявляються в випадку коли РЗЕ іон займає місце катіона в позиції з симетрією C_1 . По характеристикам люмінесценції можна також оцінити симетрію позиції, яку займає РЗЕ іон в процесі легування, тому іони Eu^{3+} часто використовують як люмінесцентний структурний зонд [12]. Недоліком РЗЕ іонів є вузькі смуги поглинання в УФ та видимій спектральній ділянці, що веде до низької ефективності поглинання. Цей недолік можна усунути підходящим підбором матриці.

Стосовно матриць варто зазначити, що для оксидних кристалічних сполук характерними є висока температурна стабільність, нетоксичність, стійкість до дії вологи та потужних світлових потоків, можливість одержати інтенсивну люмінесценцію [13, 14]. Остання властивість пов'язана, зокрема, із тим фактом, що оксидні матеріали є чудовими матрицями для іонів РЗЕ у зв'язку з наявністю широких смуг поглинання в спектральних областях від вакуумного ультрафіолету до зеленого світла та можливість передачі поглинутої енергії від матриці до цих іонів [15-19].

Оксидні сполуки з тривалентними катіонами в кристалічній ґратці мають важливу перевагу в плані легування тривалентними іонами РЗЕ, оскільки при заміщенні такого катіона іоном домішки не потребується компенсація заряду. Серед таких тривалентних катіонів особливе місце займають Y^{3+} та Bi^{3+} , оскільки їхні іонні радіуси є дуже близькими до іонних радіусів іонів РЗЕ $^{3+}$ (наприклад, $R(Y^{3+}) = 1,04 \text{ \AA}$, $R(Bi^{3+}) = 1,17 \text{ \AA}$, $R(Pr^{3+}) = 1,13 \text{ \AA}$) [20]. Цей факт дозволяє припустити, що заміщення ітрію або бісмуту в кристалічній ґратці на іон РЗЕ є найбільш ймовірним процесом при легуванні, при цьому спотворення оточення тривалентного катіона буде досить незначним. Це в свою чергу дозволяє відносно легко аналізувати люмінесцентні характеристики оксидних сполук з вісмутом та ітрієм, легованих іонами РЗЕ.

З погляду застосування як оптичні матеріали, Ві-вмісні фосфати, молібдати та вольфрамати активно досліджуються уже протягом тривалого часу [21-27]. Одним із найпростіших, з погляду елементного складу, представників Ві-вмісних оксидних матеріалів є ортофосфат бісмуту, $BiPO_4$. Ця сполука активно досліджувалась, зокрема, як люмінесцентний матеріал при легуванні різними іонами РЗЕ, причому основна увага приділялась використанню Eu^{3+} як домішки. Деякі науковці на основі своїх досліджень висловили думку, що ортофосфат бісмуту є найкращою матрицею для легування іонами РЗЕ [28, 29]. В той же час, зважаючи на інтенсивну ФЛ іонів Pr^{3+} в оксидних матрицях, досить дивним є той факт, що дослідження люмінесцентних властивостей $BiPO_4$, легованого іонами празеодиму було вперше здійснено лише нещодавно виконавцями цієї НДР [30].

Стосовно спектрально-люмінесцентних досліджень легованого Eu^{3+} фосфату $K_3Bi_5(PO_4)_6$ можна зазначити, що наявні літературні дані є неповними та наведені тільки для низьких температур [29, 31]. З іншого боку, подібність оточення іонів Bi^{3+} в сполуках $K_3Bi_5(PO_4)_6$ та $BiPO_4$ дозволяє припустити, що й іони європію, які займають в кристалічній

гратці переважно ті ж позиції, що і бісмут, повинні мати подібні характеристики люмінесценції в зазначених фосфатах. Як було показано в нашій попередній роботі [32], лінії випромінювального переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в BiPO_4 лежать в тій же спектральній області, що й смуга поглинання хлорофілу *b*, що вказує на перспективи застосування $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ як люмінесцентного покриття світлодіодів для теплиць. Зважаючи на те, спектри фотолюмінесценції $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6:\text{Eu}$ для випадку невеликих концентрацій РЗЕ іонів є досить подібними до спектрів $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$, можна припустити, що смуги фотолюмінесценції і при більш високих концентраціях Eu^{3+} в матриці $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ гарно корелюватимуть зі спектрами поглинання хлорофілів.

Люмінесцентні властивості Ві-вмісних молібдатів, легованих іонами РЗЕ вивчались переважно з погляду застосування як активних лазерних середовищ [33]. Однак, останнім часом все більше уваги приділяється дослідженню легованих іонами РЗЕ (європій, празеодим, самарій, диспрозій тощо) сполук молібдатів зі структурою шееліту (структура тетрагонального CaMoO_4) для застосування як червоний компонент СД білого світла. Зокрема, було показано, що сполуки $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ [34], $\text{CsEu}(\text{MoO}_4)_2$ [35] та $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ [36] виявляють червону фотолюмінесценцію з колірними координатами, близькими до NTSC стандарту для червоного люмінофора. До таких сполук належать матеріали складу $\text{RE}_{0.667}\text{MoO}_4$ [37], $\text{ARE}(\text{MoO}_4)_2$ [38], $\text{V}_{0.5}\text{RE}(\text{MoO}_4)_2$ [39] та $\text{ABRE}(\text{MoO}_4)_3$ [40], де А – лужний елемент, В – лужноземельний елемент, RE - РЗЕ. Як правило в таких сполуках кристалічна гратка побудована сполученими тетраедрами MoO_4^{2-} та змішаними поліедрми $(\text{A/B/RE})\text{O}_8$, які створюють ідеальну або дещо спотворену тетрагональну структуру залежно від упорядкування катіонів та можливих дефектів. Серед таких молібдатів наявні сполуки з частковою заселеністю катіонних позицій, на яких можуть знаходитись одно- та тривалентні катіони з деякою ймовірністю.

Змішані аніонні оксидні сполуки, такі як фосфато-молібдати та фосфато-вольфрамат, були систематично досліджені тільки для випадку легування іонами європію і було показано їх перспективи для застосування як червоні компоненти в СД білого світла [31, 41-43]. Дуже незначну кількість даних опубліковано стосовно фотолюмінесцентних (ФЛ) властивостей сполуки $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, легової іонами Tb^{3+} [42]. В той же час, високий квантовий вихід (за оцінками близько 1) для сполуки $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu$ [43] дозволяє припустити, що в цьому матеріалі має місце передача енергії від центрів поглинання до центрів люмінесценції. Відповідно, можна очікувати, що легування цієї сполуки іонами празеодиму також дозволить одержати новий люмінофор з інтенсивною ФЛ в червоній спектральній області.

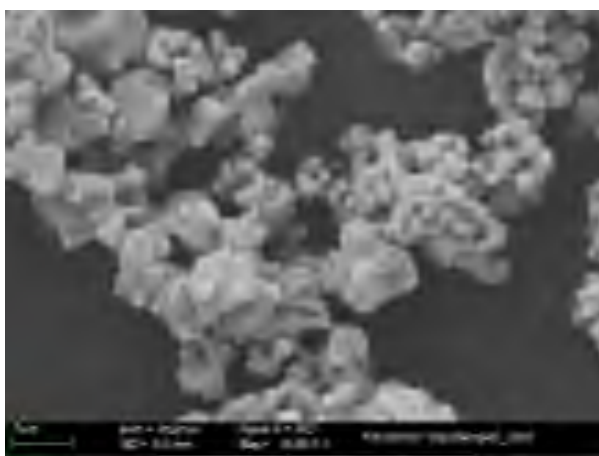
Аналіз літературних даних показав, що на сьогодні найбільш енергоефективними джерелами випромінювання для застосування в теплищах є натрієві лампи високого тиску та світлодіодні джерела світла. Останні, поки-що, поступаються в плані світловіддачі однак мають великі можливості по вдосконаленню, зокрема в плані спектру випромінювання. Використання люмінесцентного покриття є одним із напрямків покращення характеристик світлодіодів. Ці люмінесцентні покриття можна розробляти на основі фосфатів та молібдатів, зокрема тих що містять бісмут як регулярний елемент ґратки та іони РЗЕ як люмінесцентно активні домішки. Наразі, в літературі практично відсутні дані щодо порівняння спектрів фотолюмінесценції бісмут вмісних люмінофорів зі спектрами ефективності фотосинтезу.

1.2. Синтез, структура та морфологія нелегованих та легованих люмінесцентними іонами бісмут вмісних оксидних сполук

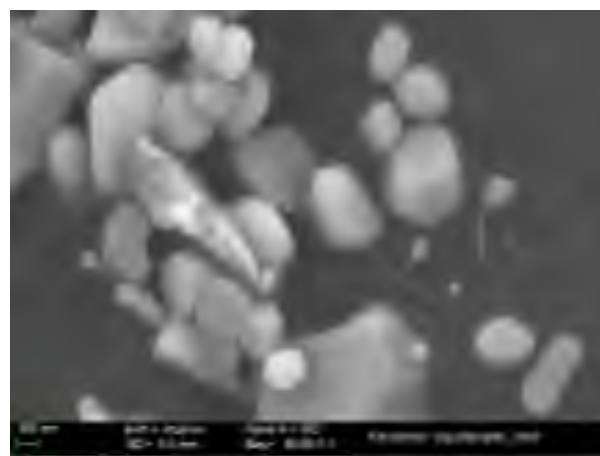
Зразки серії $Bi_{1-x}Pr_xPO_4$ ($x = 0,001...0,1$) та сполука $PrPO_4$ були синтезовані високотемпературним твердофазним методом. Вихідні

матеріали, Bi_2O_3 (чистота 99,99%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99,999%) та Pr_6O_{11} (99,999%) були зважені відповідно до стехіометричних співвідношень, після цього речовини були перемішані та ретельно перетерті в агатових ступках протягом 30 хв доки не було одержано однорідної суміші. Одержану суміш було нагріто до температур 450, 500 та 600 °C з витримкою 6 годин на для кожної температури та перемелюванням в фарфорових ступках при нормальних умовах після кожної із стадій нагрівання. Охолодження відбувалось до кімнатної температури природнім шляхом (без застосування спеціальних методів охолодження).

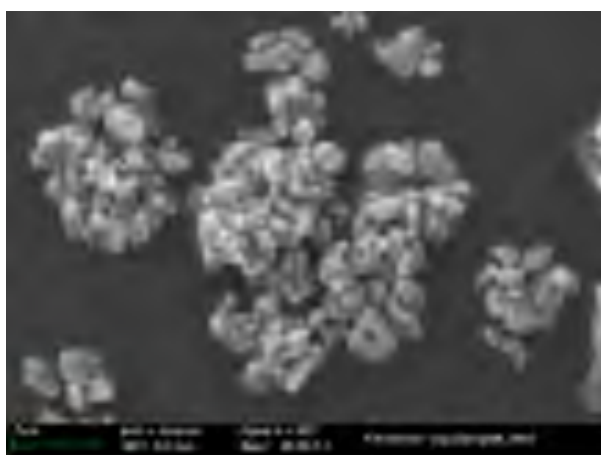
Для дослідження зміни морфології та розміру частинок, в процесі легування BiPO_4 , до одержаних зразків було застосовано метод скануючої електронної мікроскопії (SEM). Як показано на рис. 1.1, зразки з малою концентрацією празеодиму містять частинки переважно призматичної форми. Розміри частинок змінюються переважно в межах від 50 нм до 500 нм, але наявність частинок навіть меншого розміру спостерігається для найменших концентрацій Pr^{3+} в BiPO_4 . Збільшення концентрації домішки призводить до збільшення кількості частинок продовгуватої форми, а також до формування агломератів із цих частинок. Варто зазначити, що зменшення розміру частинок може призводити до збільшення ефекту гасіння фотолюмінесценції. Розміри частинок в загальному досить близькі до випадку нанопорошків $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, для яких спостерігалась найбільш інтенсивна ФЛ в порівнянні з частинками іншого розміру [44], тому й тут ми можемо очікувати інтенсивну ФЛ для наших зразків $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$. Більш того, інтенсивність ФЛ може зрости при зростанні концентрації домішки завдяки «розмірним» ефектам (при збільшенні розмірів частинок збільшується частка центрів ФЛ, які знаходяться в об'ємі кристалітів в порівнянні з центрами ФЛ на поверхні кристалітів, а для останніх вираженням є гасіння люмінесценції).



а)



г)



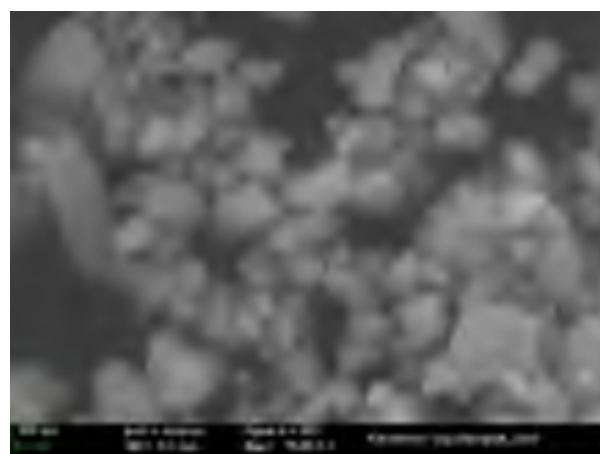
б)



д)



в)



е)

Рисунок 1.1 – СЕМ зображення полікристалічних зразків $\text{BiPO}_4:\text{xPr}^{3+}$; $\text{x} = 0,5\%$ (а,г), $1,0\%$ (б, д) та $5,0\%$ (в, е)

Кристалічна структура BiPO_4 за нормальних умов може бути як гексагональною так і моноклінною, причому в останньому випадку

розрізняють так звану високотемпературну (НТМР) та низькотемпературну (ЛТМР) фази сполуки [45-47]. При прикладенні тиску до кристалів ортофосфату бісмуту виникають ще дві фази [48]. Відомо, що гексагональна фаза BiPO_4 стабілізується за рахунок наявності молекул води, тобто структура такої речовини може бути записана як $\text{BiPO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ [49]. При цьому, гексагональна структура є нестабільною і за час близько 2 місяців речовина втрачає всю воду та перетворюється в ЛТМР фазу. В той же час, гідратація ЛТМР не дозволяє одержати гексагональну фазу BiPO_4 [46]. Очевидно, що нестабільні фази – гексагональна та дві, що виникають при прикладенні тиску – не є придатними для практичного застосування в світлодіодах. В той же час повідомлялось, що обчислення повних енергій для фаз ЛТМР та НТМР показало їх близькість, що в свою чергу веде до конкурування в стабілізації цих двох моноклінних фаз ортофосфату вісмуту [49].

Фаза НТМР є більш симетричною для BiPO_4 і є стабільною протягом як мінімум 10 місяців [46]. Фаза ЛТМР є найбільш стабільною і перетворюється в НТМР лише при нагріванні вище $600\text{ }^\circ\text{C}$, при цьому відбувається незначний поворот фосфатних тетраедрів PO_4 . Елементарні комірки обох фаз ЛТМР та НТМР показано на рис. 1.2.

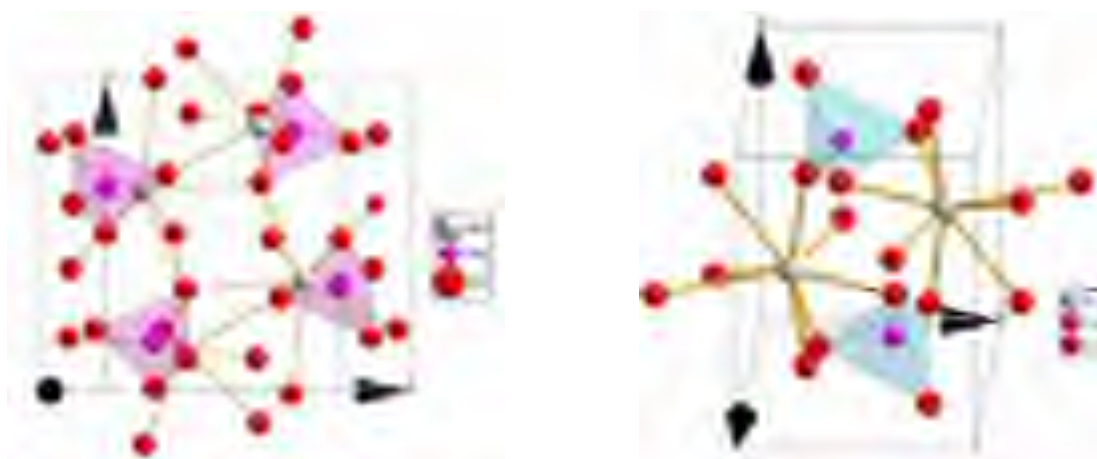


Рисунок 1.2 – Елементарні комірки для ЛТМР (ліворуч) та НТМР (праворуч) фаз кристала BiPO_4 .

В обох фазах катіони Bi^{3+} розташовані в оточені 8-ми киснів, які відносяться до фосфатних груп PO_4^{3-} . При цьому в елементарній комірниці фази LTMP є 6 нееквівалентних позицій для атомів (1 для Bi, 1 для P для 4 O), а для фази NTMP лише 5 нееквівалентних позицій (1 для Bi, 1 для P для 3 O). Більш детальний аналіз показує, що обидві фази мають шарувату структуру з шарами із Bi та PO_4 . В випадку фази LTMP п'ять киснів поліедрів BiO_8 належать до того ж шару, що і бісмут, а три інші є зв'язуючими елементами між шарами. В середині кожного із шарів можна виділити ланцюги Bi – (PO_4) – Bi вздовж кристалографічної осі *c*. Ситуація в випадку фази NTMP відрізняється тим, що шість із восьми киснів поліедра BiO_8 належать тому ж шару, що і бісмут, а зв'язок між шарами здійснюється з допомогою двох киснів. Для обох фаз можна відзначити, що тетраедри PO_4 та поліедри BiO_8 є спотвореними, тобто з погляду люмінесценції іонів РЗЕ в цих фазах BiPO_4 можна очікувати смуги надчутливих випромінювальних переходів. У випадку фази NTMP відстані P-O в тетраедрах фосфатних груп змінюються в межах від 1,53 до 1,56 Å (середнє значення 1,545 Å), а довжина зв'язків Bi-O лежить в межах 2,15 – 2,19 Å (середнє значення 2,50 Å). Довжина зв'язків P-O для LTMP фази лежить в межах 1,47 – 1,54 (середнє значення 1,495 Å), а зв'язки Bi-O мають довжину 2,33 – 2,68 Å (середнє значення 2,50 Å). Тобто, на перший погляд поліедри BiO_x є більш симетричними у випадку фази LTMP, однак наявність ще одного кисню на відстані 3,02 Å від бісмуту вказує на те, що варто вважати, що Bi в цій фазі оточений дев'ятьма киснями. Таким чином, з огляду особливості кристалічної будови двох фаз BiPO_4 можна припустити, що за рахунок більшого спотворення поліедрів BiO_x іони РЗЕ будуть мати інтенсивніше свічення для випадку фази LTMP. Варто зазначити, що легування іонами РЗЕ може призводити до перетворення структури BiPO_4 . Наприклад, легування іонами Європію призводить до збільшення вмісту фази LTMP BiPO_4 [50].

Порошкові рентгенограми (XRD) синтезованих зразків серії $\text{BiPO}_4:\text{xPr}$ наведено на рис. 1.3. Як бачимо, при низьких концентраціях домішки Pr^{3+} спостерігаються переважно піки, які відповідають фазі НТМР (зокрема це піки при $2\Theta = 25$ та 31°). Збільшення концентрації празеодиму веде до виникнення піків при $26,5$ та 28° , що вказує на наявність фази LTMP. З рентгенограм чітко видно, що зразки є сумішшю двох зазначених фаз BiPO_4 . Найбільш суттєві зміни в рентгенограмах спостерігаються коли концентрація празеодиму зростає від 1 до 3 %. Ми вважаємо, що починаючи з 3 % Pr^{3+} матриці BiPO_4 вміст низькотемпературної фаза в суміші є більшим ніж високотемпературної.

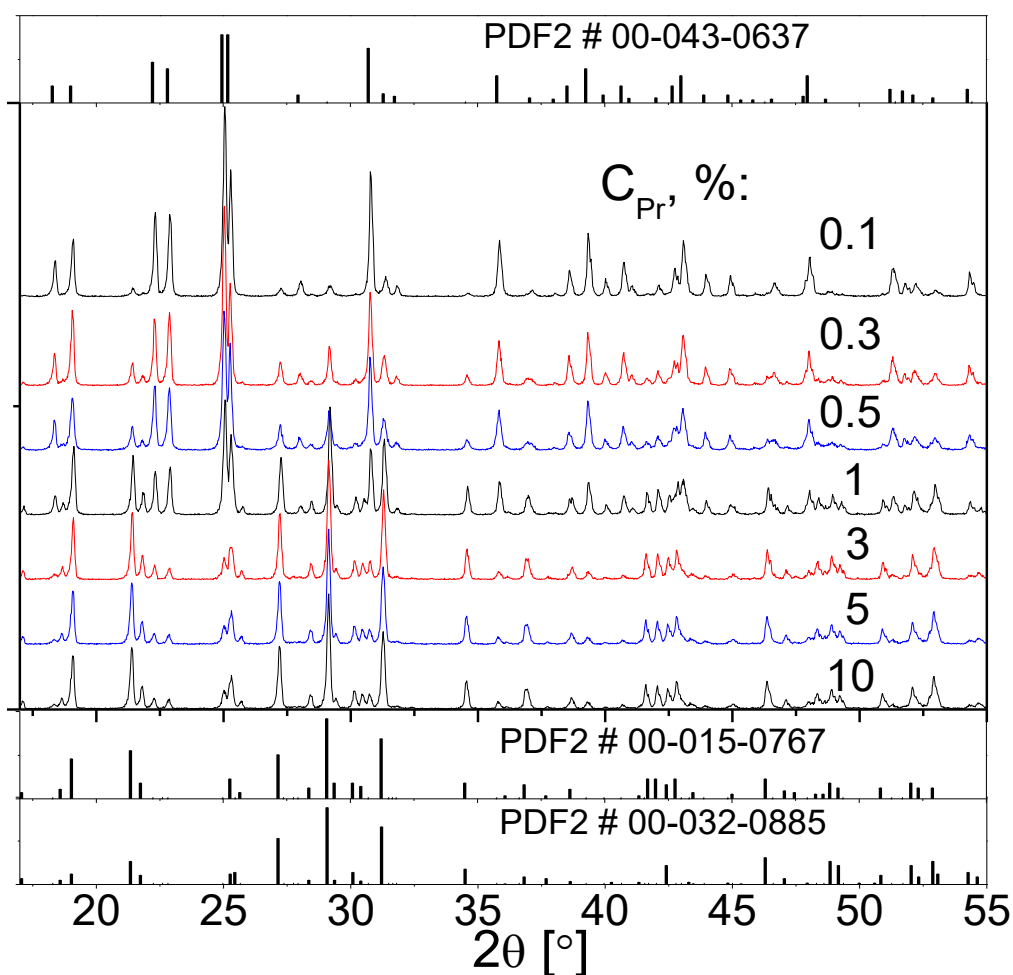


Рисунок 1.3 – Рентгенограми порошків $\text{BiPO}_4:\text{xPr}$. Вміст празеодиму в зразках вказано на рисунку, стандарти для НТМР (PDF2 картка #00-043-0637) та LTMP (PDF2 картка # 00-015-0767) фаз BiPO_4 та для сполуки PrPO_4 (PDF2 картка # 00-032-0885) наведено зверху та знизу рисунка.

Подвійний ортофосфат калію-бісмуту $K_3Bi_5(PO_4)_6$ отримані методом розчин-розплавної кристалізації у системі $K_2MoO_4-Bi_2O_3-KPO_3-MoO_3$ за наступною методикою: перетерту суміш 6,274 г. K_2MoO_4 , 4,076 г. MoO_3 , 15,835 г. KPO_3 та 3,188 г. Bi_2O_3 помістили у платиновий тигель, нагріли до 850 °С та витримали в ізотермічних умовах 30 хв. Кристалізацію проводили в інтервалі температур 720-470 °С зі швидкістю охолодження 10 °С/год. та періодичному перемішуванні. Після охолодження до кімнатної температури безбарвні призматичні кристали $K_3Bi_5(PO_4)_6$ відмили від плаву теплою водою. Вихід цільового продукту становив близько 40 % мас. у перерахунку на бісмут. За даними рентгенографії порошку отриманий подвійний ортофосфат не містить домішок. Синтез легуваних зразків $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ відбувався за наступною процедурою (на прикладі зразка $K_3Bi_{4,99}Eu_{0,01}(PO_4)_6$). Суміш, що містила 2,73 г K_2MoO_4 , 1,77 г MoO_3 та 6,88 г KPO_3 було поміщено у платиновий тигель та розплавлено при температурі 1000 °С. Далі до розплаву було внесено 0,05 г Eu_2O_3 , витримано протягом 4 годин та додано ще 6,73 г Bi_2O_3 . Остаточна гомогенізація розплаву проводилась протягом 1 год. при 1000 °С. Кристалізація проведена до 470 °С зі швидкістю 40°/год. Одержані призматичні кристали відмивались гарячою дистильованою водою (Вихід синтезу: 3,44 г сполуки $K_3Bi_{4,99}Eu_{0,01}(PO_4)_6$).

Одержані полікристалічні зразки $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ складаються із зерен з максимальними розмірами до 1 мм. Зерна прозорі і мають переважно ромбічну форму. Типову мікрофотографію зразків наведено на рис. 1.4.

Відповідно до даних щодо структури $K_3Bi_5(PO_4)_6$, ця сполука кристалізується в моноклінній сингонії та містить три кристалографічні позиції бісмуту та фосфору, дві калію та дванадцять кисню. Основою кристалічної ґратки $K_3Bi_5(PO_4)_6$ є тривимірний аніонний каркас $[Bi_5P_6O_{40}]^{3-}$, побудований шляхом поєднання поліедрів BiO_8 та тетраедрів PO_4 . Атоми калію, які компенсують заряд аніонної підрешітки, розташовано в каналах

тривимірного каркасу. Усі атоми бісмуту, що займають незалежні кристалографічні позиції, розташовано у восьми-координаційному кисневому оточенні в межах довжин зв'язків Bi-O від 2,18 до 2,85 Å. Бісмут, що перебуває у загальних позиціях Bi(1) та Bi(2), формує сильно деформовані кисневі поліедри, а третій тип атомів бісмуту (спеціальна позиція Bi(3)) оточено чотирма парами кисневих атомів з рівними відстанями Bi-O, що відповідає практично правильному додекаедру.

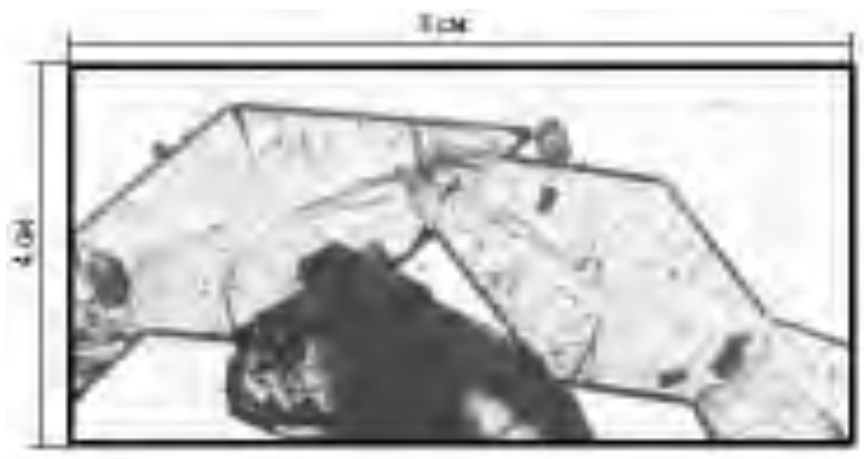


Рисунок 1.4 – Мікрофотографія зразка $K_3Bi_{4,999}Eu_{0,001}(PO_4)_6$ одержана для збільшення $\times 40$.

Зважаючи на те, що європій з дуже високою ймовірністю займатиме позиції бісмуту, можна очікувати прояв, як мінімум, двох серій ліній випромінювання іонів Eu^{3+} , що будуть сильно відрізнятись відносною інтенсивністю переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В позиціях Bi(1) та Bi(2) інтенсивність люмінесценції в області 575-600 нм повинна бути меншою ніж інтенсивність випромінювання в області 605 – 635 нм. В той же час, при займанні Eu^{3+} позицій Bi(3) найбільш інтенсивною повинна бути фотолюмінесценція в області 575-600 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$).

Формування подвійного молібдату $K_3Bi(MoO_4)_4$ з найбільшим виходом спостерігається при вмісті оксиду бісмуту в межах 10 – 20 мол. % відповідно до схеми: $3K_2Mo_2O_7 + Bi_2O_3 \rightarrow 2K_3Bi(MoO_4)_4 + 2K_2MoO_4$.

Синтез нелегованого молібдату $K_5Bi(MoO_4)_4$ відбувається за тією ж процедурою, що й для описаного вище нелегованого фосфату $K_3Bi_5(PO_4)_6$.

Для одержання зразків, легованих європієм у кількості 1 мол. % використано наступну процедуру. У 10,0 г розплаву $K_2Mo_2O_7$ при температурі 1000 °С розчиняли 0,05 г Eu_2O_3 , додали 1,0 г Bi_2O_3 та залишили в ізотермічних умовах протягом 2 год. Гомогенний розплав кристалізували зі швидкістю 30°/год до 500 °С та декантували розплав з одержанням кристалічного продукту. Після охолодження останній відмили від залишків плаву гарячою дистильованою водою (Вихід: 3,12 г). Синтез проводили з використанням платинового посуду. Рентгенограми полікристалічних зразків нелегованого та легованого подвійного фосфату калію бісмуту наведено на рис. 1.5. Як бачимо, рентгенограми узгоджуються з штрих-діаграмами описаними в [51], а відмінності в інтенсивностях пов'язані з наявністю аксіальної текстури порошкових зразків $K_5Bi(MoO_4)_4$. Крім того, відповідно до рентгенограми зразка $K_5Bi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$, легування іонами європію невеликих концентрацій не веде до змін в структурі цього молібдату.

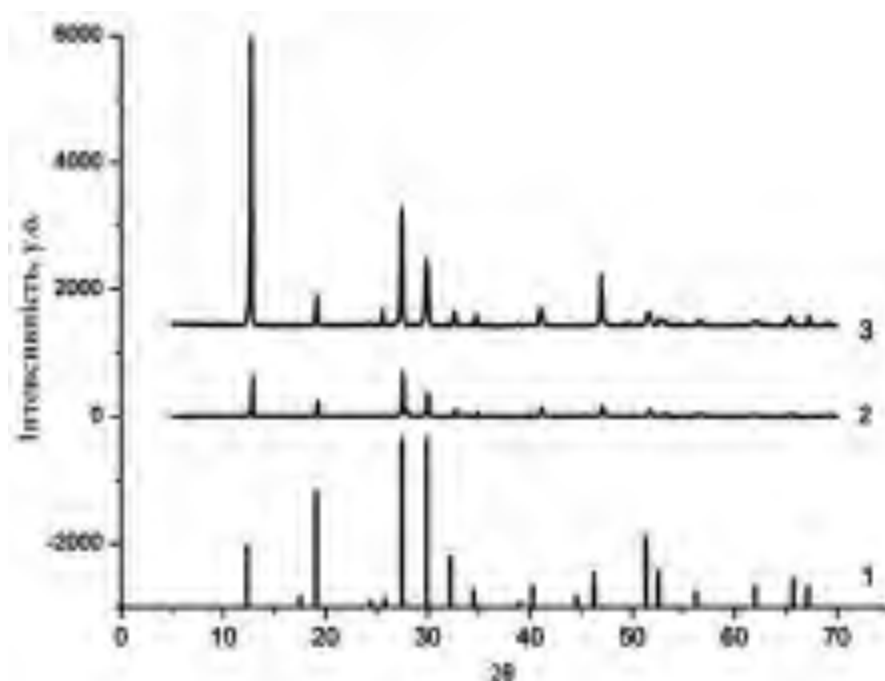


Рисунок 1.5 – Рентгенограма полікристалічних зразків $K_5Bi(MoO_4)_4$ (3), $K_5Bi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ (2), та штрих-діаграма з роботи [51] (1).

Кристалічна структура молібдату $K_5Bi(MoO_4)_4$ являє собою тривимірний змішаний каркас, як складається з тетраедрів MoO_4 та антипризм MO_6 , які з'єднані через спільні атоми кисню (рис. 1.6). В великих порожнинах каркаса розташовані катіони калію, кисневе оточення яких є близьким до 10. При цьому поліедр KO_x має низьку симетрію. Кристалічний мотив такого каркасу належить до сімейства пальмерит.

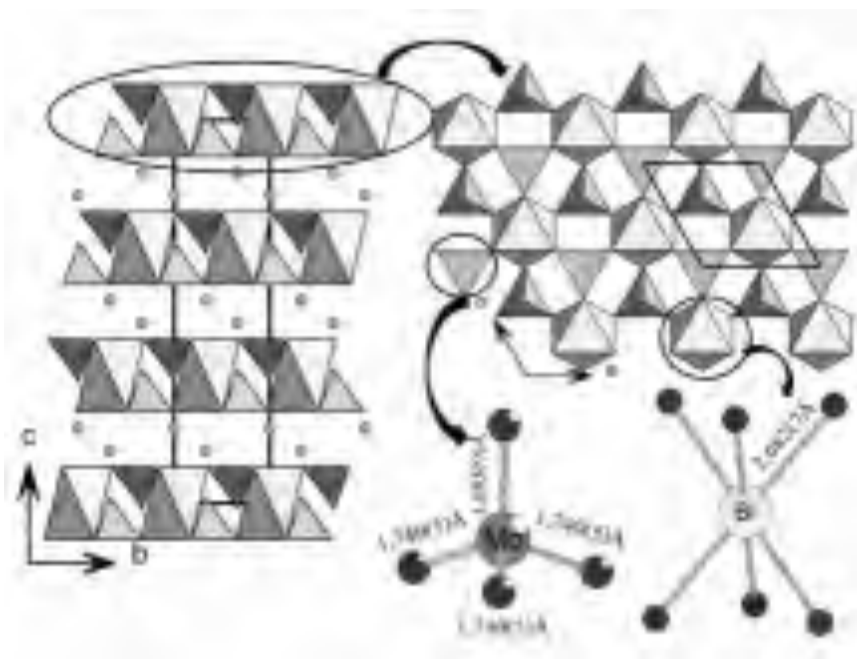


Рисунок 1.6 – Змішаний каркас з тетраедрів MoO_4 та тригональних призм $(K/Bi)O_6$ в структурі $K_5Bi(MoO_4)_4$

Однією з основних особливостей структури сполуки $K_5Bi(MoO_4)_4$ є статистичний розподіл катіонів Bi^{3+} та K^+ по одній кристалографічній позиції з стелінню заселеності 0,5. Координаційний поліедр для атомів K/Bi в цій позиції відповідає тригональній антипризмі, витягнутій вздовж осі третього порядку з шістьма еквівалентними зв'язками $K/Bi-O$ довжиною $2,682(7)\text{Å}$. Ще одна незалежна позиція зайнята катіонами калію. Атом молібдену також займає незалежну кристалографічну позицію та знаходиться в практично ідеальному тетраедричному кисневому оточенні. Таким чином, формулу подвійного молібдату можна записати як

$K_{7,5}V_{1,5}(MoO_4)_6$, що відображає характер та ступінь заповнення металами відповідних позицій. З погляду структури, для сполуки $K_5V(MoO_4)_4$ існує дві можливі позиції для іонів європію – позиція калію та позиція K/Vi. Найбільш ймовірним є заміщення в кристалографічній позиції K/Vi.

Подвійний молібдат $KVi(MoO_4)_2$ було синтезовано розчин-розплавним методом зі стехіометричної суміші вихідних реагентів K_2MoO_4 (99.99%), Vi_2O_3 (99.99%), та MoO_3 (99.99%) взятих у співвідношенні 1:1:3. Суміш була нагріта до температури 1173 К в платинових тиглях протягом 2 годин. Гомогенізація була досягнута шляхом поступового охолодження до 973 К зі швидкістю 50 К/год. На останньому етапі розплав виливався на мідний лист, а продукти кристалізації вимивались дистильованою водою. Тверді розчини $KVi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ та $KVi_{1-y}Pr_y(MoO_4)_2$ були одержані зі стехіометричних сумішей K_2MoO_4 (99.99%), Vi_2O_3 (99.99%), MoO_3 (99.99%), Eu_2O_3 (99.99%) або Pr_6O_{11} (99.99%) переплавленням при 973 К протягом 50 год. на повітрі та подальшим охолодженням від 973 К до кімнатної температури.

На рис. 1.7 наведено порошкові рентгенограми для зразків серій $KVi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ та $KVi_{1-y}Pr_y(MoO_4)_2$. Як видно із рисунка, рентгенограми є подібними для всіх досліджуваних концентрацій європію та празеодиму та, в цілому, свідчать про відсутність виникнення додаткових кристалічних фаз протягом процедури легування.

В молібдаті $KVi(MoO_4)_2$ існує 10 нееквівалентних кристалічних позицій для молібдену і 36 позицій для киснів. Іони вісмуту та калію разом займають 10 нееквівалентних позицій, причому два типи позицій зайняті виключно Vi^{3+} , а один тип – лише K^+ . Заселеність решти семи позицій K/Vi нерівномірно змінюється в межах від 0,104 до 0,833 (для вісмуту) та від 0,167 до 0,896 (для калію). Молібдатні групи MoO_4^{2-} є спотвореними тетраедрами, в яких відстань Mo-O змінюється в межах від 1,60 Å до 1,88 Å. Іони вісмуту та калію в найближчому оточенні мають вісім киснів, які не утворюють правильного многогранника. Середня відстань Vi-O зростає

від 2,48 Å до 2,80 Å при збільшенні величини заселеності позиції іоном калію. Виходячи з структурних особливостей цього молібдату можна очікувати, що в спектрах люмінесценції легованих іонами РЗЕ зразків будуть проявлятися смуги надчутливих переходів. Крім того, кількість різних центрів фотолюмінесценції може бути аж до десяти (при входженні іонів на різні нееквівалентні позиції Ві та К).

Синтез фосфато-молібдату калію – бісмуту йонами празеодиму(III) проводився методом твердо фазного спікання. Температура відпалу визначалася приймаючи до уваги температуру плавлення власне матриці – 760 °С. В якості вихідних речовин використовувалися такі речовини: MoO₃, K₂HPO₄, Bi₂O₃ та Pr₆O₁₁ кваліфікації не нижче х.ч. Синтез відбувався згідно схеми:



Вихідні речовини перетиралися в агатовій ступці протягом 30 хв до одержання однорідної порошкоподібної маси, яку переносили в фарфоровий тигель та прокалювали при 450 °С до повного видалення газоподібних продуктів реакції. На наступному етапі шихту спікали послідовно в інтервалі від 500 до 650°С з кроком 50 град, витримкою 8 год та перешихтовкою на кожній стадії. У кожному з випадків одержано таблетку. Контроль за фазоутворенням проводився за допомогою ІЧ спектроскопії та рентгенографії порошку.

Порошкові рентгенограми для зразків серії K₂Bi(PO₄)(MoO₄):xPr (x = 0,1 ...5,0 мол. %) наведено на рис. 1.8. Як бачимо всі лінії відбивання відповідають стандарту (ICSD № 416427) для чистого кристала K₂Bi(PO₄)(MoO₄). Цей результат вказує, що легування не призводить до утворення додаткових фаз та речовин.

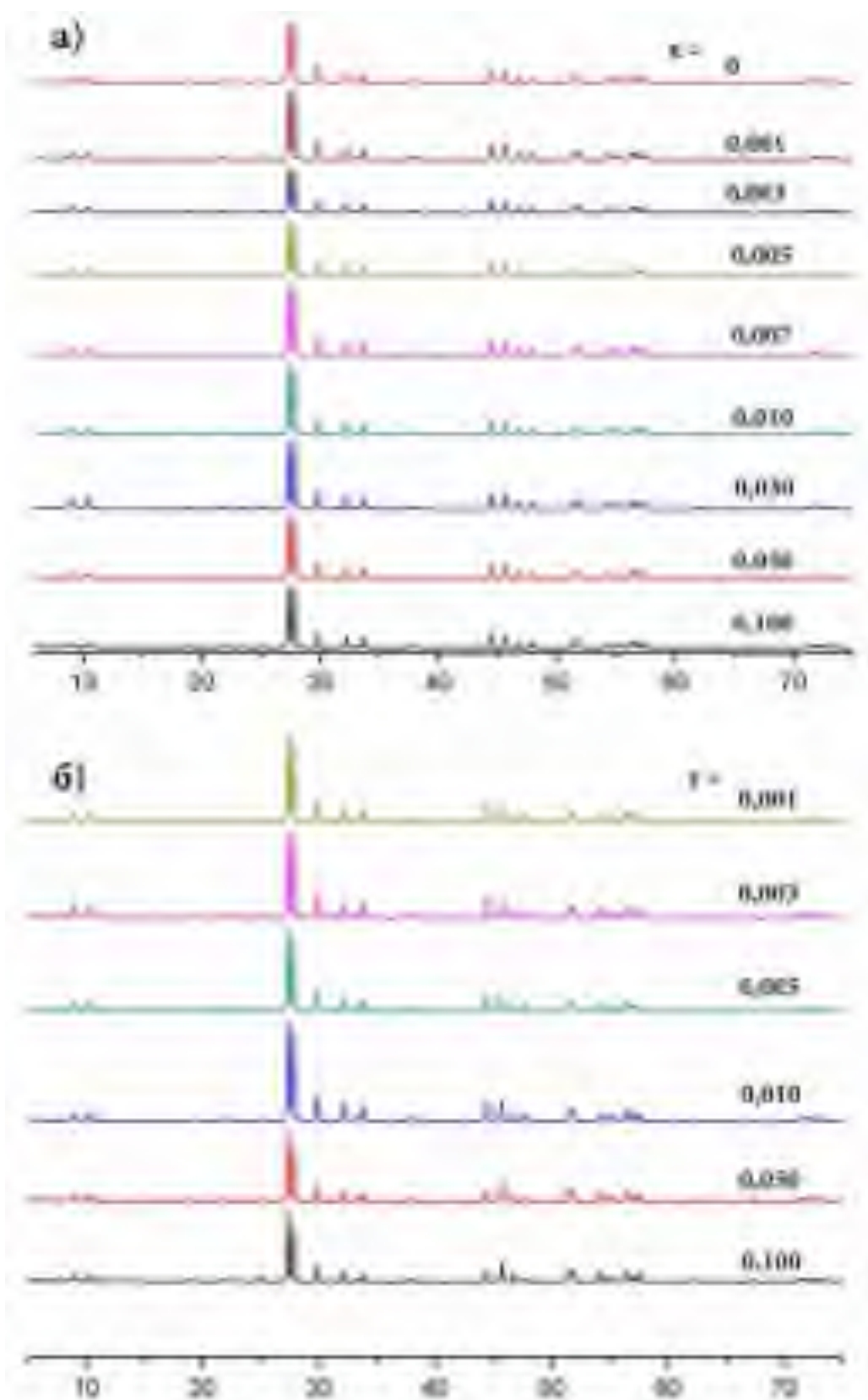


Рисунок 1.7 – Рентгенограми полікристалічних зразків серій $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (а) та $\text{KBi}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{MoO}_4)_2$ (б).

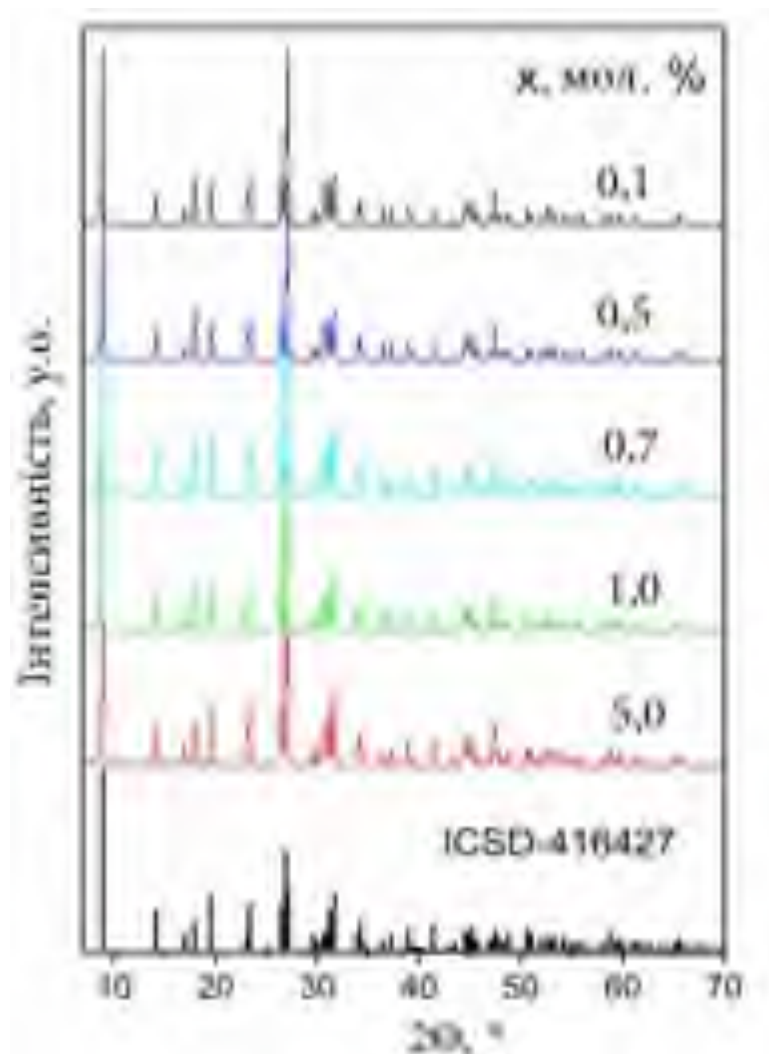


Рисунок 1.8 – Рентгенограми полікристалічних зразків серії $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):x\text{Pr}$ та штрих-діаграма стандарту чистого $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$.

Калій вісмут фосфато-молібдат $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ кристалізується в орторомбічну структуру [52] та складається із двох типів катіонів – одновалентного K^+ та Bi^{3+} , та двох типів аніонних груп – фосфатної $(\text{PO}_4)^{3-}$ та молібдатної $(\text{MoO}_4)^{2-}$. Елементарна комірка кристала містить 8 формульних одиниць. Структура $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ містить «перекошені» додекаедри BiO_8 . Тетраедри молібдатної та фосфатної груп є близькими до правильних і мають симетрію C_{2v} . В речовині присутні катіони калію одного типу, що знаходяться в дуже спотвореному кубічному кисневому оточенні (вісім киснів в найближчому оточенні). Катіони K^+ утворюють

своєрідні трубки вздовж осі *c*. Поліедри BiO_8 утворюють нескінченні зигзагоподібні ланцюги вздовж осі *c*. Структура містить аніонні шари $[\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)]^{2-}$, що зв'язані між собою катіонами K^+ . Всередині кожного із шарів можна виділити два складових елемента: тетраедри PO_4 та $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}$. Структурні елементи $[\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_{18}]$ утворюють нескінченні ланцюги вздовж осі *c*, а аніонні шари утворені завдяки зв'язуванню цих ланцюгів тетраедрами PO_4 .

Полікристалічні зразки серії $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,6; 0,8$ та $1,0$ мол. %) було одержано з допомогою високотемпературного твердофазного методу синтезу. Вихідними речовинами для синтезу були MoO_3 (аналітичної чистоти), $\text{Eu}_2\text{O}_3(99.99\%)$, $\text{Sc}_2\text{O}_3(99.99\%)$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(99.99\%)$ та K_2MoO_4 (аналітичної чистоти). Стехіометричні кількості вихідних речовин відповідно до номінальної формули були змішані та ретельно перемелені в агатовій ступці. Одержана суміш була нагріта до 500°C та витримана протягом 2 годин. Після цього суміш нагрівали послідовно до $600, 700, 800, 900$ та 1000°C , з витриманням по 5 годин на кожній з температур, а на останньому етапі здійснено відпал при 1050°C протягом 10 годин в муфельній печі. Перемішування здійснювалось для кожної з температур. Для прискорення реакції надлишок K_2MoO_4 у обсязі 5 мол. % був введений до суміші.

Порошкові рентгенограми для зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$ ($x = 0.1\dots 1.0$ мол. %) показано на рис.3.9. Стандарт для $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ (ICSD 26-2501) також подано для порівняння. Як видно із рис. 1.9, в межах концентрацій домішки європію $x = 0,1\dots 0,6$ мол. % рентгенограми добре збігаються зі стандартом для фосфато-молібдату калію скандію. Тобто зразки є однофазними і структура речовини слабо змінюється при таких концентраціях РЗЕ.

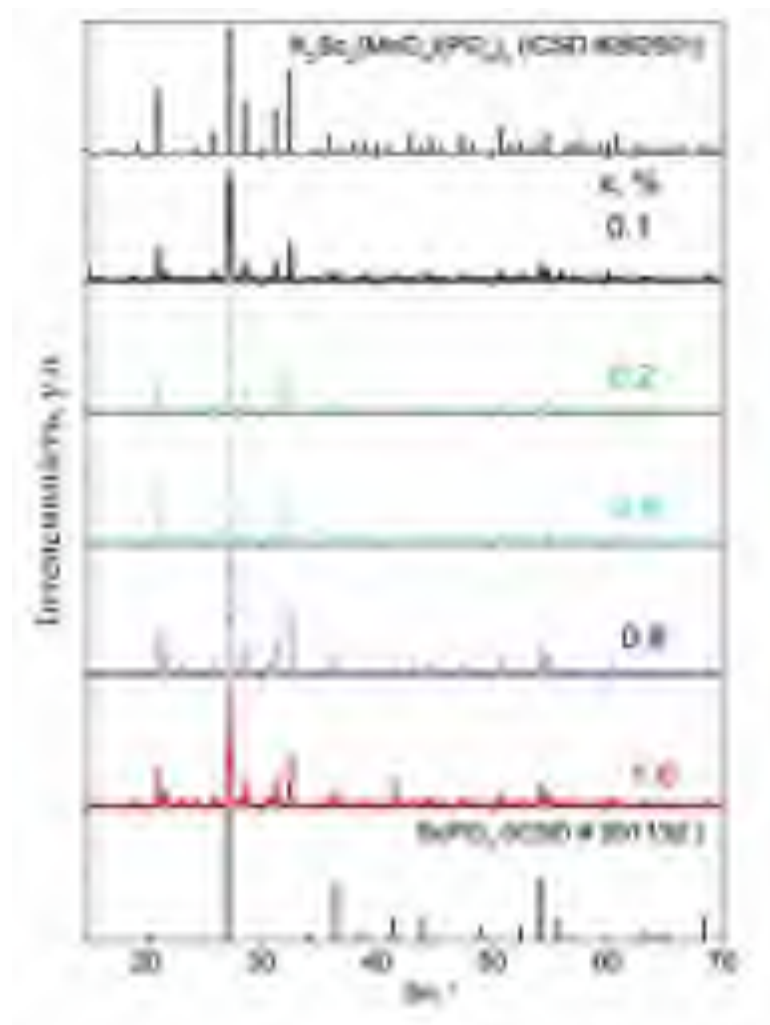


Рисунок 1.9 - Рентгенограми полікристалічних зразків серії $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:xEu$; штрих-діаграми стандартів для чистих кристалів $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2$ та $ScPO_4$ наведено зверху та знизу рисунку.

Додаткові піки домішкової фази виникають в зразках при концентраціях європію 0,8 мол % та вище. Відомо, що надлишкове випаровування MoO_3 при постійному відпалі може вести до формування сполуки $ScPO_4$ в системі KPO_3 - K_2MoO_4 - MoO_3 - Sc_2O_3 [53]. Як видно із рис. 3.9, ряд піків, пов'язаних із домішковою фазою(зокрема, при $2\Theta = 27,1; 36,6$ та $41,5^\circ$), корелюють з піками на стандарті для $ScPO_4$. В той же час, піки відбивання при $2\Theta = 21,6$ та $30,7^\circ$ не пов'язані з жодною відомою кристалічною фазою. Цей результат вказує на те, що при концентраціях Eu^{3+} більших за 0,6 мол. % у зв'язку із суттєвою різницею між атомними

радіусами та вимогами до оточення для скандію та європію утворюється дві або більше домішкових фаз, одна із яких ймовірно є ScPO_4 .

На рис. 1.10 наведено СЕМ зображення зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$ з $\text{x} = 0,1$ (а) та 1,0 мол. % (б). Спостерігається мікроструктура з дуже малою кількістю пор та досить гладенькою поверхнею кристалітів. Зразки кристалізуються в компактні формування з середнім розміром зерен близько 3 – 7 μ . Частинки добре розділені та гарно видно границі зерен для випадку $\text{x} = 0,1$ мол. %, а утворення агломератів є нетиповим для цього зразка. Інша ситуація реалізується для зразка з $\text{x} = 1,0$ мол. % Eu^{3+} . Частинки цього зразка утворюють значні агломерати, а розміри окремих частинок сильно варіюються. Причиною цього є входження іонів європію на місця скандію в кристалічній решітці $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$, що за рахунок різниці в іонних радіусах призводить до деформації решітки типу лангбейніт та до формування домішкових фаз.

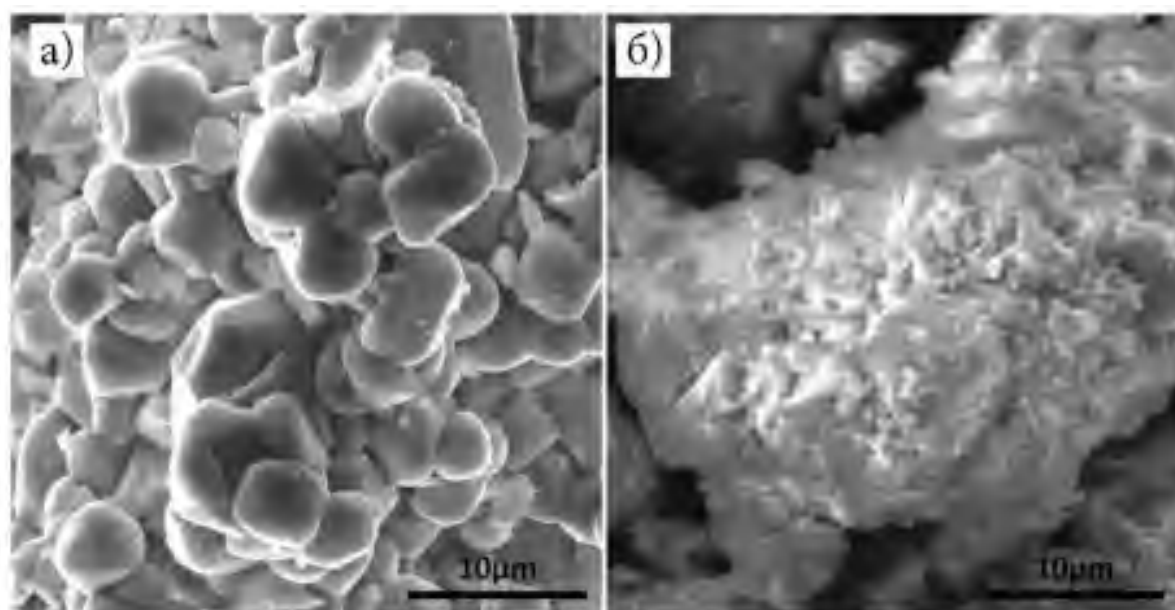


Рисунок 1.10 – СЕМ зображення зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$, де $\text{x} = 0,1$ (а) та 1,0 мол. % (б)

На рис. 1.11 наведено спектри інфрачервоного (ІЧ) поглинання для зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$. Широкі смуги при 1045 та 847 cm^{-1} пов'язані з асиметричними та симетричними коливаннями ν_3 та ν_1

тетраедричних груп PO_4^{3-} та MoO_4^{2-} як це було показано для структури $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [52].

В порівнянні із Ві-вмісними фосфато-молібдатами, в яких фосфор та молібден займають різні позиції в решітці, зазначені смуги коливань не об'єднуються в широку смугу з плечем при 1150 cm^{-1} . Уширення цих смуг пов'язане з тим фактом, що і молібден і фосфор займають статистично ті ж позиції в структурі, тобто реалізується ситуація характерна для інших фосфатних сполук [54]. Три смуги при 557 , 593 та 630 cm^{-1} належать до деформацій згину в тетраедрах PO_4 в той час як смуга на 450 cm^{-1} відповідає симетричним коливанням δ_2 . Таким чином, спектри ІЧ поглинання вказують на те, що Р та Мо займають одні і ті ж кристалографічні позиції в структурі.

Спектри дифузного відбивання для зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$ було перетворено в спектри поглинання згідно формули Кубелки-Мунка [55]. Для оцінки ширини забороненої зони застосовано загальноприйнятий метод побудов Тауца (рис. 3.12). Як видно із рисунка 1.12, легування іонами європію веде до дуже незначних змін в положенні краю поглинання. Експериментальні значення ширин заборонених зон для досліджуваних зразків лежать в межах $3,7 - 3,8 \text{ eV}$, а крайні точки відповідають концентраціям європію $0,1$ та $1,0 \text{ мол. \%}$.

Синтез $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ з празеодимом відбувався наступним чином. Вихідні речовини $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$, MoO_3 , Y_2O_3 Pr перетиралися в агатовій ступці протягом 30 хв до одержання однорідної порошкоподібної маси, мяку переносили в фарфоровий тигель та прокалювали при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ до повного видалення газоподібних продуктів реакції. На наступному етапі шихту спікали послідовно в інтервалі від 500 до 650°C з кроком 50 град, витримкою 8 год та перешихтовкою на кожній стадії. У кожному з випадків одержано таблетку. Контроль за фазоутворенням проводився за допомогою рентгенографії порошку. Одержані рентгенограми наведено на

рис. 1.12. Піки відбивання відповідають тетрагональній структурі $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$.

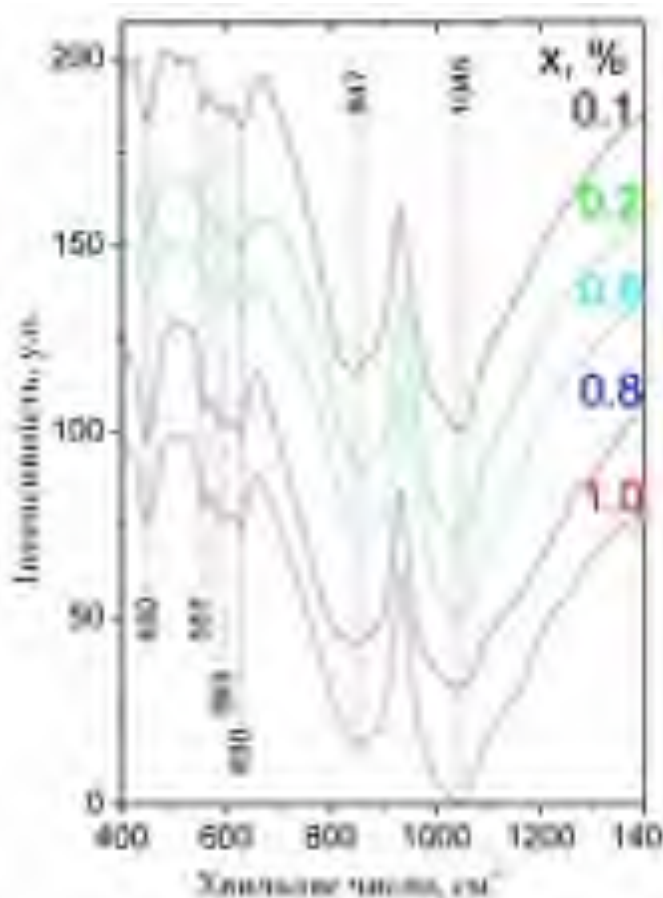


Рисунок 1.11 – Спектри ІЧ поглинання для зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$.

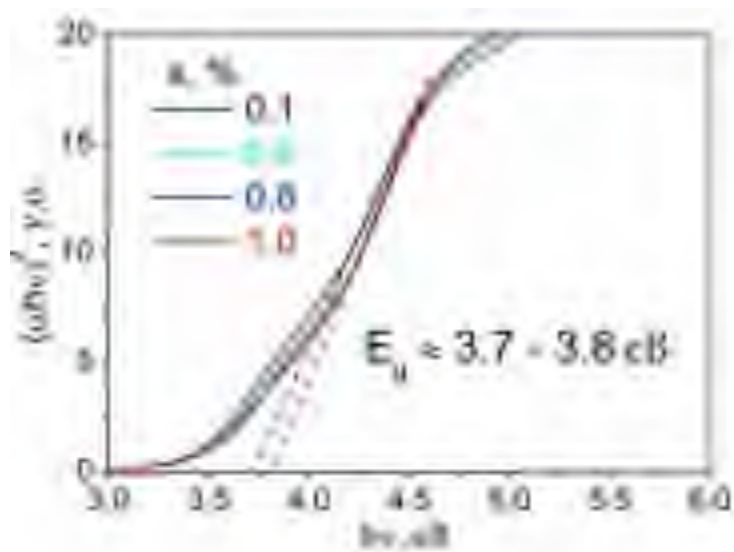


Рисунок 1.11 – Побудова Тауца для зразків $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$; $x = 0,1; 0,6; 0,8$ та $1,0$ мол. %.

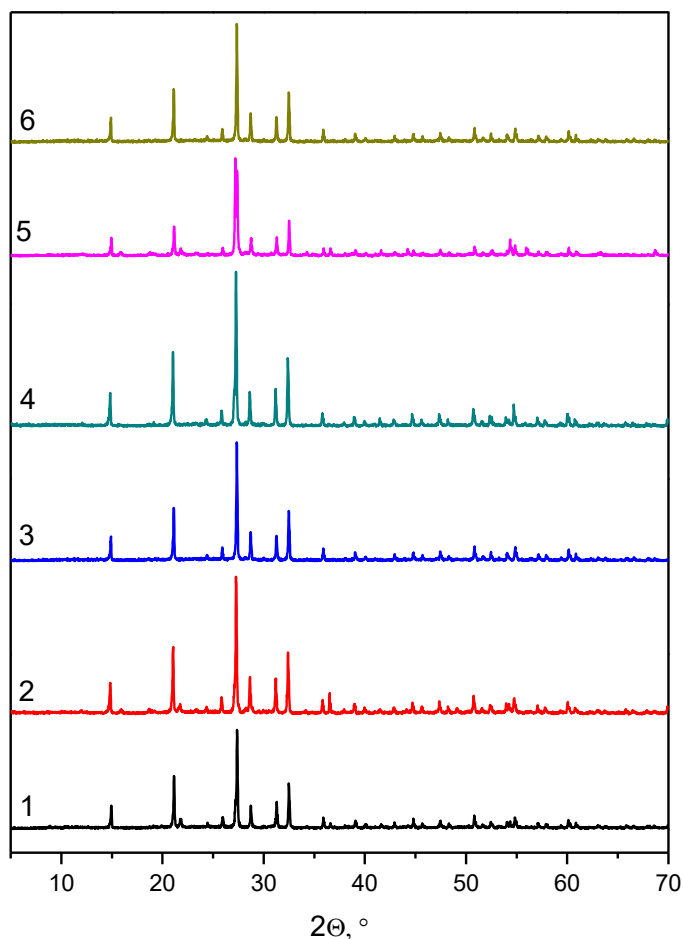


Рисунок 1.12 – Рентгенограми порошків $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MoO}_4)_2$, де $x = 0$ (1), 0,01 (2), 0,05 (3), 0,07 (4), 0,10 (5) та 0,15 (6).

1.3. Люмінесцентні властивості Ві-вмісних оксидних сполук

При кімнатній температурі для фази НТМР ортофосфату бісмуту при збудженні в УФ та видимому спектральному діапазоні спостерігається фотолюмінесценція (рис. 1.13). Ця люмінесценція досить незначної інтенсивності пов'язана із центрами власної ФЛ BiPO_4 , які формуються в цій сполуці на основі іонів бісмуту в кисневому оточенні. Як видно із рис. 1.13, при збудженні в межах забороненої зони кристала, спостерігається широка багатокomпонентна смуга ФЛ з основним максимумом при 550 нм (зелений спектральний діапазон). Найбільшу інтенсивність ФЛ виявляє зразок при збудженні ФЛ на 473 нм (2,62 еВ), що співпадає із положенням смуг люмінесценції, віднесених до іонів Bi^{3+} в «дефектному» кисневому

оточенні. Деякі з дефектів є характерними для поверхні кристалітів і, очевидно, концентрація таких дефектів буде зростати при зменшенні розмірів кристалітів. Зазвичай, видима ФЛ має вищу інтенсивність у випадку нанокристалів ніж для порошків з частинками мікрометрового чи більшого розміру. Зважаючи на це та на морфологічні характеристики зразків

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, які наведено в попередньому розділі, можна припустити наявність широкосмугової ФЛ в цих зразках.

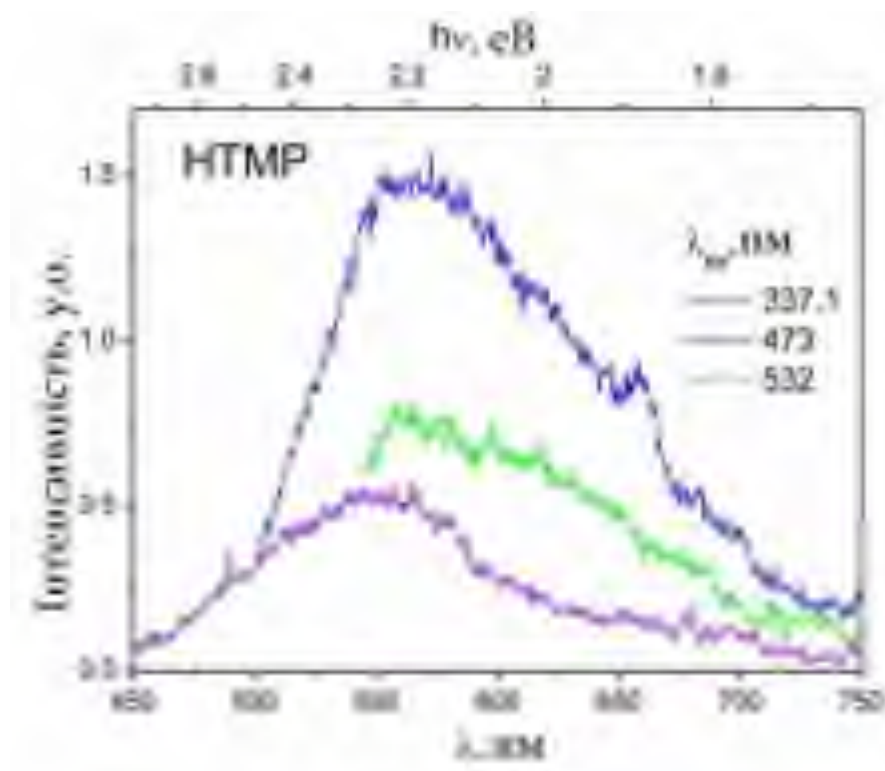


Рисунок 1.13 – Спектри фотолюмінесценції нелегованого BiPO_4 отримані при кімнатній температурі.

Згідно літературних даних, леговані іонами РЗЕ полікристалічні зразки ортофосфату бісмуту виявляють інтенсивну червону фотолюмінесценцію. У зв'язку із гарними характеристиками цієї ФЛ для систем $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$, ці системи активно вивчались в численних роботах для різних методів синтезу та обробки (наприклад, [28, 56-58]). Зокрема, при низьких температурах полікристалічні зразки $\text{Bi}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{PO}_4$ виявляють

лише люмінесценцію Eu^{3+} при збудженні на 260 та 400 нм. При кімнатній температурі лише ФЛ, яка пов'язана із f-f випромінювальними переходами в іонах Eu^{3+} спостерігалась для зразків $\text{Bi}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{PO}_4$. Ця люмінесценція найбільш ефективно збуджувалася як через смугу з переносом заряду, так і в результаті поглинання збуджуючого випромінювання внаслідок внутрішньо-центрових поглинальних переходів в іонах Eu^{3+} (так зване пряме збудження). При цьому було встановлено, що люмінесценція легованих іонами Eu^{3+} зразків BiPO_4 сильно залежить від фази матриці, а інтенсивність ФЛ зростає у ряду “гексагональна фаза \rightarrow НТМР \rightarrow ЛТМР” [58, 59]. Концентраційне гасіння для сполук $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ спостерігається уже при 7 мол. % Eu^{3+} [60]. Цікаво, що структура повністю перетворюється із фази НТМР до ЛТМР також для цієї концентрації, а крім того збільшення вмісту РЗЕ іону веде до зменшення розмірів частинок в зразках [60]. Зростання вмісту концентрації європію в ортофосфаті бісмуту впливає і на інші характеристики ФЛ, зокрема на час загасання (константа загасання зменшується, зокрема, для випадку $\lambda_{36} = 393$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 590$ нм час загасання $\tau = 2,62$ та $1,3$ мс для 5 та 15 мол. % Eu^{3+} , відповідно) [61]. Цікавим є випадок співлегкування ЛТМР фази BiPO_4 іонами $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [62]. Частинки $\text{Bi}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{PO}_4$ з розмірами близько 50 нм дають червону фотолюмінесценцію в той час як для зразка $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,03 - 0,18$) характерним є зелене свічення. Співлегкування призводить до зменшення зеленої ФЛ при збільшенні вмісту європію. Інтенсивність ФЛ зразка $\text{Bi}_{0.88}\text{Eu}_{0.03}\text{Tb}_{0.09}\text{PO}_4$ зростає при збільшенні часу гідротермальної обробки. Це пов'язано зі збільшенням розміру частинок в процесі обробки. В роботі [63] вказано, що відбувається ефективна передача енергії збуджуючого випромінювання від тербію до європію, що дозволяє дещо варіювати спектральний склад випромінювання шляхом зміни вмісту європію. При цьому, власна ФЛ матриці BiPO_4 не спостерігалась для легованих РЗЕ зразків, що пояснювалось ефективною передачею енергії збудження до

люмінесцентних іонів [61].

Як уже було зазначено вище, наразі відсутні літературні дані про люмінесцентні властивості нанопорошків $\text{BiPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ за винятком нещодавньої роботи виконавців цієї НДР [30]. Далі в цьому розділі буде детально розглянуто зміни ФЛ зразків $\text{BiPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ при зростанні концентрації празеодиму аж до моменту формування PrPO_4 .

На рис. 1.14 наведено спектри випромінювання зразків $\text{BiPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ та PrPO_4 для випадку прямого збудження ФЛ з основного рівня $^3\text{H}_4$ на $^3\text{P}_1$ електронний рівень іонів Pr^{3+} ($\lambda_{36} = 473$ нм). Найбільш інтенсивні смуги ФЛ пов'язані з випромінювальними переходами з рівнів $^3\text{P}_0$ на $^3\text{H}_4$ (483 нм), $^3\text{H}_6$ (~ 610 нм), $^3\text{F}_2$ (640 нм), $^3\text{F}_4$ (728 нм), а також з $^1\text{D}_2$ на $^3\text{H}_4$ (~ 595 нм) іонів Pr^{3+} . Смуги випромінювання переходів $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ сильно перекриваються зі смугами переходів $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ формуючи структуровану широку смугу в області 570 – 635 нм. Умовно смуги в області 570-600 нм можна віднести до переходів $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. Одержаний спектр ФЛ для зразка PrPO_4 є подібним до описаного раніше в літературі [64].

Спектри ФЛ дуже сильно залежать від концентрації домішки, що проявляється, зокрема, в тому, що інтенсивність кожної смуги ФЛ для кожного спектра на рис. 1.14 відрізняється від інтенсивності смуги цього ж переходу для іншої концентрації. Найбільш помітні зміни виникають при досягненні концентрації празеодиму в 1 мол. %. Зокрема, смуги переходу $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, які спостерігались як плече при нижчих концентраціях стають більш інтенсивними. Інтенсивність смуг, які пов'язані із переходами $^3\text{P}_{0,1} \rightarrow ^3\text{H}_5$ та $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ також зростає при зростанні концентрації іонів Pr^{3+} в матриці до 1 мол. %. Також можна відмітити перерозподіл інтенсивностей окремих ліній в межах однієї смуги різних переходів (чітко видно для випадку переходу $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$) при зміні концентрації від найнижчих до найвищих. Зміни в спектрах можуть бути пояснені впливом як мінімум трьох чинників: фазові перетворення матриці BiPO_4 , багатофонові

релаксації та «кросс»-релаксаційні процеси.

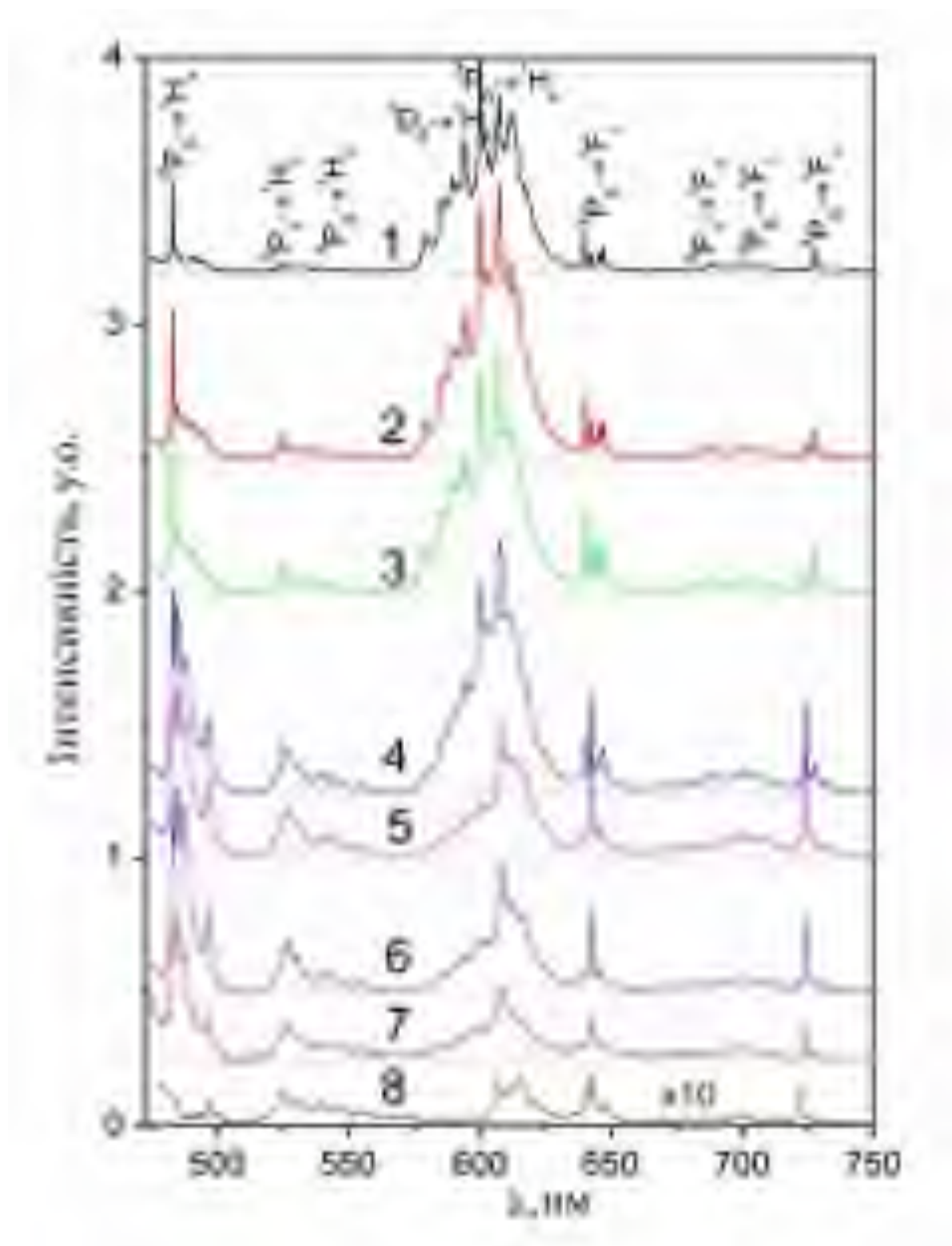


Рисунок 1.14 – Спектри ФЛ зразків $\text{BiPO}_4:\text{xPr}^{3+}$ ($x = 0,001$ (1); $0,003$ (2); $0,005$ (3); $0,01$ (4); $0,030$ (5); $0,050$ (6); $0,100$ (7)) та PrPO_4 (8); $\lambda_{\text{зб}} = 473$ нм, $T = 300$ К.

Для досліджуваного випадку збудження ФЛ шляхом поглинання іонів Pr^{3+} з основного рівня на рівень $^3\text{P}_1$ на першому етапі відбувається безвипромінювальний перехід, який веде до заселення рівня $^3\text{P}_0$. Подальше зменшення заселеності рівня $^3\text{P}_0$ може вести до випромінювання світла або

до збільшення заселеності рівня 1D_2 . Найбільш ймовірними шляхами (механізмами) заселення електронного рівня 1D_2 з рівня 3P_0 зазвичай вважають багатофононні релаксації та крос-релаксаційні процеси $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^3H_6, ^1D_2]$ з участю фононів (енергія фонона $\approx 200 \text{ см}^{-1}$) [65]. У зв'язку із відносно невеликою різницею енергій рівнів 3P_0 та 1D_2 ($\sim 3800 \text{ см}^{-1}$) та наявність асиметричних коливань зв'язків P–O з енергіями фононів до 1160 см^{-1} [66] ймовірно є багатофононна релаксація з випромінюванням 4 фононів. В той же час, для низьких концентрацій празеодиму в сполуках BiPO_4 відстані між іонами РЗЕ домішки досить великі для ефективного процесу крос-релаксації (див. табл. 1.1). Відповідно до робіт [67, 68] відстань між іонами лантаноїдів має бути меншою за 10 \AA для ефективного процесу крос-релаксації. Цікаво, що гасіння ФЛ пов'язаної із переходами $^1D_2\text{-}^3H_4$ чітко спостерігається для концентрацій 3 мол. % та вище. Зважаючи на досить велику енергетичну щілину (близько 6800 см^{-1}) між рівнем 1D_2 та наступним до нього рівнем 1G_4 , багатофононна релаксація є мало ймовірною. Тобто, зменшення заселеності рівня 1D_2 повинно відбуватись переважно за рахунок $[^1D_2, ^3H_4] \rightarrow [^1G_4, ^3F_{3,4}]$ крос-релаксаційного процесу. Зменшення інтенсивності смуг, пов'язаних із переходом

$^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ при концентраціях празеодиму вище 1 мол. % відбувається за крос-релаксаційною схемою $[^3P_0, ^3H_4] \rightarrow [^3H_6, ^1D_2]$.

Таблиця 1.1 – Середні відстані між іонами Pr^{3+} в сполуках $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$.

$C_{\text{Pr}}, \%$	0,1	0,3	0,5	1	3	5	10	100
$d, \text{\AA}^*$	26,78	18,57	15,66	12,07	8,37	7,06	5,60	4,6**

Спектри збудження ФЛ зразків BiPO_4 , легованих іонами Pr^{3+} наведено на рис. 1.15 для спектральної ділянки 300-550 нм, де спостерігаються лише смуги переходів з поглинанням з рівня 3H_4 на рівні мультиплету $^3P_{0,1,2}$ іонів Pr^{3+} . Люмінесценція празеодиму в цій сполуці практично не збуджується в

області 240 – 300 нм. Що стосується випадку сполуки PrPO_4 в наведеному спектральному діапазоні, то відсутні лінії $f-f$ переходів в іонах Pr^{3+} але спостерігаються пов'язані із дефектами широкі смуги в спектрах збудження ФЛ. При зростанні концентрації празеодиму можна побачити лише одну суттєву зміну спектра збудження ФЛ: у випадку концентрації 0,1 мол. % смуга переходу ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ має меншу інтенсивність ніж смуги переходів ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ та ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$, а для вищих концентрацій має місце зворотна ситуація.

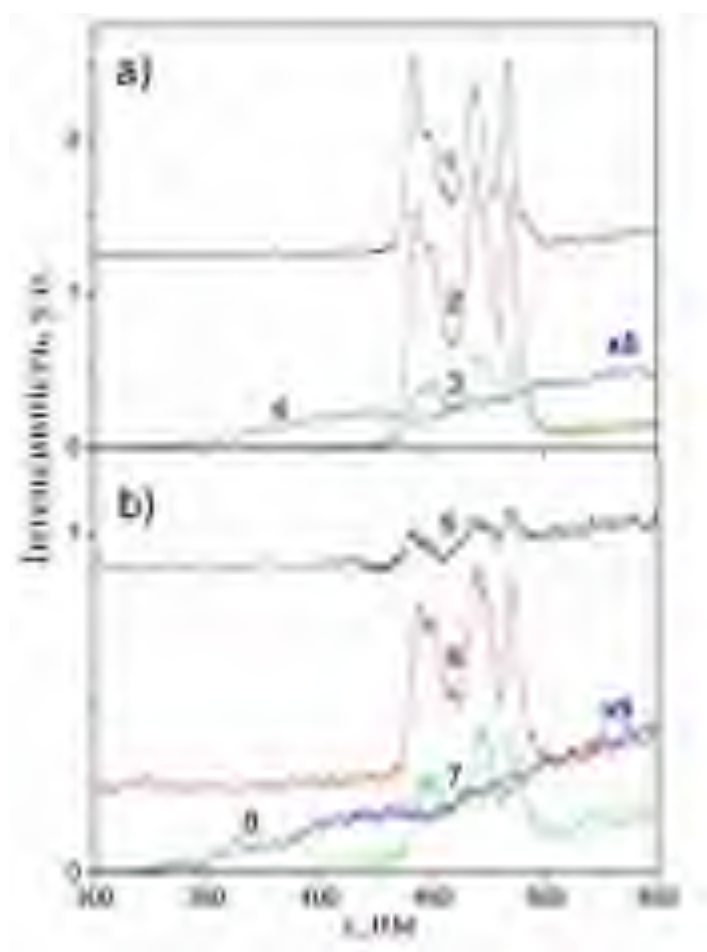


Рисунок 1.15 – Спектри збудження ФЛ зразків $\text{BiPO}_4:x\text{Pr}^{3+}$ ($x = 0,001$ (1,5), 0,01 (2,6), 0,1 (3,7)) та PrPO_4 (4,8); $\lambda_{\text{люм}} = 611,5$ (а) та 642,8 нм (б); $T = 300$ К.

Далі розглянемо, чи корелюють спектри фотолюмінесценції BiPO_4 легованого іонами празеодиму і європію зі спектрами поглинання

хлорофілів. Для випадку легування іонів європієм розглянемо концентрацію у 5 мол. %, а для зразків з празеодимом дві концентрації 0,5 та 5,0 мол. % з огляду на особливості характеристик структури та люмінесценції описаних вище. Спектри фотолюмінесценції для зазначених зразків наведено на рис. 1.16. Як бачимо, для $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ найбільш інтенсивними є піки, що пов'язані із переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ в іоні Eu^{3+} , що свідчить про досить симетричне оточення цього РЗЕ іона. Надчутливий перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ також має суттєву інтенсивність, але ймовірно його інтенсивність можна підвищити перетворивши структуру в монацит. Якщо порівнювати зі спектрами поглинання хлорофілів, то можна зазначити, що саме перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ непогано потрапляє в смугу поглинання хлорофілу б. Тобто при умові збільшення інтенсивності поблизу 610 нм, $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ можна використовувати як ефективний червоний люмінофор в пристроях штучного освітлення в теплицях. Цікаво, що перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ потрапляє в область сильного поглинання хлорофілу а, однак інтенсивність цього переходу зазвичай вкрай мала для різних матриць.

У випадку зразків легуваних празеодимом найбільш інтенсивною є структурована смуга при 600 нм, яка пов'язана із суперпозицією випромінювальних переходів ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ та ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ в іоні Pr^{3+} . Саме ця смуга найкраще співпадає зі смугую в спектрі поглинання хлорофілу б. Як видно із рисунка, форма смуги дещо змінюється при зміні концентрації домішки, що можливо пов'язано зі зміною структури BiPO_4 . Лінії надчутливого переходу ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ мають малу інтенсивність, але їх положення досить непогано узгоджується із положенням основної смуги поглинання хлорофілу а.

На наш погляд підбором матриці можна досягти зростання інтенсивності ліній цього надчутливого переходу. Решта ліній в спектрах $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$ не є привабливими з погляду застосування цієї сполуки як червоного люмінофора.

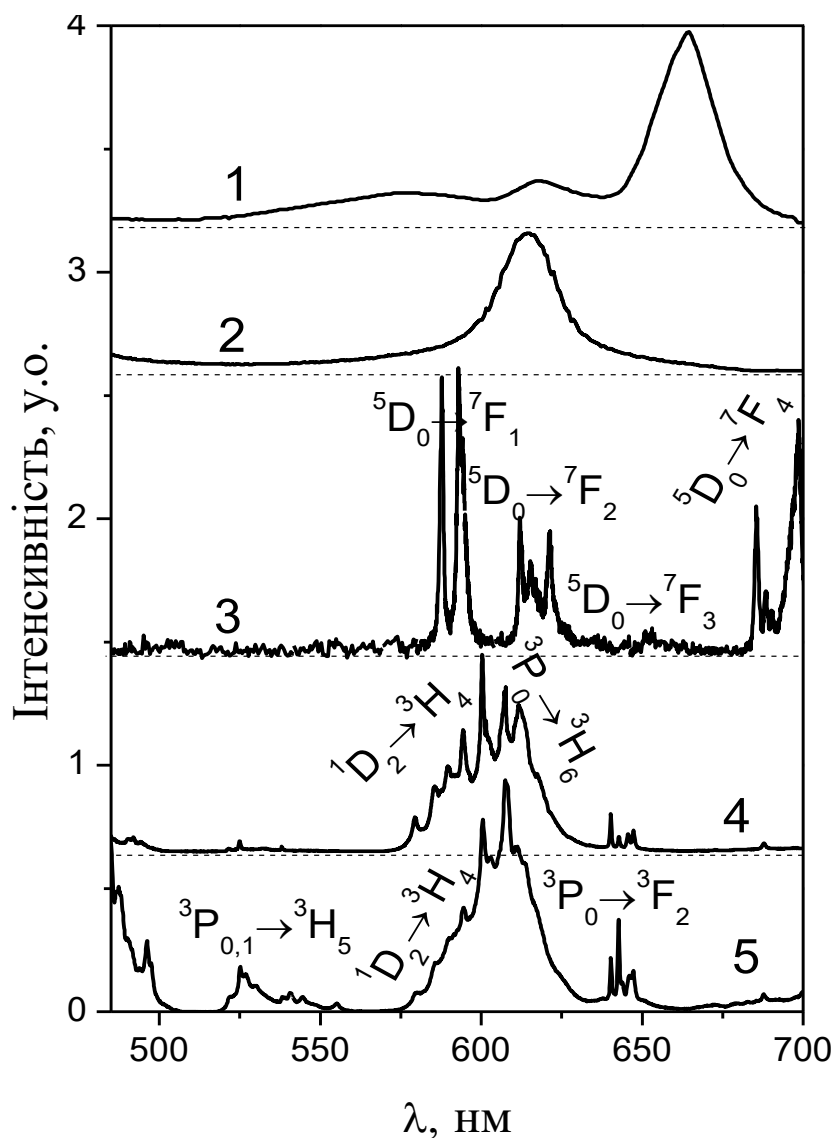


Рисунок 1.16 – Спектри поглинання хлорофілу а (1) і хлорофілу б (2) та спектри фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ (3), $\text{BiPO}_4:0,5\%\text{Pr}$ (4) та $\text{BiPO}_4:5\%\text{Pr}$ (5) виміряні при $\lambda_{\text{зб}} = 473$ нм та $T = 300$ К; сигнал нульової інтенсивності для кожного зі спектрів 1-4 показано штриховими лініями.

З сумісного аналізу спектрів випромінювання досліджуваних зразків та спектрів поглинання хлорофілів можна зробити висновок, що іони празеодиму є більш привабливими ніж іони європію для легування матриць – червоних люмінофорів для штучного освітлення при вирощуванні рослин. При цьому недоліком є погане узгодження спектрів фотолюмінесценції досліджуваних зразків із спектром хлорофілу а, який є основним в питанні фотосинтезу. Тобто, потрібно проводити подальший

пошук матриць, в яких будуть інтенсивні смуги свічення в околі 650 нм.

Важливо також проаналізувати інформацію щодо спектрів збудження фотолюмінесценції для досліджуваних сполук. Відповідні результати наведено на рис. 1.17. Зразок $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ в спектрі збудження фотолюмінесценції в діапазоні 300 – 500 нм містить лише піки переходів в іонах європію із основного стану ${}^7\text{F}_0$ на збуджені стани, наведені на кривій 1 рис. 1.17. Як бачимо для випадку зразка з європієм, збудження при 473 не дозволяє досягти максимальної інтенсивності фотолюмінесценції. Найкращим було б збудження в області переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, однак це практично не вплинуло б на спектральний розподіл випромінювання, в чому можна переконатись порівнявши із літературними даними [69].

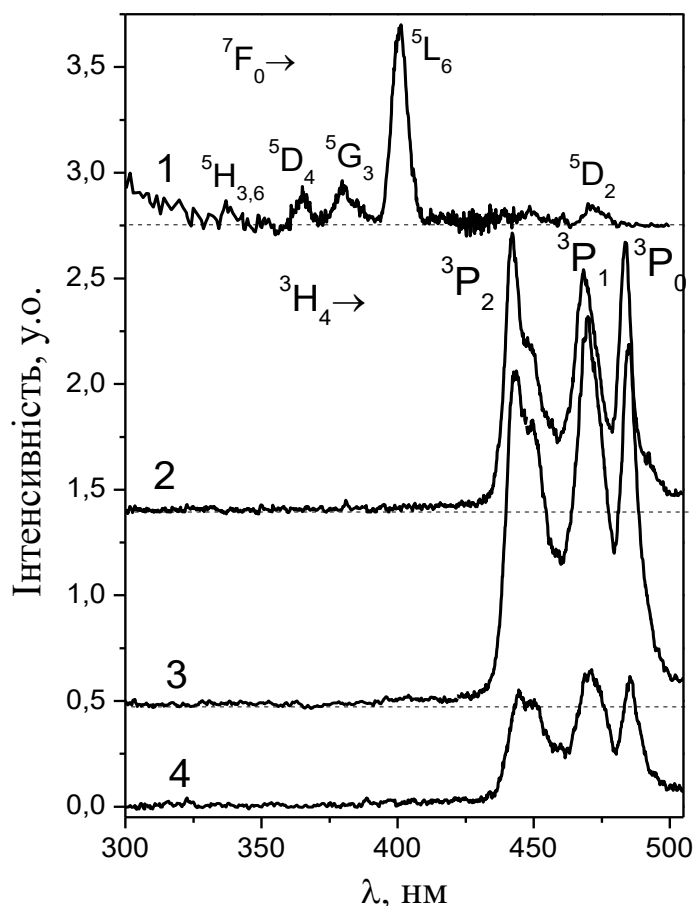


Рисунок 1.17 – Спектри збудження фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:5\%\text{Eu}$ (1), $\text{BiPO}_4:0,5\%\text{Pr}$ (2) та $\text{BiPO}_4:5\%\text{Pr}$ (3,4) виміряні для реєстрації на $\lambda = 615$ (1), 611,5 (2,3) та 643 нм (4) при $T = 300$ К; сигнал нульової інтенсивності для кожного зі спектрів 1-3 показано штриховими лініями.

Для зразків легованих іонами празеодиму спектри збудження (криві 2-4 на рис. 1.17) в діапазоні 300 – 500 нм містять лише піки, які пов'язані із переходами в іоні Pr^{3+} . При цьому зазначені спектри досить схожі як для реєстрацій в різних переходах в іоні празеодиму так і для випадку різних концентрацій цього РЗЕ іона. Як бачимо вибране збудження лежить в максимумі переходу ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$, і є практично оптимальним з погляду інтенсивності фотолюмінесценції.

З вигляду спектрів збудження можна зробити висновок що сучасні промислові фіолетові (максимум випромінювання, $\lambda_{\text{макс}}$, близько 400 нм) та сині ($\lambda_{\text{макс}} \approx 470$ нм) світлодіоди можна використовувати як джерела збудження фотолюмінесценції $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$ та $\text{BiPO}_4:\text{Pr}$.

Ще одним представником фосфатів бісмуту є сполука $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, яку було леговано іонами європію в широких межах аж до заміщення половини бісмуту. Як показано вище, серед досліджених легованих матриць лише у випадку $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ входження європію у кристалічну матрицю може відбуватися у декілька (точніше, три: I, II та III) кристалографічно нееквівалентні позиції. В кожній із них домішковий іон знаходиться в оточенні восьми киснів. Однак, якщо в одній із них домішковий Eu^{3+} заміщує бісмут в майже правильному BiO_8 - додекаедрі, то в двох інших оточення європію характеризується сильно деформованими нецентросиметричними BiO_8 - поліедрами. В попередньому параграфі, за результатами аналізу люмінесцентних даних зроблено висновок, що Eu^{3+} в матриці $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ утворюють щонайменше два типи центрів свічення, а саме, Eu^{3+} заміщують бісмут у високосиметричному поліедрі (центр C_I) і, як мінімум, в одному із низькосиметричних поліедрів (центр C_{II} або ж C_{III}). Дослідження люмінесценції зразків подвійних фосфатів в залежності від концентрації іонів Eu^{3+} могли прояснити ситуацію, особливо, з врахуванням значного росту інтенсивності свічення саме для зразків ортофосфату, що дало

можливість одержувати якісні спектри і при низьких температурах, незважаючи на внесок випромінювання матриці. При кімнатній температурі спектри люмінесценції сполуки $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ із ступенем легування ($x = 0,001; 0,010$ та $0,100$), виявляють присутність декількох типів центрів люмінесценції. Зростання вмісту іонів Eu^{3+} супроводжується перерозподілом інтенсивності свічення між спектральними ділянками, що відповідають різним електронним переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, та крім того, змінюється і структура спектрів в межах окремих ділянок (рис. 1.18). Тільки для ділянки переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ зміни в її структурі є менш помітними, що обумовлено незначною інтенсивністю випромінювання.

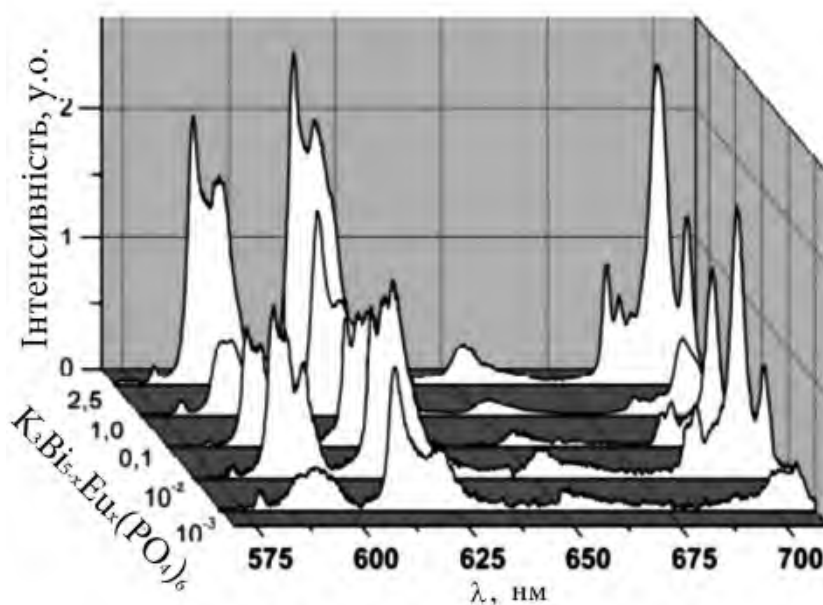


Рисунок 1.18 – Спектри фотолюмінесценції серії зразків $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ ($x = 0,001; 0,01; 0,1; 1,0; 2,5$) при 300 К ($\lambda_{36} = 392$ нм).

Розглянемо детальніше зміни інтегральної інтенсивності смуг, що належать переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$. В загальному випадку, інтенсивність випромінювання, зумовленого електронними переходами між двома мультиплетними станами, зокрема ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$, в ансамблі центрів люмінесценції, можна записати у вигляді: $I = A\gamma n^*$, де γ - імовірність радіаційного переходу, n^* - кількість центрів люмінесценції у збудженому

стані (в нашому випадку - 5D_0), A – коефіцієнт пропорційності. Кількість центрів у збудженому стані можна виразити через коефіцієнт поглинання α та кількість центрів n у незбудженому основному стані (в нашому випадку - ${}^7F_{1,2,3,4}$): $n^* = \alpha n$. За наявності декількох типів центрів люмінесценції (I, II, III, ...) вираз для інтенсивності випромінювання слід записати як суму: $I = A_I \alpha_I \gamma_I n_I + A_{II} \alpha_{II} \gamma_{II} n_{II} + A_{III} \alpha_{III} \gamma_{III} n_{III} + \dots$. В першому наближенні можна вважати, що в цій формулі величини A_i , α_i та γ_i не залежать від концентрації активаторної домішки, а отже, поведінка $I(x)$ має визначатися змінами величин n_I , n_{II} , n_{III} і т. д. Якщо їх значення задати через парціальні внески (концентрації), а саме, записати, що $n_i = r_i x$, де x – концентрація домішки ($\sum r_i = 1$), то вираз для інтенсивності випромінювання набуде вигляду: $I(x) = (a_{IrI} + a_{IIrII} + a_{IIIrIII} + \dots)x$. Отже, якщо при зміні концентрації домішки парціальні внески центрів різного типу не змінюються, то $I(\lambda, T)$ має лінійно залежати від x . Зміна r_i призведе до стрибка величини $I(x)$ і якщо, при подальшому зростанні концентрації домішки, значення r_i не змінюються, то графіком буде лінійна залежність, однак з іншим кутом нахилу. Якщо уявити, що при зростанні концентрації активаторної домішки поступово зростає доля певного (певних) типів центрів ($r_i = bx$), то залежність $I(x)$ набуде квадратичної складової. Як видно із рис. 1.19, експериментально спостережені зміни інтенсивності є немонотонними.

При зростанні концентрації легуючого йону в межах від 10^{-3} до 10^{-2} спостерігається лінійне зростання інтенсивності зазначених переходів. Подальше зростання концентрації Європію до величини 1,0 викликає нелінійний спад інтегральної інтенсивності свічення, а далі, навпаки, із зростанням вмісту активаторної домішки інтенсивність складових $I(F_1)$, $I(F_2)$ та сумарної I_{sum} інтенсивності люмінесценції різко зростає за лінійним законом.

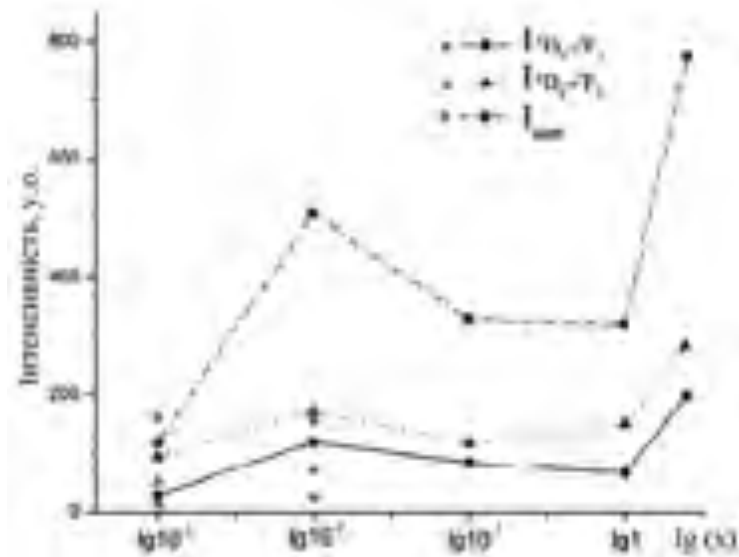


Рисунок 1.19 – Залежність інтенсивності смуг ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 переходів та загальної I_{sum} від концентрації Eu^{3+} у $\text{K}_3\text{Vi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ при 300 К; $\lambda_{36} = 392$ нм.

Найбільшою інтенсивністю свічення характеризуються зразки із максимально можливим вмістом європію: $\text{K}_3\text{Vi}_{2,5}\text{Eu}_{2,5}(\text{PO}_4)_6$. Вигляд експериментальної залежності $I(x)$ підтверджує висновок щодо одночасного існування в подвійному фосфаті $\text{K}_3\text{Vi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ декількох (більше двох) типів домішкових центрів випромінювання. Дійсно, лінійне зростання інтенсивності на ділянці низьких, 0,001 - 0,01 %, концентрацій активатора може бути як свідченням прояву тільки одного типу центрів випромінювання, так і незмінності внеску кожного із декількох типів центрів, якщо такі існують. Спад інтенсивності люмінесценції в діапазоні середніх концентрацій, 0,01 - 1,0 %, мабуть, є проявом концентраційного загасання випромінювання «низькоконцентраційних» центрів. Однак, подальший ріст інтенсивності люмінесценції в діапазоні високих, 1,0 - 2,5 %, концентрацій активатора вже є очевидним свідченням формування і домінування центрів іншого типу. На користь твердження стосовно того, що на кожному із лінійних інтервалів у свіщенні переважають центри певного, але ж різного типу, свідчить різний кут нахилу прямих на цих діапазонах. Очевидно, що імовірність радіаційного переходу для

«висококонтраційних» центрів є значно вищою, ніж для «низькоконтраційних» центрів. Той факт, що контраційні залежності відносних інтенсивностей свічення на ділянках окремих переходів, $I(F_1)$ та $I(F_2)$, аналогічні описаним вище залежностям сумарної інтенсивності, I_{sum} , підтверджує висловлені міркування. Результати вимірювань контраційних залежностей інтенсивності та спектрів свічення, виконаних при $-4,2\text{ K}$, також є їх підтвердженням. Як видно із рис. 1.19, в цьому випадку зростання інтенсивності з ростом вмісту домішки спостерігається в більш широкому діапазоні концентрацій, від 0,001 до 0,1 %, і тільки потім, в діапазоні від 0,1 до 2,5 %, бачимо контраційне загасання. При цьому, зростання має явно виражений квадратичний характер, а отже, в цьому діапазоні конкурують два типи центрів: згадані вище «низькоконтраційні» та центри характерні для «середньої» концентрації домішки. Зменшення інтенсивності випромінювання при подальшому зростанні вмісту домішки є також результатом конкуренції декількох процесів. Це, формування ще одного, типу центрів - «висококонтраційних», та конкуренція різних механізмів (енергії активації безвипромінювальних переходів) контраційного загасання центрів «середньої» та «високої» концентрації. Очевидно, вплив температури на механізми контраційного загасання цих центрів є прямо протилежним. що і виявляється у відмінностях кривих контраційної поведінки, одержаних при низьких та високих температурах. В підсумку, результати контраційних вимірювань інтенсивності люмінесценції вказують на формування в сполуці подвійного фосфату трьох типів центрів люмінесценції.

Залежність відношень інтегральної інтенсивності $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ та $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_4)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ від концентрації європію для дослідженої серії наведено на рис. 1.20. Зростання вкладу оранжевої компоненти у спектр при вмісті Eu^{3+} в межах 0,01 - 0,1 вказує на заселення саме найбільш «вигідних» симетричних позицій бісмуту європієм. Поява

нових центрів люмінесценції (несиметричне оточення) за значень 0,1 - 1,0 відповідає зростанню співвідношення $I(F_2/F_1)$, а подальше його зменшення ($x = 1,0-2,5$) характеризує їх насичення. Нелінійна зміна співвідношення $I(F_4/F_1)$ вказує на поступове виникнення значних напружень у кристалічному каркасі по мірі його насичення Європієм, що і викликає дискретність у заповненні різних кристалографічних позицій лантаноїдом.

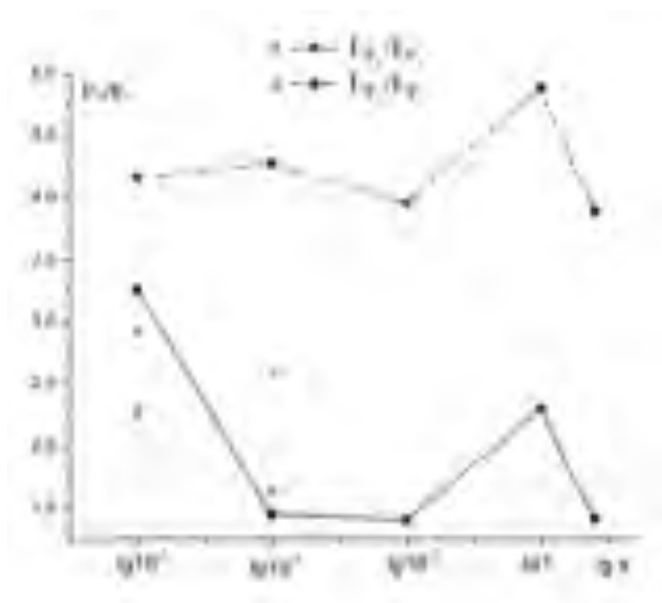


Рисунок 1.20 – Залежність відношень інтегральної інтенсивності $I(F_2/F_1)$ та $I(F_4/F_1)$ від концентрації Eu^{3+} у матриці $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ при 300K; $\lambda_{\text{зб}} = 392$ нм. Позначення: розраховані значення для $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ (чорні) та для $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (сірі точки).

Розглянемо детальніше зміну локального оточення центрів люмінесценції при 4,2 К (рис. 1.21). Пониження температури частково знімає виродження наявних у спектрі ліній та надає можливість більш детально охарактеризувати штарківське розщеплення. Характер розподілу інтенсивності емісії від концентрації в даному випадку має вже інший вигляд. Максимальне випромінювання спостерігається для $\text{K}_3\text{Bi}_{4,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_4)_6$, а підвищення вмісту Європію знижує загальну інтегральну інтенсивність за рахунок концентраційного гасіння (рис. 1.22).

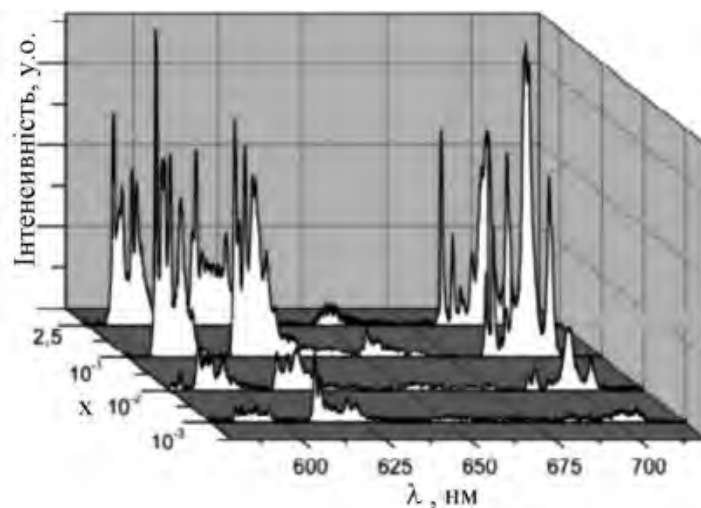


Рисунок 1.21 – Спектри фотолюмінесценції $K_3Vi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ ($x = 0,001; 0,010; 0,100; 2,500$) при 4,2 К, $\lambda_{36} = 390,5$ нм.

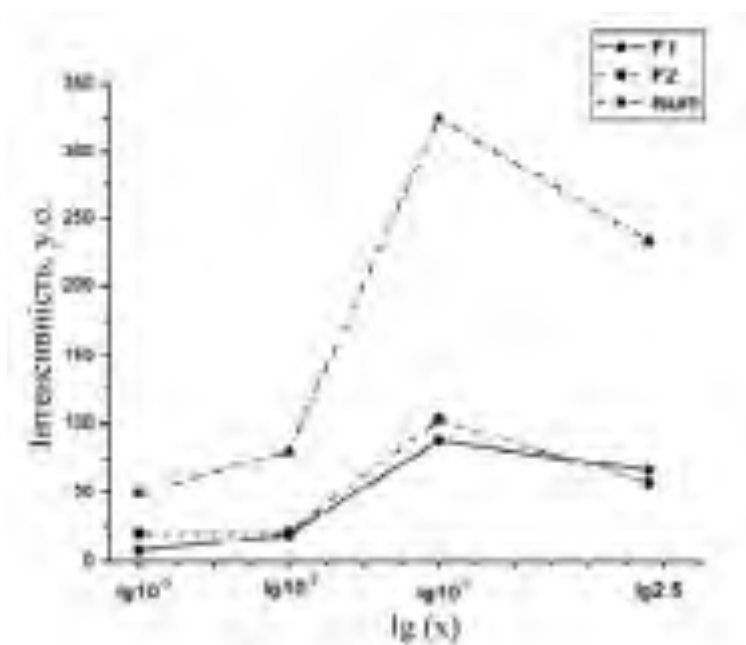


Рисунок 1.22 – Залежність інтенсивності смуг фотолюмінесценції $K_3Vi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$, що належать переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 та загальної I_{sum} від концентрації Eu^{3+} при 4,2К. $\lambda_{36} = 390,5$ нм.

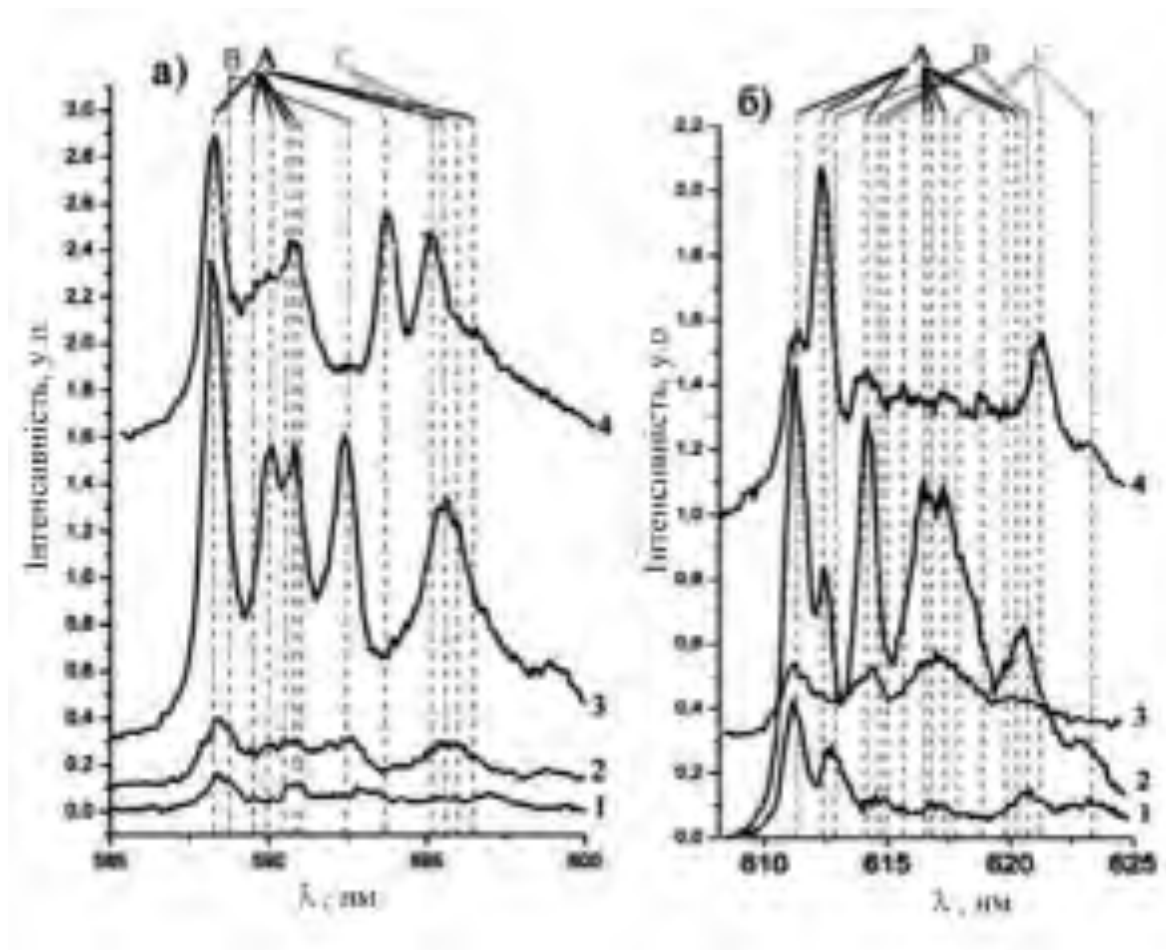


Рисунок 1.23 – Спектри люмінесценції $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ при 4,2К ($\lambda_{zb} = 390,5$ nm) в області переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (а) та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (б) для значень $x = 0,001$ (1), 0,010 (2), 0,100 (3), 2,500 (4).

Динаміка зростання та зниження інтенсивності окремих переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 та їх сумарної інтенсивності корелює. З літератури відомо, що серед наведених електронних переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ є надчутливим до зміни локального оточення, на противагу, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Залежність співвідношення інтегральної інтенсивності для $I(F_2/F_1)$ та $I(F_4/F_1)$ від концентрації Eu^{3+} у матриці зображено на рис. 1.23. Співвідношення $I(F_4/F_1)$ незалежно від концентрації допанту є близьким до 1,35. В той же час складний характер зміни співвідношення $I(F_2/F_1)$ вказує на зміну локального оточення активованих центрів з кожним дискретним підвищенням вмісту Європію у кристалічній матриці.

Детальний аналіз спектрів люмінесценції для дослідженої

концентраційної серії поблизу електронних переходів розщеплення ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 7F_2 дозволяє зробити наступні висновки: - смуги люмінесценції серії $K_3V_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ ($x = 0,001; 0,010; 0,100; 2,500$) неоднорідно розщеплені і розширені; - перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в межах 587-598 нм включає в себе як мінімум одинадцять окремих ліній; - відносна інтенсивність ліній люмінесценції та їх кількість змінюється з концентрацією активатора. Цей результат вказує на формування декількох типів центрів люмінесценції Eu^{3+} в досліджуваному концентраційному інтервалі. На рис. 1.23 відмічено три групи ліній, що відповідають: 1) група А: сім ліній, положення яких не змінюється в процесі зростання частки активатора, а тому їх слід відносити до найвигідніших позицій для заміщення європієм, кількість яких незмінна у концентраційній серії; 2) група В: лінії, що проявляються лише при низькому вмісті активатора, зростання частки якого супроводжується деформацією у локальному координаційному оточенні і зсувом відповідних ліній; 3) група С: п'ять ліній, що є результатом заселення європієм менш вигідних позицій при високому вмісті активатора, що супроводжується деформацією каркасу.

Отже, за рахунок деформацій, які виникають у кристалічній ґратці по мірі насичення матриці європієм, відбувається перерозподіл інтенсивності та зміна характеру розщеплення відповідних ліній люмінесценції. Таким чином, тривалентний європій в даному випадку виступає як модифікатор матриці і «підлаштовує» найближче координаційне оточення під власні координаційні вимоги, а як наслідок, змінюється характер фотолюмінесценції.

Більш цікавим з погляду застосування досліджених зразків фосфату калію бісмуту є випадок збудження ФЛ на 473 нм, адже комерційні світлодіоди синього випромінювання мають вищу інтенсивність свічення ніж фіолетові (390 – 400 нм). На рис. 1.24 наведено спектри фотолюмінесценції зразків $K_3V_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ при збудженні на $\lambda_{36} = 473$ нм при кімнатній температурі, а також спектри поглинання хлорофілів.

Спектри мають спільні особливості з описаними вище спектрами ФЛ цих же зразків для збудження на 392 нм.

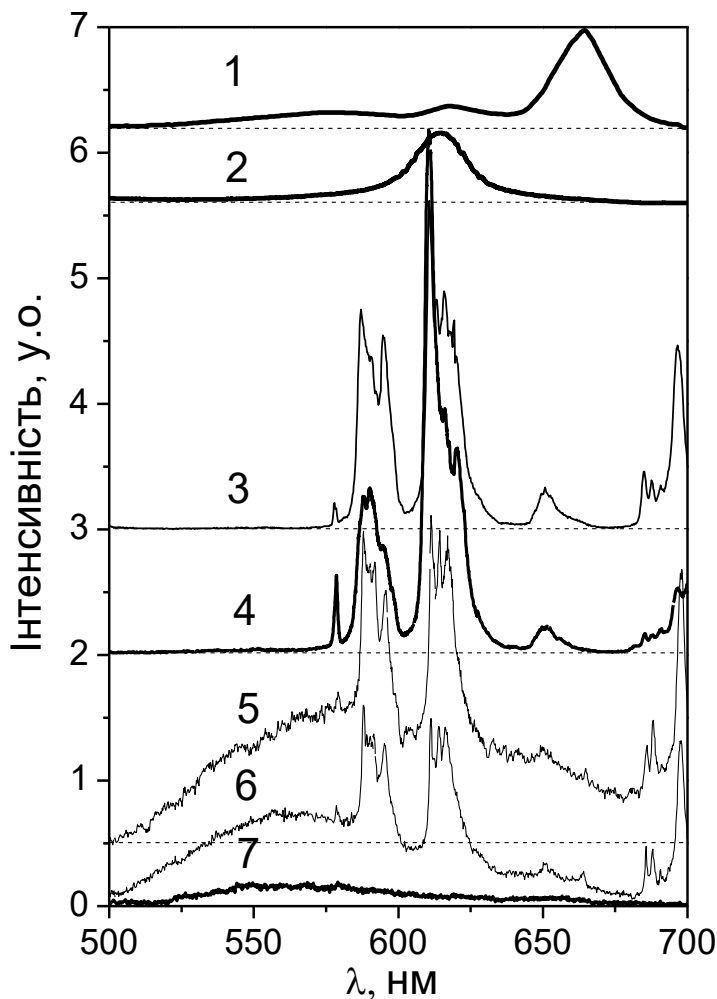


Рисунок 1.24 – Спектри поглинання хлорофілу *a* (1) і хлорофілу *b* (2) та спектри фотолюмінесценції зразків $K_3V_{15-x}Eu_x(PO_4)_6$; $x = 2,5$ (3), 1,0 (4), 0,1 (5), 0,01 (6) та 0 (7); $\lambda_{зб} = 473$ нм, $T = 300$ К. Сигнал нульової інтенсивності для кривих 1-5 наведено горизонтальними штриховими лініями

Як видно із рис. 1.24, при високих концентраціях Eu^{3+} , в спектральному діапазоні 500 – 700 нм спостерігаються лише вузькі смуги випромінювання, які пов’язані із РЗЕ іонами (криві 3 та 4 на рис. 1.24). Ці смуги можна віднести до наступних випромінювальних переходів в іонах Eu^{3+} . Вузька смуга ФЛ на 578,6 нм пов’язана із переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ та свідчить про наявність центрів люмінесценції на основі іонів Eu^{3+} в

позиціях, для яких відсутня операція симетрії інверсія. Більше того, детальний аналіз спектра зразка $K_3Bi_{2,5}Eu_{2,5}(PO_4)_6$ показує, що в діапазоні 577,8 – 580,0 нм можна виділити дві смуги з максимумами при 578,6 та 579,5 нм. Тобто, при високих концентраціях Європію в фосфаті калію-бісмуту є, як мінімум, дві позиції для Eu^{3+} для яких відсутня операція інверсії. Цей результат цілком узгоджується із кристалографічними даними щодо Eu^{3+} на позиціях $Bi(1)$ та $Bi(2)$. Група смуг в спектральній області 583 – 603 нм відповідає переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, а смуги в області 603 – 635 нм пов'язані з переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Смуги в області 640 – 680 нм відповідають переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, а на ділянці $\lambda > 680$ нм спостерігаються смуги переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

В той же час при менших концентраціях активатора смуги випромінювання Eu^{3+} спостерігаються на фоні широкої асиметричної смуги, яка лежить в межах 500 – 700 нм та має максимум при 520 нм (криві 5 та 6 на рис. 1.24). Порівняння зі спектром фотолюмінесценції нелегованого зразка $K_3Bi_5(PO_4)_6$ дозволяє стверджувати, що зазначена широка смуга пов'язана зі ФЛ фосфатної матриці.

Порівняння зі спектрами поглинання хлорофілів (криві 1 та 2 на рис. 1.24) показує, що лише смуги переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ гарно корелюють із максимумом поглинання хлорофілу *b*. Смуги переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ лежать переважно в області поглинання хлорофілу *a*, однак їх інтенсивність ФЛ дуже невисока. Щодо решти смуг ФЛ зразків, включаючи й смугу широку випромінювання матриці $K_3Bi_5(PO_4)_6$, то можна стверджувати, що ця ФЛ практично не буде поглинатись рослинами. Тобто, серед усіх досліджуваних в цій роботі зразків найбільш перспективним для використання як покриття світлодіодів будуть ті, для яких інтенсивність випромінювання переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ по відношенню до інтенсивності решти смуг ФЛ буде найбільшою. Як видно з рис. 1.24, для зразків $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$ та $K_3Bi_{2,5}Eu_{2,5}(PO_4)_6$ відсутнє випромінювання матриці, тобто вони є більш перспективними для застосування. Відношення інтегральних

інтенсивностей переходів $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ в випадку зразка $K_3Bi_{2,5}Eu_{2,5}(PO_4)_6$ дорівнює 1,65 в той час як для зразка $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$ це відношення становить 2,61. Таким чином, на даному етапі досліджень можна вважати, що зразок $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$, серед досліджуваних в цій роботі, є найбільш перспективним для використання в люмінесцентних покриттях світлодіодів, що можуть використовуватись в спорудах закритого ґрунту.

З метою порівняння люмінесцентних характеристик для серії зразків $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ розглянемо аналогічні для сполук $K_2Bi_{1-x}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$ ($x = 0,001, 0,01$) та $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$. Спектри люмінесценції останніх наведено на рис. 1.25. За набором ліній емісії спектри $K_2Bi_{0,99}Eu_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ та $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ є аналогічними, що однозначно вказує на заміщення європієм позицій бісмуту в структурі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Наявність групи інтенсивних ліній в області 630-670 нм для $K_2Bi_{0,999}Eu_{0,001}(PO_4)(MoO_4)$ пов'язано зі зняттям виродження забороненого переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, яке можливе за низької концентрації центрів люмінесценції у кристалічних матрицях.

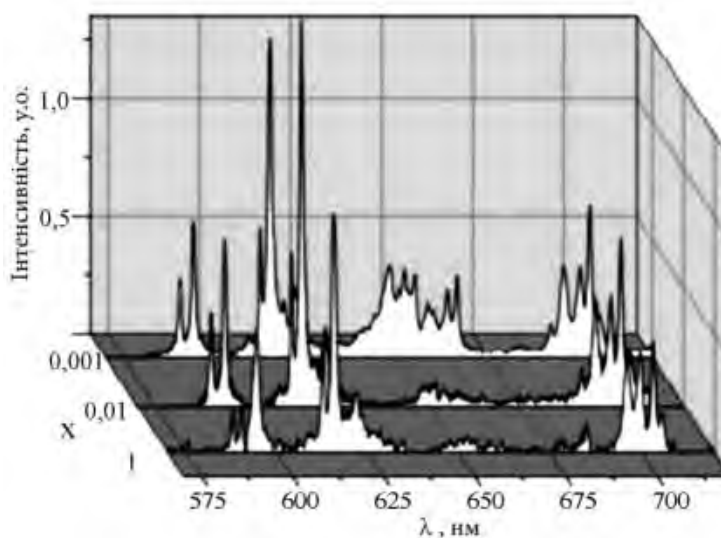


Рисунок 1.25 – Спектри ФЛ зразків $K_2Bi_{1-x}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$ ($x = 0,001, 0,01$) та $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ при 300К ($\lambda_{36} = 390,5$ нм).

При порівнянні інтенсивності емісії легованих матриць, слід зазначити,

що збільшення концентрації європію призводить до зростання інтенсивності та їх відповідних співвідношень (рис. 1.22, сірі точки). Порівняно з серією легуваних матриць $K_3V_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ для фосфатомолібдатів $K_2V_{1-x}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$ ($x = 0,001, 0,01$) відносні інтегральні інтенсивності є меншими. Це зумовлено практично правильним додекаедричним кисневим оточенням центру люмінесценції у таких каркасах.

На рис. 1.26 наведено спектри фотолюмінесценції полікристалів $K_5V_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ одержаних за збудження на 290, 390,8 та 462 нм при кімнатній температурі і при температурі рідкого гелію.

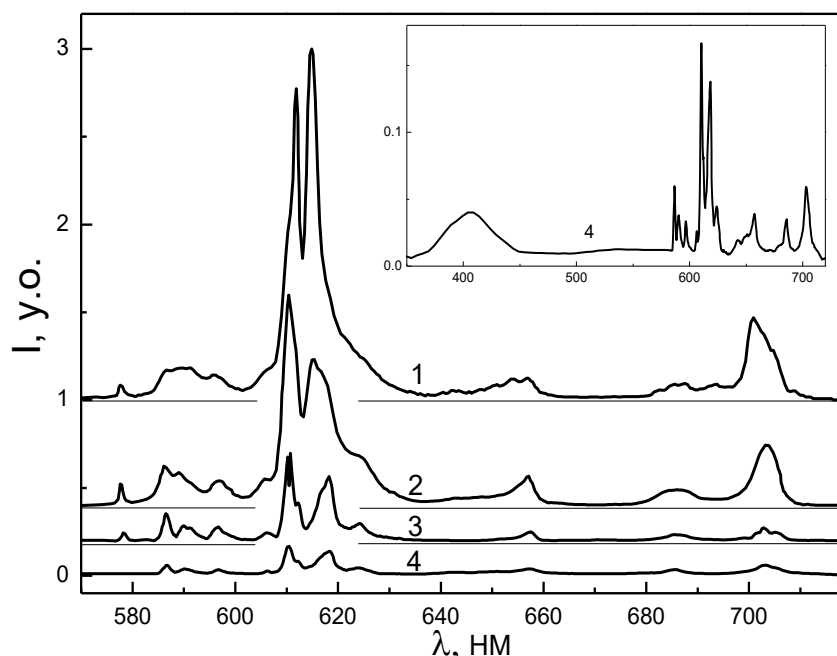


Рисунок 1.26 – Спектри ФЛ полікристалічних зразків $K_5V_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ при $\lambda_{36} = 462$ (1), 390,8 (2,3) та 290 нм (4), $T = 300$ (1,2) і 4,2 К (3,4). Вставка: спектр ФЛ $K_5V_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ при $\lambda_{36} = 290$ нм і 4,2 К, в спектральному діапазоні 360-720 нм. Тонкими горизонтальними лініями показано рівні нульової інтенсивності ФЛ для спектрів 1–3.

В цілому інтенсивність фотолюмінесценції при кімнатній температурі в декілька разів (для $\lambda_{36} = 390,8$ нм приблизно в 2,5 рази) вища,

ніж для температури 4,2 К. Видно також, що всі наведені спектри ФЛ в області 570 - 720 нм складаються включно з піків випромінювання європію. Стосовно більш короткого спектрального діапазону, то лише в випадку збудження на $\lambda_{36} = 290$ нм та при низькій температурі (рис. 1.26, вставка) спостерігається широка смуга люмінесценції з максимумом при 405 нм.

Для випадків збудження на $\lambda_{36} = 462$ та 390,8 нм як при низькій так і при кімнатній температурі фотолюмінесценція в спектральній області $\lambda < 575$ нм не спостерігалась. Таким чином, при збудженні ФЛ сполуки $K_5Vi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ в видимій області, спостерігається тільки червона люмінесценція Eu^{3+} . З погляду застосування в світлодіодах для агробіологічних цілей, положення та інтенсивності ліній фотолюмінесценції $K_5Vi_{0,95}Eu_{0,05}(MoO_4)_4$ гірші в порівнянні із відповідними характеристиками легованих європієм зразків $K_3Vi_5(PO_4)_6$. Як і в випадку фосфатомолібдату калію бісмуту нижча інтенсивність пов'язана із вищою симетрією найближчого оточення кристалографічної позиції бісмуту ніж в випадку зазначеного фосфату.

Для молібдату іншого типу, $KVi(MoO_4)_2$, симетрія оточення бісмуту в структурі дещо нижча ніж для $K_5Vi(MoO_4)_4$, тобто можна очікувати вищу інтенсивність ФЛ іонів РЗЕ в цій матриці. Зразки серії $KVi_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ виявляють спектри ФЛ, що містять лише смуги, які пов'язані із переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) в іонах Eu^{3+} при збудженні на $\lambda_{36} = 462,5$ нм при кімнатній температурі (рис. 1.27). Дві найінтенсивніші смуги ($\lambda_{\max} = 611,7$ та 614,5 нм) цих спектрів пов'язані із переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Третя, дещо слабша смуга цього переходу розташована в спектральному діапазоні 618 - 630 нм. інші смуги, які розташовані в спектральних областях 581 - 600 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 645 - 670 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) та 680 - 710 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) мають суттєво меншу інтенсивність в порівнянні із смугами переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Смуга переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ($\lambda_{\max} = 578$ нм) чітко спостерігається лише для зразків з концентрацією європію $x \geq 0,01$.

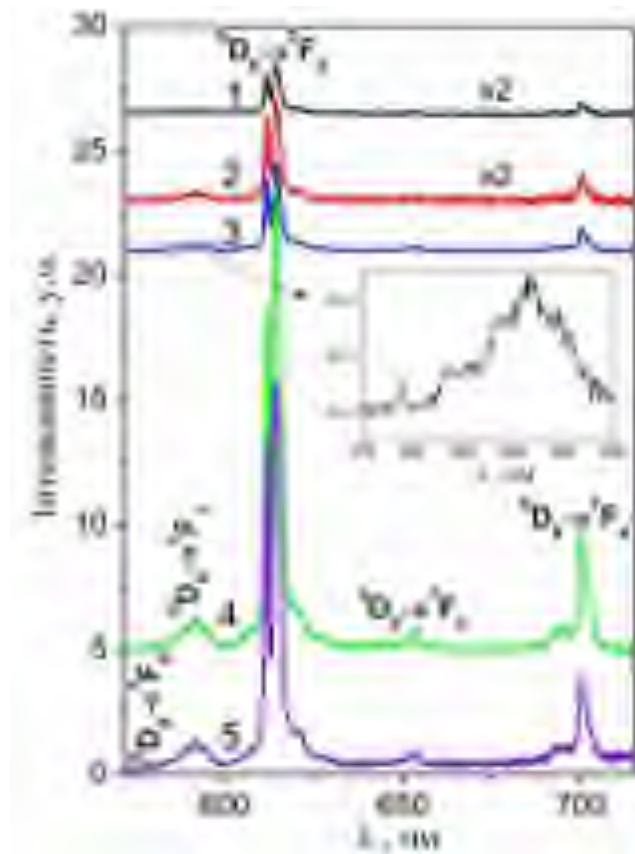


Рисунок 1.27 – Спектри ФЛ зразків $KV_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$ при збудженні на $\lambda_{36} = 462,5$ нм, $x = 0,001$ (1), $0,005$ (2), $0,01$ (3), $0,05$ (4), $0,1$ (5); $T = 300$ К. Вставка: збільшена частина спектра 3 в області переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1}$.

Зі спектрів люмінесценції іонів Eu^{3+} в твердих тілах можна одержати цінну інформацію про особливості позиції, яку займає іон в структурі. Зокрема, зі спектрів на рис. 1.27 впливає наступне. Висока інтенсивність смуг ФЛ надчутливого переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ в порівнянні із інтенсивністю смуг магнітодипольного переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ вказує на досить низьку симетрію кристалографічної позиції, яку займає домішковий іон європію. По друге, в межах смуги переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ можна виділити як мінімум 5 компонент (при 584,0; 585,9; 588,6; 591,6 та 594,9 нм, відповідно), що перевищує теоретичний ліміт для іонів європію в одній позиції (максимум 3 піки). Таким чином, європій займає мінімум дві нееквівалентні позиції в структурі матриці $KV(MoO_4)_2$. При цьому як мінімум одна з цих позицій іонів Eu^{3+} не має операції інверсії оскільки в спектрах ФЛ спостерігається

смуга забороненого переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. В цілому, люмінесцентні характеристики підтверджують дані по структурі матриці, адже бісмут в структурі перебуває в позиції з симетрією C_1 .

Наявність двох різних центрів ФЛ на основі іонів європію в структурі може бути пояснено у припущенні, що частина іонів РЗЕ локалізована в об'ємі частинок матриці, в той час як інша частина європіїв знаходиться поблизу поверхні. При збільшенні розмірів частинок кількість іонів Eu^{3+} в об'ємі кристалу зростає в порівнянні із кількістю іонів на поверхні, тобто люмінесценція великих частинок буде визначатись переважно іонами Eu^{3+} «в товщі» матриці. На рис. 1.28 наведено спектри фотолюмінесценції кристалів $KBi(MoO_4)_2:5\%Eu$ (розміри $\sim 0,1$ мм) та нанопорошків (розмір зерен ~ 100 нм).

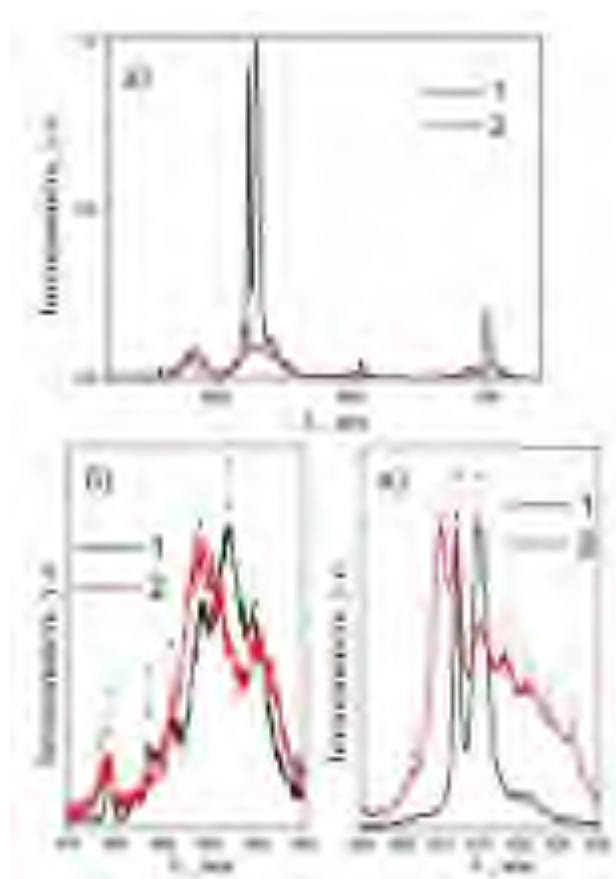


Рисунок 1.28 – Спектри ФЛ нанопорошків (1) та монокристалів (2) сполуки $KBi(MoO_4)_2:5\%Eu$: (а) дійсні інтенсивності ФЛ; (б) та (в) показують області переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ з нормованими інтенсивностями.

Встановлено, що перехід від монокристалів до нанокристалічних порошків підвищує пікову інтенсивність ФЛ іонів Eu^{3+} в матриці $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2:5\%\text{Eu}$ приблизно в 8 разів. Тобто, з погляду застосування як червоних люмінофорів варто використовувати дрібнодисперсні зразки зазначеної сполуки. Цікаво, що інтегральна по спектру інтенсивність ФЛ для нанокристалічних порошків всього лише в 2,3 рази вища в порівнянні з випадком монокристалів.

Збудження фотолюмінесценції зразків $\text{KVi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ пов'язане переважно із внутрішніми f-f переходами в іонах Європію (рис. 1.29).

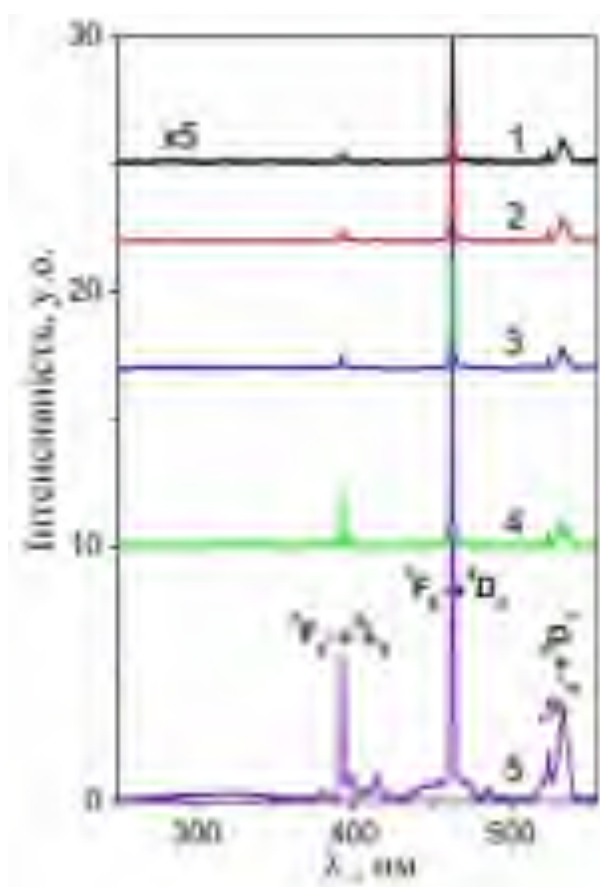


Рисунок 1.29 – Спектри збудження ФЛ зразків $\text{KVi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ для $\lambda_{\text{люм}} = 615 \text{ нм}$, $x = 0,001$ (1), $0,005$ (2), $0,01$ (3), $0,05$ (4), $0,1$ (5); $T = 300 \text{ К}$.

Можна відмітити 3 серії ліній в спектрах збудження при 392,5, 462,5 та 530 нм, відповідно. Найбільш інтенсивна смуга відповідає поглинальному переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Слабка смуга в області 270-350 нм спостерігається лише для великих концентрацій іонів Eu^{3+} в матриці

$\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$. Ця смуга являє собою суперпозицію смуги з переносом заряду O-Eu ($\lambda_{\text{max}} \sim 280$ нм) та смуги поглинання молібдатної матриці ($\lambda_{\text{max}} \sim 330$ нм). Незважаючи на те, що власна фотолюмінесценція матриці не спостерігається при кімнатній температурі, дуже ймовірно що має місце безвипромінювальний перенос енергії збудження від матриці до іонів РЗЕ.

Інтегральна інтенсивність ФЛ для $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ сильно залежить від концентрації люмінесцентної домішки та досягає максимального значення при $x = 0,05$ (рис. 1.30). Також бачимо, що практично вся фотолюмінесценція в видимій області пов'язана із переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, що вказує на гарну чистоту кольору червоного свічення для цієї сполуки.

Додаткова інформація про особливості входження РЗЕ іонів в матрицю може бути одержана із розрахунку коефіцієнта асиметрії, як було показано для $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$: $R = I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$. В випадку нанопорошків серії $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ розраховані значення R лежать в межах 5,6-7,1 та зростають при збільшенні x (рис. 4.18). Таке велике значення R вказує на те, що іони Eu^{3+} займають позиції з дуже спотвореним кисневим оточенням і, ймовірно, пов'язані із «поверхневими» іонами. Можна припустити, що зростання концентрації РЗЕ іонів веде до збільшення відносної кількості поверхневих центрів ФЛ, а це й спостерігається на залежності $R(x)$. В той же час, незважаючи на симетрію C_1 позиції бісмуту в структурі, коефіцієнт асиметрії має бути вищим для випадку іонів Eu^{3+} в об'ємі матриці. Розрахований коефіцієнт асиметрії для кристала $\text{KBi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{MoO}_4)_2$ міліметрових розмірів рівний 3,7 та повинен бути навіть меншим для більших кристалів.

Фотолюмінесценція зразків $\text{KBi}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{MoO}_4)_2$ досліджувалась при збудженні на 473 нм при кімнатній температурі (рис. 1.31). Всі спостережувані смуги випромінювання зразків пов'язані із переходами в іонах Pr^{3+} . Найбільш інтенсивні смуги відповідають переходам ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^3\text{H}_5$ (525-565 нм), ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ (602,8 нм), ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (610-635 нм) та ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (648,8 нм). Смуга на 602,8 нм домінує у спектрі при $y < 0,005$, в той час як при вищих

концентраціях Pr^{3+} смуга при 648,8 є найбільш інтенсивною.

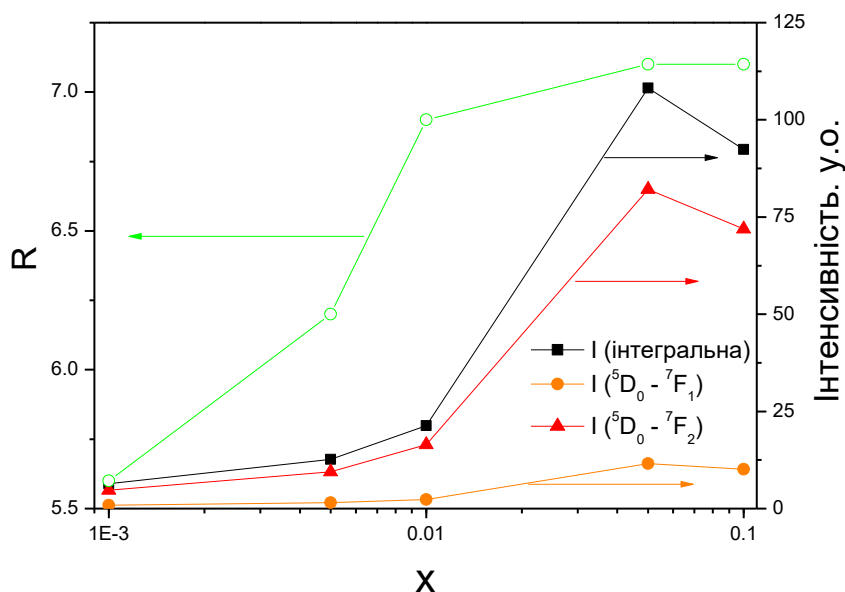


Рисунок 1.30 – Концентраційні залежності інтегральної інтенсивності ФЛ, інтенсивності переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ і ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, та коефіцієнт асиметрії R для нанокристалічних зразків $\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$.

Спектри збудження ФЛ зразків серії $\text{KBi}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{MoO}_4)_2$ були вивчені в діапазоні 250 – 550 нм при реєстарії в смугах на 602,8 та 648,8 нм при кімнатній температурі (рис. 1.32). Однак, в спектрах за даних умов наявні лише смуги поглинальних переходів ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_1 + {}^1I_6$ та ${}^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$ в іонах празеодиму (максимуми смуг при 448, 472 та 486 нм, відповідно).

Залежності інтегральних інтенсивностей для переходів в іонах празеодиму були пораховані шляхом обчислення площ під відповідними смугами в спектрах ФЛ зразків $\text{KBi}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{MoO}_4)_2$. Як видно із рис. 1.33, найбільша інтегральна інтенсивність спостерігається для зразка з вмістом Pr^{3+} в кількості $y = 0,010$. При цій же концентрації маємо максимальну інтенсивність смуг, які відповідають випромінювальним переходам ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ та ${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$. Інтенсивність смуги випромінювального переходу ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ навпаки зростає до максимальних досліджуваних концентрацій РЗЕ іонів, щоправда зростання не монотонне для високих концентрацій.

Порівнюючи положення смуг люмінесценції зі спектрами поглинання

хлорофілів, можна побачити що смуги переходів $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ та $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ добре збігаються з максимумом поглинання хлорофілу б, а положення смуги переходу $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ є досить близьким до діапазону поглинання хлорофілу а. Тобто, $KBi_{1-y}Pr_y(MoO_4)_2$ можна досліджувати в подальшому як люмінофор світлодіодів, які використовуються для освітлення теплиць.

Спектри ФЛ легованих іонами празеодиму зразків серії $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):xPr$ наведено на рис. 1.34 для випадку збудження на 473 нм при кімнатній температурі. Для всіх досліджуваних концентрацій бачимо, що максимальну інтенсивність має смуга переходу $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ в іонах Pr^{3+} . При цьому максимальна інтенсивність досягається при концентрації домішки 0,7 мол. %. Спектри збудження ФЛ (рис. 1.35) в цілому подібні до випадку $K_2Bi(MoO_4):Pr$, які розглянуто вище.

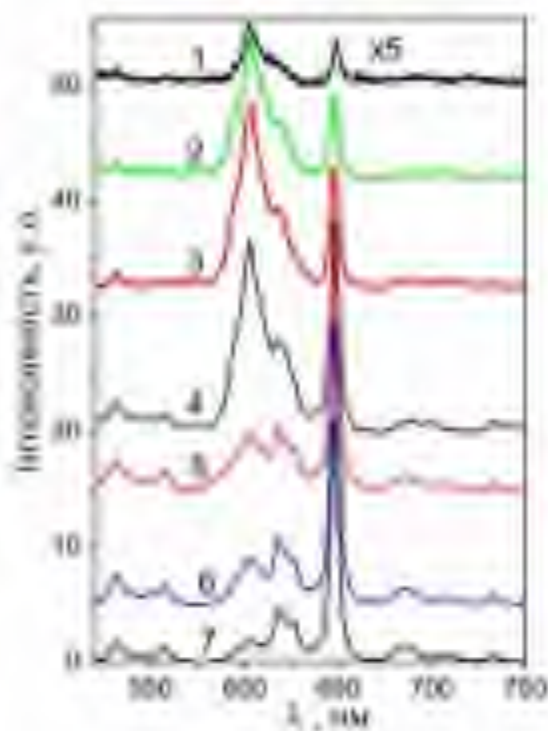


Рисунок 1.31 – Спектри ФЛ зразків $KBi_{1-y}Pr_y(MoO_4)_2$ для збудження $\lambda_{зб} = 473$ нм, у = 0,001 (1), 0,003 (2), 0,005 (3), 0,01 (4), 0,05 (5), 0,07 (6), 0,1 (7); T = 300 К.

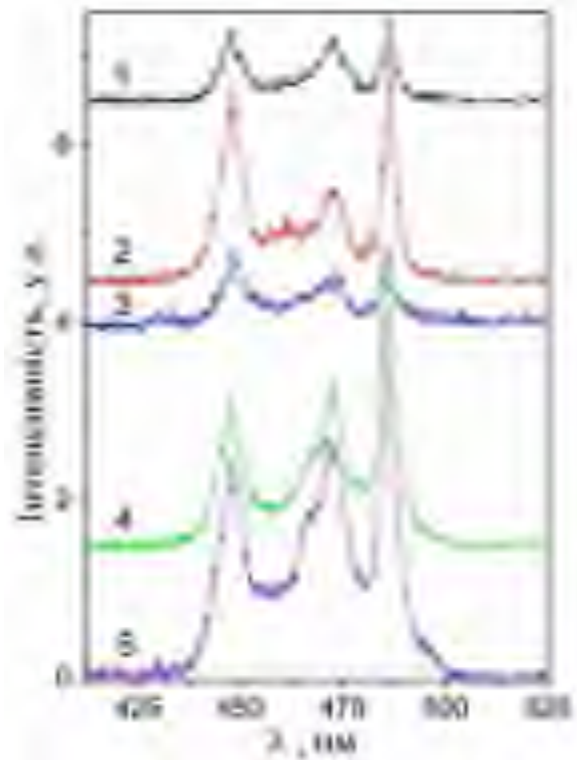


Рисунок 1.32 – Спектри збудження ФЛ $KBi_{1-y}Pr_y(MoO_4)_2$ для реєстрації на $\lambda_{люм} = 602,8$ (1,2) та 648,8 нм (3-5), у = 0,001 (1,3), 0,01 (2,4), 0,1 (5); T = 300 К

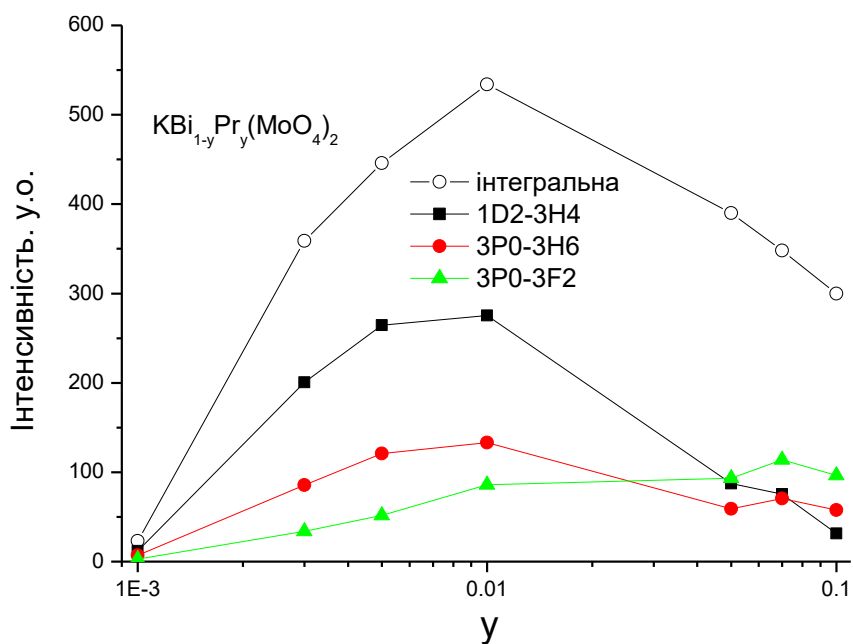


Рисунок 4.21 – Залежності інтегральних інтенсивностей для ФЛ зразків $\text{KBi}_{1-y}\text{Pr}_y(\text{MoO}_4)_2$ в межах 525 – 750 нм, та окремих переходів $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$ та $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{F}_2$; $\lambda_{\text{вб}} = 473$ нм, $T = 300$ К.

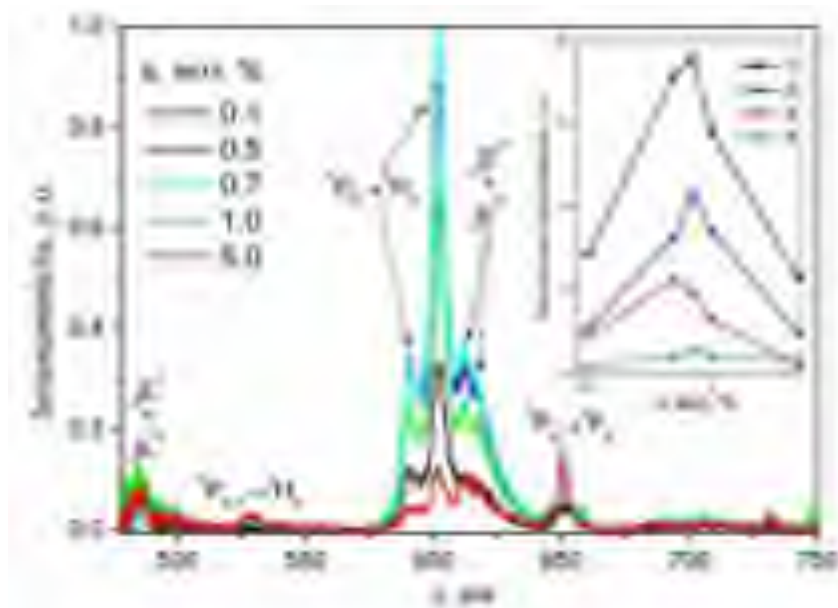


Рисунок 1.34 – Спектри ФЛ зразків $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):x\text{Pr}$; $\lambda_{\text{вб}} = 473$ нм та $T = 300$ К. Вставка: інтегральні інтенсивності: під спектром в діапазоні 480 – 750 нм (1) та під смугами переходів $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$ (2), $^1\text{D}_2\text{-}^3\text{H}_4$ (3), та $^3\text{P}_0\text{-}^3\text{F}_2$.

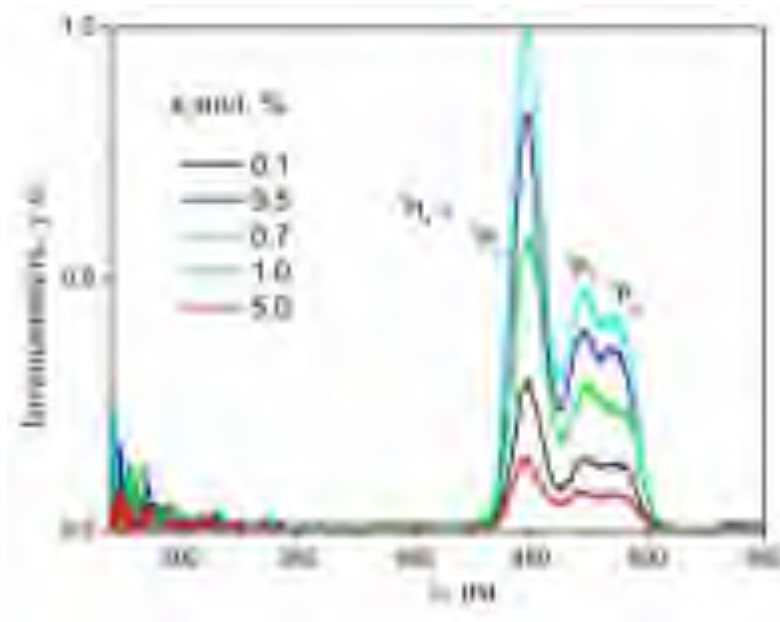


Рисунок 1.35 – Спектри збудження ФЛ зразків $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):xPr$; одержані для $\lambda_{\text{люм}} = 602$ нм та $T = 300$ К.

Як і в випадку легування іонами європію, зразки фосфато-молібдату поступають з люмінесцентних характеристик зразкам молібдату $K_2Bi(MoO_4):Pr$, тому в подальшому ці системи можна виключити з розгляду.

1.4. Люмінесцентні властивості Y- та Sc-вмісних фосфатів та молібдатів

Фотолюмінесцентні властивості зразків серії $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:xEu$ вивчались для двох типів збудження ФЛ: а) пряме $f-f$ збудження іонів Eu^{3+} в результаті внутрішніх електронних переходів ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda_{36} = 398$ нм, 3,12 еВ) та б) на краю зона-зонного поглинання фотонам з енергією $h\nu \approx E_g$ ($\lambda_{36} = 331$ нм, $h\nu = 3,75$ еВ, що потрапляє в границі експериментально визначеної ширини E_g (3,7 – 3,8). Варто відмітити, що лише смуги випромінювання іонів європію, які пов'язані із переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1 - 4$) спостерігались в спектральній області 400 – 800 нм. Тому лише область цих переходів наведена на рис. 1.36 та 1.37.

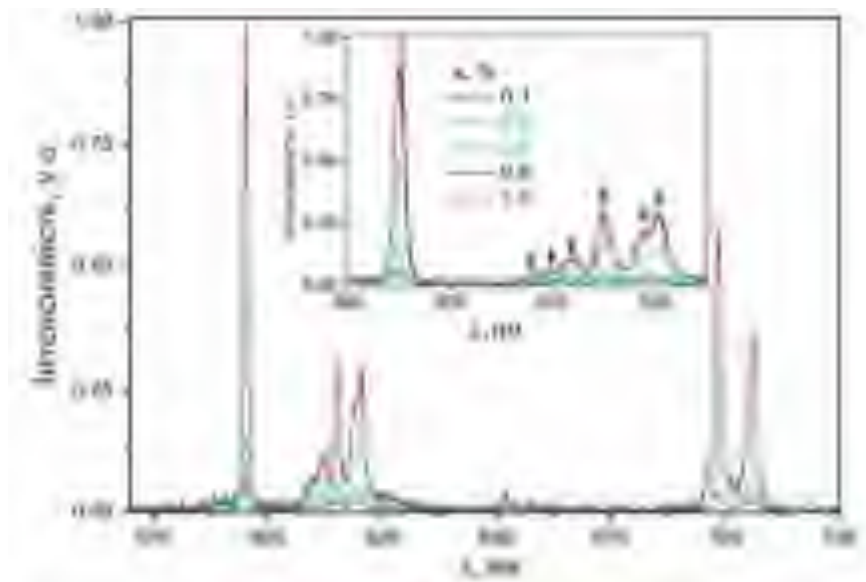


Рисунок 1.36 – Спектри фотолюмінесценції зразків $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:xEu$, одержані при $\lambda_{зб} = 398$ нм; $T = 300$ К.

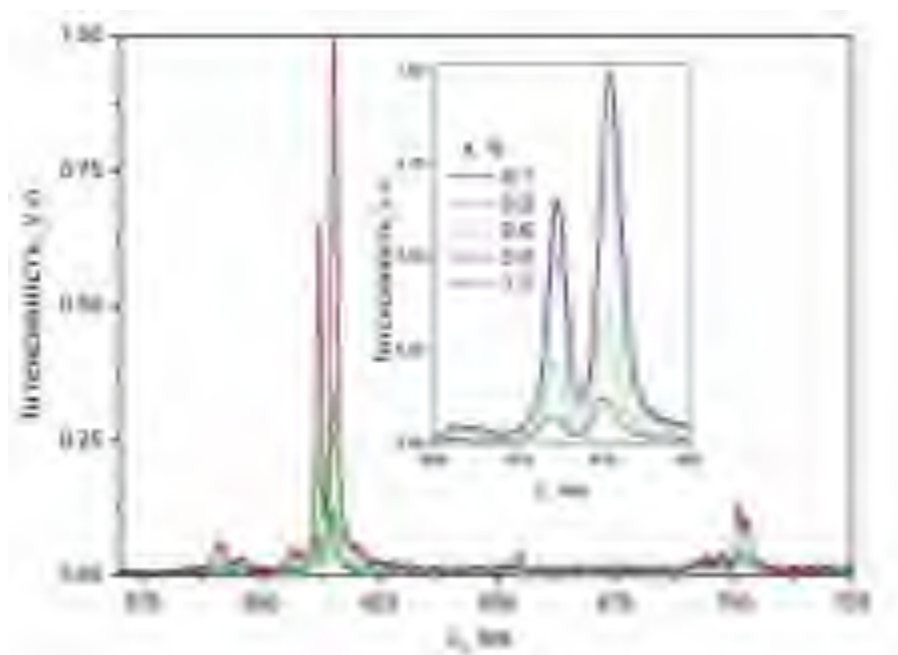


Рисунок 1.37 – Спектри ФЛ зразків $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:xEu$, одержані при $\lambda_{зб} = 331$ нм; $T = 300$ К.

У випадку прямого збудження ($\lambda_{зб} = 398$ нм) найбільш інтенсивні смуги пов'язані із випромінювальними магнітодипольними (МД) переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Ці переходи мають основний максимум при 595,5 нм та представлені у вигляді однієї інтенсивної смуги (рис. 1.36). В той же час, можна виділити як мінімум 6 смуг в області електродипольних (ЕД)

переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Позиції максимумів цих смуг розташовані при 608,1, 609,9, 611,9, 615,0, 618,8 та 620,4 нм. Кількість цих ліній перевищує теоретично можливу кількість компонент (до 5 компонент) переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ для одного центру ФЛ іонів Eu^{3+} . Таким чином, існує як мінімум дві нееквівалентні позиції, які можуть бути зайняті іонами Eu^{3+} в сполуці $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$.

Суттєво інша ситуація реалізується для збудження ФЛ поблизу краю поглинання ($\lambda_{36} = 331$ нм). Як бачимо, найбільш інтенсивні смуги ФЛ пов'язані з електродипольними переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ з максимумами при 606, 612, та 615,5 нм. Дві смуги магнітодипольного переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ мають максимуми при 591 та 595,5 нм та інтенсивність, близько 20 разів меншу в порівнянні з смугами переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. На прикладі ліній, що належать переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, легко бачити, що положення ліній випромінювання зміщуються у довгохвильовий бік на величину $\approx 0,2$ нм для зразків із більшими концентраціями $x = 0,6; 0,8$ та $1,0$ мол. %. Це є свідченням того, що ці лінії не є одинарними. Цей висновок підтверджується і формою лінії з максимумом при 606 нм. Очевидно вона також складається щонайменше із двох компонентів.

Інтенсивність ФЛ (обчислено як площа під відповідними смугами) для ЕД та МД переходів наведено в таблиці 1.2. При збудженні ФЛ на краю поглинання ($\lambda_{36} = 331$ нм), як інтенсивність ЕД та ЕМ переходів, так і повна інтенсивність ФЛ зростають при збільшенні концентрації Європію аж до 0,8 мол. %. В той же час, у випадку прямого збудження через $f-f$ переходи ($\lambda_{36} = 398$ нм), повна інтенсивність та інтенсивності ЕД та МД переходів зростають для всього дослідженого діапазону концентрацій. Гасіння ФЛ для зразків з концентрацією 1,0 мол. % Eu в $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$, ймовірно, пов'язане із особливостями люмінесцентних процесів (поглинання, трансфер енергії збудження) при такому збудженні. Деякі аспекти цього питання будуть детальніше розглянуті нижче. Описані вище домішкові фази також можуть поглинати частину збуджуючого

випромінювання або перепоглинати люмінесценцію іонів Eu^{3+} . Точний механізм гасіння ФЛ потребує подальших досліджень.

Таблиця 1.2 - Інтенсивність ФЛ (I) та коефіцієнт асиметрії (R) для зразків серії $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}$.

x , мол. %		0,1	0,2	0,6	0,8	1,0
$\lambda_{36} = 331$ нм	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	0,17	0,17	0,32	0,45	0,31
	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$	0,52	1,17	2,61	3,49	3,28
	Повна інтенсивність	1,54	2,29	4,85	7,92	5,15
	R	3,06	6,88	8,16	7,75	10,58
$\lambda_{36} = 398$ нм	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	0,09	0,29	0,78	1,26	1,52
	$I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$	0,19	0,87	1,11	2,11	2,27
	Повна інтенсивність	0,67	1,28	4,85	6,27	6,85
	R	2,11	3,00	1,42	1,67	1,49

Як зазначалось вище, існує як мінімум два типи центрів ФЛ на основі іонів Eu^{3+} в матриці $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$. Відповідно до структурних особливостей сполуки $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ в ній існує чотири нееквівалентні катіонні позиції: дві з яких зайняті скандієм та дві – калієм. Таким чином, європій може займати чотири різні позиції в кристалічній решітці цього фосфато-молібдату. Кожен скандій в структурі оточений шістьма киснями, в той час як в найближчому оточенні каліїв розташовано 12 киснів. Всі позиції катіонів мають симетрію оточення C_{3v} , тобто є досить симетричними. Характеристика ФЛ іонів Eu^{3+} дозволяють дещо прояснити особливості входження іонів РЗЕ до структури. Зокрема, обчислення коефіцієнта асиметричності $R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ дозволяє оцінити симетрію оточення цих іонів. Дійсно, ЕД перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ є надчутливим, і його інтенсивність, на відміну від МД переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, сильно залежить від симетрії оточення іонів Eu^{3+} та від ковалентності зв'язку Eu^{3+} із найближчим оточенням. Як можна побачити

із табл. 1.2, дві різні ситуації реалізуються для збуджень на 331 та 398 нм. В випадку збудження $\lambda_{36} = 331$ нм (зона-зонне поглинання) спостерігається на перший погляд лінійне зростання інтенсивності при зростанні концентрації європію до 0,8 мол. %. Однак, коефіцієнт асиметричності R зростає, що свідчить про пониження симетрії позиції, яку займає Eu^{3+} . Порівняння одержаного значення R (табл. 4.2) із літературними даними, дозволяє припустити, що збільшення вмісту РЗЕ іонів веде до пониження симетрії позиції від C_{3v} до C_1 . Дійсно, значення R для європію на позиції з симетрією C_3 в апатиті $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ становить 1,8 в той час як для позиції з симетрією C_s для цього ж апатиту значення R є близьким до 10 [70, 71]. В той же час, при прямому $f-f$ збудженні іонів Eu^{3+} ($\lambda_{36} = 398$ нм) коефіцієнт асиметричності практично не змінюється при зростанні вмісту домішки. Для цього збудження ФЛ розраховане значення R є типовим для іонів Eu^{3+} для позиції з симетрією C_3 (див. напр. [70]).

Можна припустити наступний механізм пониження симетрії при легуванні іонами Eu^{3+} зі збільшенням концентрації. Заміщення калію в решітці потребує компенсації заряду, що може бути досягнуте шляхом виникнення вакансій в сусідніх позиціях катіонів (або K або Sc). Варто зазначити, що відстані Eu-O ($d(\text{K-O}) \geq 2,94$ Å) для іонів Eu^{3+} на позиціях калію в $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2$ є суттєво більшими ніж типові відстані Eu-O в інших подібних сполуках (напр., середні відстані $d(\text{Eu-O})$ становлять 2,48 Å для EuPO_4 [72]). Якщо іони Eu^{3+} займають позиції скандію, то найближчі кисні повинні рухатись від домішки, оскільки відстані Sc-O в структурі складають 2,04 – 2,09 Å і є суттєво меншими ніж сума іонних радіусів європію та кисню ($R(\text{Eu}^{3+}) = 1,08$ Å; та $R(\text{O}^{2-}) = 1,40$ Å). Відповідно до структурних даних, в середньому 4 кисні повинні належати фосфатним групам, а два – молібдатним. Зважаючи на іонні радіуси фосфору та молібдену ($R(\text{Mo}^{6+}) = 0,73$ Å, $R(\text{P}^{5+}) = 0,52$ Å) можна припустити, що кисні повинні рухатись в сторону фосфорів. Таким чином може понизитись симетрія позиції європію на місці скандію від C_{3v} до C_1 . Ми вважаємо, що

центри з інтенсивною ФЛ, яка відповідає переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ можна віднести до іонів Eu^{3+} на позиціях скандію. Інший тип центрів ФЛ, який характеризується інтенсивною ФЛ переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ймовірно, пов'язана із іонами Eu^{3+} на позиціях калію.

Спектри збудження ФЛ, які реєструвались для смуг випромінювання переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{люом}} = 595$ та $615,5$ нм, відповідно) відрізняються між собою (рис. 1.38а та б, відповідно). Спектри збудження ФЛ містять широку смугу з максимумом при 325 нм та відносно вузьких смуг, які відповідають внутрішнім $f-f$ переходам в іонах Eu^{3+} , причому найбільш інтенсивні смуги пов'язані із переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 398$ нм), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (≈ 470 нм), та ${}^7F_{0-2} \rightarrow {}^5D_1$ (≈ 535 нм).

Пікові інтенсивності вузьких ліній є того ж порядку (різниця в 3 рази) при реєстрації в області ЕД та МД переходів. В той же час, пікова інтенсивність широкої смуги на 325 нм є майже в 20 разів більшою для випадку реєстрації в області ЕД переходу ($615,5$ нм). Таким чином, ФЛ іонів Eu^{3+} , які знаходяться на менш симетричних позиціях (згідно припущення вище, на позиціях скандію) більш ефективно збуджується в області поглинання, яке відбувається внаслідок переносу енергії/заряду від матриці до іонів РЗЕ.

Аналіз люмінесцентних властивостей легованих іонами Європію зразків $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2$ показав, що інтенсивна люмінесценція ЕД (смуга ФЛ потрапляє в смугу поглинання хлорофілу б) ефективно збуджується в УФ області. Зважаючи на відсутність ефективних світлодіодів в області 330 нм, подальші дослідження цього матеріалу з метою застосування як люмінесцентного покриття джерел випромінювання для споруд закритого ґрунту не мають значних перспектив.

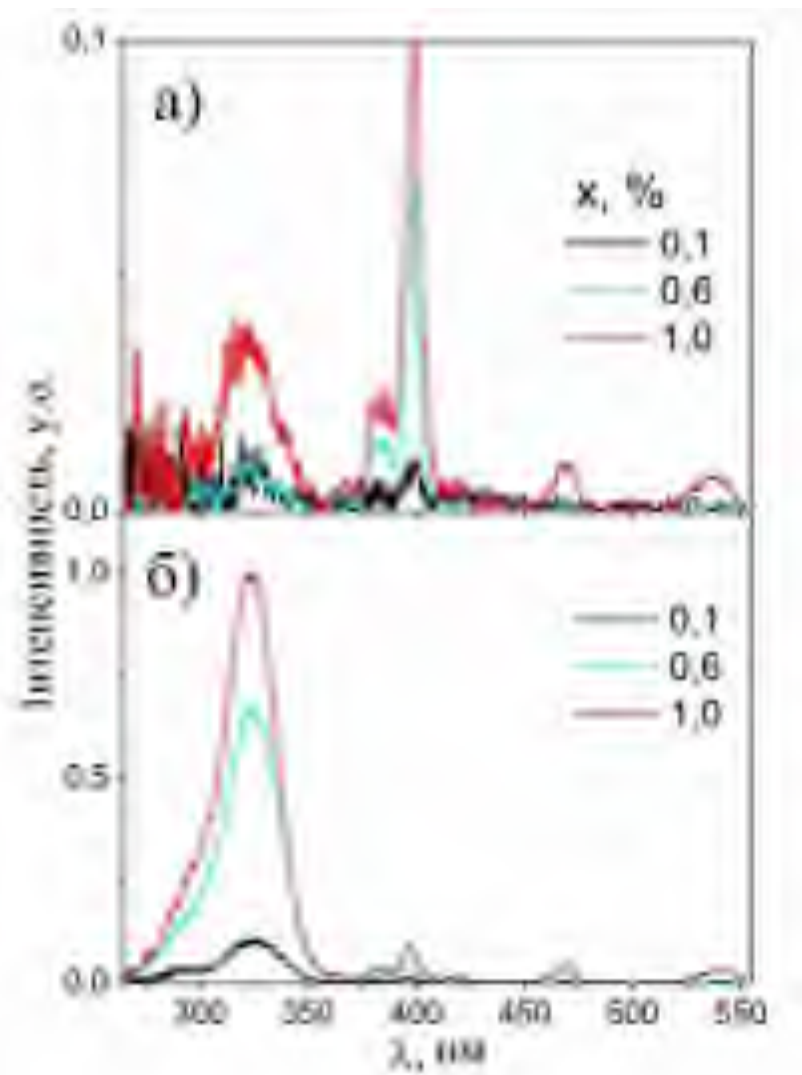


Рисунок 1.38 – Спектри збудження ФЛ $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2:xEu$ одержані для $\lambda_{\text{ляю}} = 595$ (а) та 615,5 нм (б), $T = 300$ К.

Спектри ФЛ зразків серії $NaY_{1-x}Pr_x(MoO_4)_2$ наведено на рис. 1.39. При збудженні ФЛ на 473 нм спостерігаються численні смуги випромінювальних переходів іонів Pr^{3+} в області від 480 до 750 нм (всі переходи позначені на рис. 1.39). Для всіх зразків серії найбільш інтенсивною є люмінесценція в синій області (там де лежить короткохвильова смуга поглинання хлорофілів а та б) Для низьких концентрацій ($x = 0.01$) червона люмінесценція пов'язана із переходами $^1D_2-^3H_4$ та $^3P_0-^3H_6$. Починаючи з концентрації $x = 0,05$ найінтенсивніша смуга в червоній спектральній області відповідає переходу $^3P_0-^3F_2$ (максимум при 651 нм), і саме ця смуга лежить близько до довгохвильової

смуги поглинання хлорофілу а. Найінтенсивнішою є фотолюмінесценція зразка з досить високою концентрацією празеодиму $x = 0,10$ якщо порівнювати з описаними вище фосфатами та молібдатами.

Спектри збудження червоної ФЛ (реєстрація на 602 та 651 нм) наведено на рис. 1.40. Ці спектри, в цілому, дуже нагадують типові спектри збудження ФЛ розглянутих вище матеріалів, легованих іонами празеодиму.

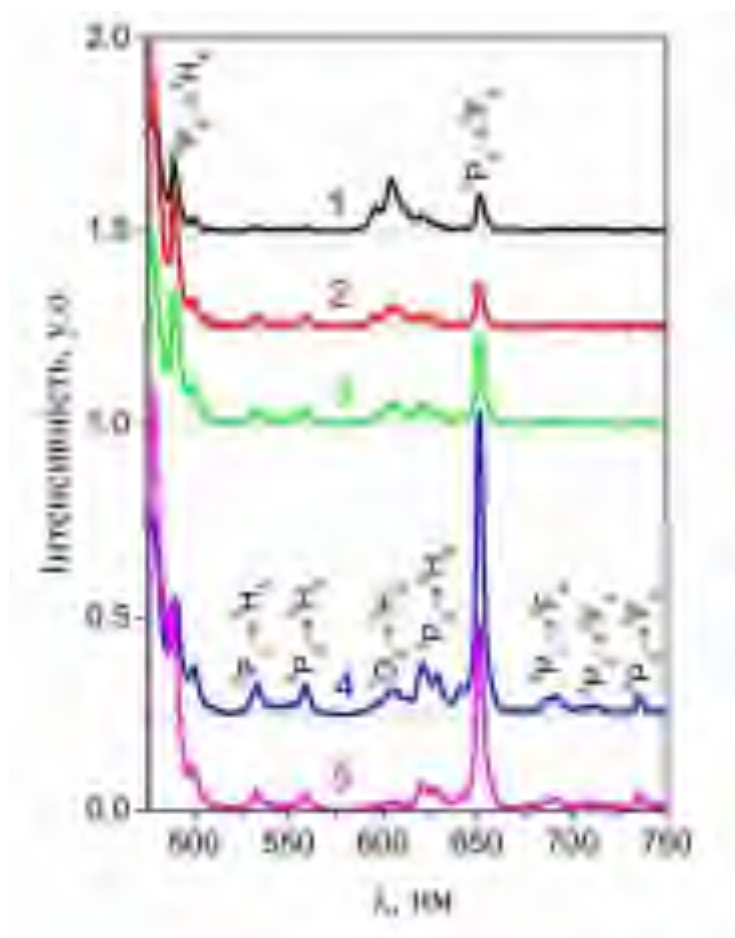


Рисунок 1.39 – Спектри ФЛ полікристалічних зразків $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MoO}_4)_2$ з $x = 0,01$ (1), $0,05$ (2), $0,07$ (3), $0,10$ (4) та $0,15$ (5); $\lambda_{36} = 473$ нм та $T = 300$ К.

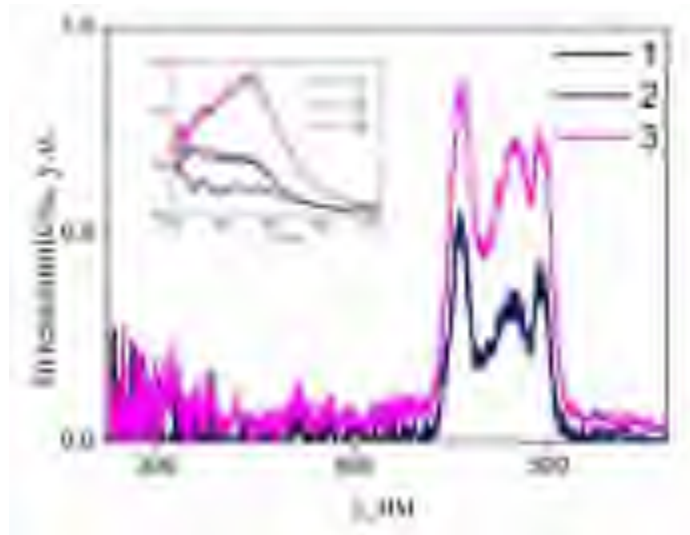


Рисунок 1.40 – Спектри збудження ФЛ зразків $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MoO}_4)_2$ з $x = 0,01$ (1,2) та $0,15$ (3); $\lambda_{\text{люм}} = 605$ (1) та 651 нм (2,3), $T = 300$ К.

Спектри фотолюмінесценції для випадку неізовалентного заміщення Європієм кальцію в системі CaMoO_4 наведено на рис. 1.41.

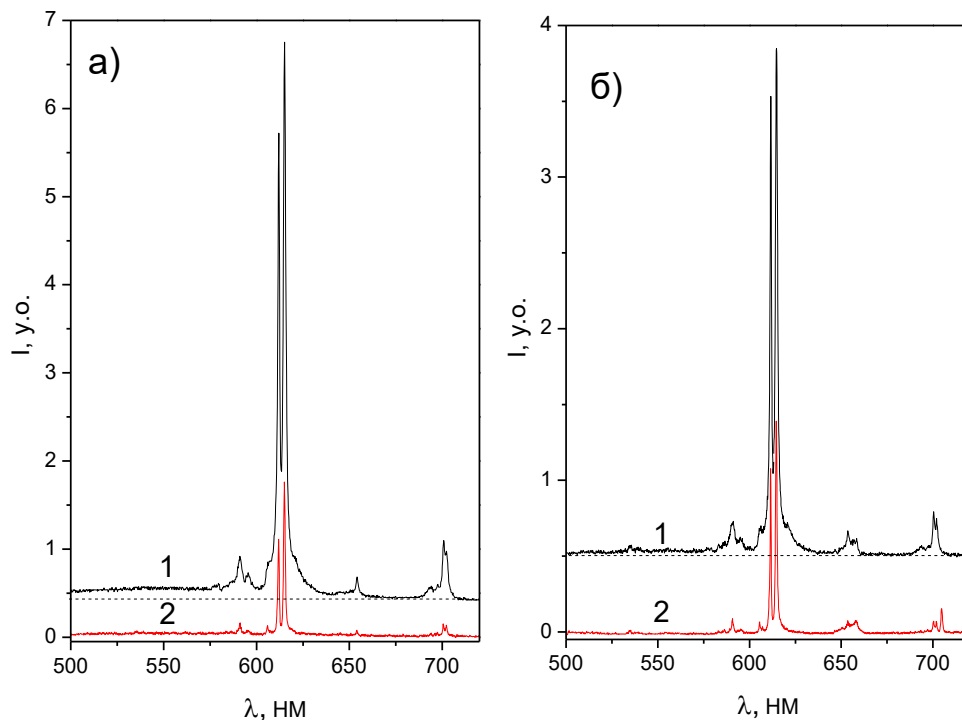


Рисунок 1.41 – Спектри ФЛ зразків $\text{CaMoO}_4:5\%\text{Eu}$ синтезованих методом співосадження (1) та твердофазним спіканням (2); $\lambda_{\text{зб}} = 405$ (а) та 473 нм (б), $T = 300$ К (штрихова лінія показує рівень нульового сигналу для спектрів 1).

Для обох випадків збудження (зазначимо, що як 400 нм так і 473 нм ведуть до прямого збудження іонів Eu^{3+} через поглинання внаслідок внутрішніх f-f переходів) інтенсивність ФЛ зразків одержаних методом співосадження із нітратних розчинів є вищою ніж для зразків одержаних твердофазним синтезом з карбонатів CaCO_3 . Незважаючи на те, що структура молібдату кальцію є досить симетричною, неізовалентне заміщення катіонів Ca^{2+} іонами Eu^{3+} призводить до деформації найближчого кисневого оточення та виникнення вакансій в катіонній підгратці матриці. Таким чином, надчутливий перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в іонах європію відіграє основну роль в формуванні спектра ФЛ сполуки $\text{CaMoO}_4:5\%\text{Eu}$. Інтенсивність свічення є досить високою, якщо порівнювати із $\text{K}_3\text{V}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$, а положення смуг випромінювання непогано корелює з спектрами поглинання хлорофілу б. Зважаючи на добре відпрацьовані методики синтезу молібдату кальцію різними методами, можна досліджувати вплив різних способів синтезу/обробки на характеристики ФЛ з погляду створення люмінесцентного покриття для світлодіодних джерел випромінювання. Крім того, варто дослідити залежність ФЛ домішкових іонів Eu^{3+} та Pr^{3+} від катіонного складу матриці, тобто для зразків SrMoO_4 та ZnMoO_4 .

Висновки до частини 1

В цій частині нами описано виконані авторами процедури синтезу та одержано серії зразків фосфатів та молібдатів, як чистих так і легованих іонами рідкісноземельних елементів. Одержані зразки були охарактеризовані методами дифракції рентгенівських променів на порошках, оптичної та сканувальної електронної мікроскопії, інфрачервоного поглинання та дифузного відбивання світла, а також люмінесцентної спектроскопії.

З'ясовано, що всі синтезовані зразки при збудженні випромінюванням

в ультрафіолетовій та синій спектральних областях при кімнатній температурі характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана із внутрішніми переходами в іонах домішок Eu^{3+} або Pr^{3+} . Власна люмінесценція матриць за даних умов спостерігається лише для нелегованих зразків або як слабкий люмінесцентний сигнал, на фоні якого розташовані смуги випромінювання іонів домішок.

Показано, що характеристики структури матриці, в першу чергу симетрія кисневого оточення катіонів, суттєво впливають на інтенсивність та спектр випромінювання іонів європію та празеодиму. Ці ж характеристики залежать і від розміру частинок зразків.

Аналіз спектрів фотолюмінесценції легованих фосфатів та молібдатів разом із спектрами поглинання хлорофілів показав, що сполуки з інтенсивною люмінесценцією, яка відповідає переходам $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в іонах Eu^{3+} і переходів $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6$ та $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ в іонах Pr^{3+} мають перспективи використання як люмінофори в світловипромінюючих пристроях для споруд закритого ґрунту.

На основі порівняння спектрів люмінесценції та її збудження, зі спектрами ефективного фотосинтезу для подальшої розвитку можна рекомендувати такі сполуки, як $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$, $\text{KBi}_{1-x}\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaY}_{1-x}\text{Pr}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$.

Список літературних джерел до частини 1

1. Tazawa, S. (1999). Effects of various radiant sources on plant growth (Part 1). *Japan Agricultural Research Quarterly*, 33, 163-176.
2. Darko, E., Heydarizadeh, P., Schoefs, B., & Sabzalian, M. R. (2014). Photosynthesis under artificial light: the shift in primary and secondary metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1640), 20130243.

3. Bantis, F., Ouzounis, T., & Radoglou, K. (2016). Artificial LED lighting enhances growth characteristics and total phenolic content of *Ocimum basilicum*, but variably affects transplant success. *Scientia Horticulturae*, 198, 277-283.
4. Речина, О. М., Куценко, Ю. М., & Вужицький, А. В. (2011). Застосування світлодіодів як перспективних джерел світла в теплицях. *Праці ТДАТУ*, 3, 143-147.
5. Червінський, Л. С., Сторожук, Л. О., & Луцак, Я. М. (2015). Щодо доцільності застосування ультрафіолетового випромінювання в процесі вирощування рослин в спорудах закритого ґрунту. *Енергетика і Автоматика*, (1), 82-87.
6. Dotsenko, V. P., Berezovskaya, I. V., Voloshinovskii, A. S., Zadneprovski, B. I., & Efrushina, N. P. (2015). Luminescence properties and electronic structure of Ce³⁺-doped gadolinium aluminum garnet. *Materials Research Bulletin*, 64, 151-155.
7. Gai, S., Li, C., Yang, P., & Lin, J. (2014). Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, 114(4), 2343-2389.
8. Tucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2015). Synthesis and characterization of YAG: Ce phosphors for white LEDs. *Opto-electronics Review*, 23(4), 239-251.
9. Van den Eeckhout, K., Poelman, D., & Smet, P. F. (2013). Persistent luminescence in non-Eu²⁺-doped compounds: a review. *Materials*, 6(7), 2789-2818.
10. Li, J., Yan, J., Wen, D., Khan, W. U., Shi, J., Wu, M., ... & Tanner, P. A. (2016). Advanced red phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(37), 8611-8623.
11. Martineau, V., Lefsrud, M., Naznin, M. T., & Kopsell, D. A. (2012). Comparison of light-emitting diode and high-pressure sodium light treatments for hydroponics growth of Boston lettuce. *HortScience*, 47(4),

477-482.

12. Reisfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Molecular Physics*, 102(11-12), 1319-1330.
13. Hizhnyi, Y., Gomenyuk, O., Nedilko, S., Oliynyk, A., Okhrimenko, B., & Bojko, V. (2007). Electronic structure and optical properties of ABP_2O_7 double phosphates. *Radiation Measurements*, 42(4-5), 719-722.
14. Hizhnyi, Y., Chornii, V., Nedilko, S., Slobodyanik, M., Zatovsky, I., Terebilenko, K., & Boyko, V. (2013). Luminescence spectroscopy and electronic structure of ZrP_2O_7 and $KZr_2(PO_4)_3$ crystals. *Radiation Measurements*, 56, 397-401.
15. Hizhnyi, Y. A., Nedilko, S. G., Chornii, V. P., Slobodyanik, M. S., Zatovsky, I. V., & Terebilenko, K. V. (2014). Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals $BiPO_4$, $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ and $K_5Bi(MoO_4)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 420-435.
16. Nedilko, S., Chornii, V., Hizhnyi, Y., Trubitsyn, M., & Volnyanskaya, I. (2014). Luminescence spectroscopy and electronic structure of the $PbMoO_4$ and Pb_2MoO_5 single crystals. *Optical Materials*, 36(10), 1754-1759.
17. Torardi, C. C., Miao, C. R., & Li, J. (2003). Efficient UV-emitting X-ray phosphors: octahedral $Zr(PO_4)_6$ luminescence centers in potassium hafnium–zirconium phosphates $K_2Hf_{1-x}Zr_x(PO_4)_2$ and $KHf_{2(1-x)}Zr_{2x}(PO_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 170(2), 289-293.
18. Miao, C. R., & Torardi, C. C. (2000). A new high-efficiency UV-emitting X-ray phosphor, $BaHf_{1-x}Zr_x(PO_4)_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 155(1), 229-232.
19. Zhang, S. R., Zhao, D., Fan, Y. C., Ma, Z., Xue, Y. L., & Li, Y. N. (2019). Color tunability and energy transfer studies of a new Eu^{3+} doped langbeinite-type phosphate phosphor for lighting applications. *Journal of Solid State Chemistry*, 279, 120965.

20. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
21. Rodriguez-Liviano, S., Aparicio, F. J., Rojas, T. C., Hungría, A. B., Chinchilla, L. E., & Ocaña, M. (2012). Microwave-assisted synthesis and luminescence of mesoporous RE-doped YPO₄ (RE= Eu, Ce, Tb, and Ce+Tb) nanophosphors with lenticular shape. *Crystal Growth & Design*, 12(2), 635-645.
22. Zhang, Z. J., Yuan, J. L., Chen, H. H., Yang, X. X., Zhao, J. T., Zhang, G. B., & Shi, C. S. (2009). Vacuum ultraviolet spectroscopic properties of rare earth (RE)(RE= Eu, Tb, Dy, Sm, Tm)-doped K₂GdZr(PO₄)₃ phosphate. *Solid State Sciences*, 11(2), 549-555.
23. Rao R. P., Devine D. J. RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications // Journal of Lumin. – 2000. – Vol. 87. – P. 1260-1263.
24. Huang, Y., Jiang, C., Cao, Y., Shi, L., & Seo, H. J. (2009). Luminescence and microstructures of Eu³⁺-doped in triple phosphate Ca₈MgR(PO₄)₇ (R= La, Gd, Y) with whitlockite structure. *Materials Research Bulletin*, 44(4), 793-798.
25. Yang, W. Q., Liu, H. G., Liu, G. K., Lin, Y., Gao, M., Zhao, X. Y., ... & Li, L. Z. (2012). Trivalent europium-doped strontium molybdate red phosphors in white light-emitting diodes: Synthesis, photophysical properties and theoretical calculations. *Acta Materialia*, 60(15), 5399-5407.
26. Qiao, X., & Tsuboi, T. (2017). Emission from Mo-O charge-transfer state and Yb³⁺ emission in Eu³⁺-doped and nondoped molybdates under UV excitation. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(4), 1440-1451.
27. Ding, Y., Liu, J., Zhu, Y., Nie, S., Wang, W., Shi, J., ... & Yu, X. (2018). Brightly luminescent and color-tunable CaMoO₄:RE³⁺ (RE= Eu, Sm, Dy, Tb) nanofibers synthesized through a facile route for efficient light-emitting diodes. *Journal of Materials Science*, 53(7), 4861-4873.

28. Naidu, B. S., Vishwanadh, B., Sudarsan, V., & Vatsa, R. K. (2012). BiPO₄: a better host for doping lanthanide ions. *Dalton Transactions*, 41(11), 3194-3203.
29. Zhao, M., Li, L., Zheng, J., Yang, L., & Li, G. (2013). Is BiPO₄ a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects. *Inorganic Chemistry*, 52(2), 807-815.
30. Chornii, V. P., Nedilko, S. G., Bychkov, K. L., Terebilenko, K. V., Slobodyanik, M. S., & Boyko, V. V. (2018). Synthesis and luminescence properties of Pr³⁺-doped BiPO₄ polycrystals. *Acta Physica Polonica A*, 133, 843-846.
31. Nedilko, S., Chornii, V., Hizhnyi, Y., Scherbatskyi, V., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., ... & Sheludko, V. (2013). Luminescence spectroscopy and electronic structure of Eu³⁺-doped Bi-containing oxide compounds. *Functional materials*, 20(1), 29-36.
32. Бойко, В., Чорній, В., Неділько, С., & Теребіленко, К. (2018) Люмінесцентні властивості ортофосфату бісмуту легованого іонами європію та празеодиму. *Техніка та енергетика*, (283), 103-111.
33. Voda, M., Balda, R., De Ocariz, I. S., Lacha, L. M., Illarramendi, M. A., & Fernández, J. (1998). Spectroscopic properties of rare earths in K₅Bi_{1-x}(RE)_x(MoO₄)₄ crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 275, 214-218.
34. Yi, L., Zhou, L., Wang, Z., Sun, J., Gong, F., Wan, W., & Wang, W. (2010). KGd(MoO₄)₂:Eu³⁺ as a promising red phosphor for light-emitting diode application. *Current Applied Physics*, 10(1), 208-213.
35. Shi, P., Xia, Z., Molokeev, M. S., & Atuchin, V. V. (2014). Crystal chemistry and luminescence properties of red-emitting CsGd_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ solid-solution phosphors. *Dalton Transactions*, 43(25), 9669-9676.
36. Wang, Z., Liang, H., Gong, M., & Su, Q. (2008). The red phosphor NaEu(MoO₄)₂ prepared by the combustion method. *Materials Letters*, 62(4-5), 619-622.

37. Atuchin, V. V., Aleksandrovsky, A. S., Chimitova, O. D., Gavrilova, T. A., Krylov, A. S., Molokeevev, M. S., ... & Bazarova, J. G. (2014). Synthesis and spectroscopic properties of monoclinic α - $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(28), 15404-15411.
38. Guo, C., Wang, S., Chen, T., Luan, L., & Xu, Y. (2009). Preparation of phosphors $\text{AEu}(\text{MoO}_4)_2$ (A= Li, Na, K and Ag) by sol-gel method. *Applied Physics A*, 94(2), 365-371.
39. Qin, L., Huang, Y., Tsuboi, T., & Seo, H. J. (2012). The red-emitting phosphors of Eu^{3+} -activated $\text{MR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (M= Ba, Sr, Ca; R= La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+}) for light emitting diodes. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4498-4502.
40. Kozhevnikova, N. M. (2018). Scheelite-Related Triple Molybdates $\text{KCaLn}(\text{MoO}_4)_3$ in K_2MoO_4 - CaMoO_4 - $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd) Systems: Synthesis and Characterization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 63(2), 157-161.
41. He, X., Guan, M., Lian, N., Sun, J., & Shang, T. (2010). 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*, 492(1-2), 452-455.
42. Hizhnyi, Y., Chornii, V., Nedilko, S., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., Boyko, V., ... & Sheludko, V. (2016). Luminescence spectroscopy of Ln-doped Bi-containing phosphates and molybdates. *Radiation Measurements*, 90, 314-318.
43. Grigorjevaite, J., & Katelnikovas, A. (2016). 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*, 8(46), 31772-31782.
44. Wang, W. N., Widiyastuti, W., Ogi, T., Lenggoro, I. W., & Okuyama, K. (2007). Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors. *Chemistry of Materials*, 19(7),

1723-1730.

45. Mooney-Slater, R. C. (1962). Polymorphic forms of bismuth phosphate. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 117(1-6), 371-385.
46. Romero, B., Bruque, S., Aranda, M. A., & Iglesias, J. E. (1994). Syntheses, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates. *Inorganic Chemistry*, 33(9), 1869-1874.
47. Masse, R., & Durif, A. (1985). Etude structurale de la forme haute température du monophosphate de bismuth BiPO_4 . *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre*, 300(17), 849-851.
48. Errandonea, D., Gomis, O., Santamaría-Perez, D., García-Domene, B., Muñoz, A., Rodríguez-Hernández, P., ... & Popescu, C. (2015). Exploring the high-pressure behavior of the three known polymorphs of BiPO_4 : Discovery of a new polymorph. *Journal of Applied Physics*, 117(10), 105902.
49. Achary, S. N., Errandonea, D., Muñoz, A., Rodríguez-Hernández, P., Manjón, F. J., Krishna, P. S. R., ... & Tyagi, A. K. (2013). Experimental and theoretical investigations on the polymorphism and metastability of BiPO_4 . *Dalton Transactions*, 42(42), 14999-15015.
50. Zheng, Y., Li, L., Zhao, M., Zheng, J., Li, G., Yang, E., & Zhang, X. (2014). Enhancement of thermal stability in bismuth phosphate by Ln^{3+} doping for tailored luminescence properties. *CrystEngComm*, 16(23), 5040-5049.
51. Кисель, Н. Г., Мохосоев, М. В. (1972) Двойные молибдаты калия и висмута. *Укр. Хим. Журн.*, 38, 743–745.
52. Zatonvsky, I. V., Terebilenko, K. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N., & Shishkin, O. V. (2006). Synthesis, characterization and crystal structure of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(11), 3550-3555.
53. Slobodyanik, N. S., Terebilenko, K. V., Ogorodnyk, I. V., Zatonvsky, I. V., Seredyuk, M., Baumer, V. N., & Gütlich, P. (2012). $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}_2(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{PO}_4)_2$

- ($M^{III} = \text{Fe, Sc}$; $M^{VI} = \text{Mo, W}$), novel members of the lagbeinite-related family: synthesis, structure, and magnetic properties. *Inorganic Chemistry*, 51(3), 1380-1385.
54. Bychkov, K. L., Terebilenko, K. V., Linnik, R. P., & Slobodyanik, N. S. (2015). Effect of isovalent substitution on the formation and luminescence properties of solid solutions $\text{BiP}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ doped with europium (III). *Solid State Phenomena*, 230, 62-66.
55. Kubelka, P. (1948) New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *J. Opt. Soc. Amer.*, 38, 448-457.
56. Zhao, M., Li, G., Li, L., Yang, L., & Zheng, J. (2012). Structures and polymorph-sensitive luminescence properties of BiPO_4/Eu grown in hydrothermal conditions. *Crystal Growth & Design*, 12(8), 3983-3991.
57. Fu, C., Li, G., Zhao, M., Yang, L., Zheng, J., & Li, L. (2012). Solvent-driven room-temperature synthesis of nanoparticles $\text{BiPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. *Inorganic Chemistry*, 51(10), 5869-5880.
58. Zhao, M., Li, G., Zheng, J., Li, L., Wang, H., & Yang, L. (2011). Preparation and polymorph-sensitive luminescence properties of $\text{BiPO}_4:\text{Eu}$, Part I: room-temperature reaction followed by a heat treatment. *CrystEngComm*, 13(20), 6251-6257.
59. Arunkumar, P., Jayajothi, C., Jeyakumar, D., & Lakshminarasimhan, N. (2012). Structure–property relations in hexagonal and monoclinic $\text{BiPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles synthesized by polyol-mediated method. *RSC Advances*, 2(4), 1477-1485.
60. Liang, Y. L., Zhang, W., Hu, Z. F., Liu, S. X., Feng, Z. Y., & Luo, J. (2014). Effect of Eu^{3+} on microstructure and luminescence properties of BiPO_4 for near-uv LED. *Applied Mechanics and Materials*, 543, 3745-3749.
61. Cybinska, J., Lorbeer, C., & Mudring, A. V. (2016). Ionic liquid assisted microwave synthesis route towards color-tunable luminescence of lanthanide-doped BiPO_4 . *Journal of Luminescence*, 170, 641-647.
62. Wang, Y., Huang, H., Quan, C., Tian, N., & Zhang, Y. (2016).

- Hydrothermal fabrication of multi-functional Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doped BiPO_4 : Photocatalytic activity and tunable luminescence properties. *Journal of Crystal Growth*, 433, 1-6.
63. Zhong, J., Zhao, W., Song, E., & Deng, Y. (2014). Luminescence properties and dynamical processes of energy transfer in BiPO_4 : Tb^{3+} , Eu^{3+} phosphor. *Journal of Luminescence*, 154, 204-210.
64. Chadeyron-Bertrand, G., Vial, S., Cellier, J., Boyer, D., & Mahiou, R. (2005). Influence of processing parameters on the luminescence of sol-gel derived PrPO_4 . *Materials Research Bulletin*, 40(9), 1477-1482.
65. Moncorge, R., Boulon, G., & Denis, J. P. (1979). Fluorescence properties of bismuth-doped LaPO_4 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 12(6), 1165.
66. Boulon, G., Pedrini, C., Guidoni, M., & Pannel, C. (1975). Étude de la cinétique des centres luminogènes Bi^{3+} dans les cristaux. *Journal de Physique*, 36(3), 267-278.
67. Blasse, G., & Dirksen, G. J. (1982). The Luminescence of broad-band emitters in $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. *Physica Status Solidi (b)*, 110(2), 487-494.
68. Hizhnyi, Y. (2016). Luminescence spectroscopy and electronic structure of Zr- and Bi-containing phosphate crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 17(1), 32-38.
69. Zhong, J., Weiren, Z., Licai, L., & Jianqing, W. (2014). Hydrothermal synthesis and luminescence properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} codoped BiPO_4 . *Journal of Rare Earths*, 32(1), 5-11.
70. Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G., Shoal, S., Champagnon, B., & Boulon, G. (1997). Eu^{3+} luminescence in high-symmetry sites of natural apatite. *Journal of Luminescence*, 72, 572-574.
71. Gaft, M., Panczer, G., Reisfeld, R., & Uspensky, E. (2001). Laser-induced time-resolved luminescence as a tool for rare-earth element identification in minerals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28(5), 347-363.
72. Mullica, D. F., Grossie, D. A., & Boatner, L. A. (1985). Coordination

geometry and structural determinations of SmPO_4 , EuPO_4 and GdPO_4 . *Inorganica Chimica Acta*, 109(2), 105-110.

ЧАСТИНА 2. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ В КАТІОННІЙ ТА АНІОННІЙ ПІДГРАТКАХ НА СТРУКТУРУ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ

В цій частині описано процедури синтезу та досліджено властивості серії зразків складно-катіонних фосфатів та молібдатів, як чистих так і легуваних в аніонній підґратці ванадієм, фтором, а також у катіонній підґратці іонами рідкісноземельних та перехідних металів.

Тут показано, що легувані ванадієм зразки молібдату калію-бісмуту виявляють широкосмугову власну фотолюмінесценцію лише при низькій температурі. Додавання ванадію підвищує ефективність передачі енергії збудження від матриці до рідкісноземельного іона Eu^{3+} . Для фосфату $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ встановлено передачу енергії збудження від гадолінію до європію. Встановлено, що легування іонами марганцю сполук $\text{CaMoO}_4:0.1\%\text{Eu}$ дозволяє підвищити інтегральну інтенсивність люмінесценції європію приблизно на 40 % при умові збудження на 473 нм та при $T = 300 \text{ K}$.

Як легко побачити, легування фтором суттєво впливає на характеристики влоної фотолюмінесценції оксидів ZrO_2 та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$. Для першого оксиду відбувається зміна кількості F-центрів різного типу (F^0 та F^+), що призводить до зменшення короткохвильової люмінесценції при збільшенні кількості фтору. Для молібдату відбувається перерозподіл інтенсивностей довгохвильових компонент ФЛ, причому при різних температурах він є різним. Згідно результатів розрахунків внесення фтору до кристалів змінює параметри структурних елементів, таких як кисневі поліедри, що призводить до зміни оптичних властивостей оксидних сполук.

Як уже зазначалося, для розвитку рослин є найбільш важливим спектральний діапазон 380 - 710 нм [1-4]. В цій області лежать смуги, які відповідають в основному поглинанню молекулами хлорофілів типу а

(максимуми смуг поглинання на 440 та 660 нм) та типу б (максимуми поглинання на 480 та 620 нм), а також молекулами каротинів (смуга в області 400 – 550 нм). При цьому синє світло сприяє розвитку рослини на початковій стадії росту для розвитку кореневої системи, в той час як червоне світло необхідне в період цвітіння та плодоношення. В сучасних лампах високого і низького тиску, які використовуються для тепличного освітлення, досить велика частина випромінювання лежить в області слабого поглинання хлорофілів, що обмежує їх енергоефективність. В перспективі світлодіодні лампи можуть мати більш ніж вдвічі вищу енергоефективність в порівнянні з лампами високого тиску. Таким чином, розробка світлодіодних джерел світла, спеціально пристосованих для агро/біотехнічних задач є важливим завданням, на сьогодні. Вище ми констатували, що перспективними для подальших досліджень виявилися, на наш погляд, наступні оксидні сполуки: $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$, $KBi_{1-x}Pr(MoO_4)_2$, $NaY_{1-x}Pr(MoO_4)_2$ та $CaMoO_4:Eu$. З метою з'ясування природи центрів люмінесценції та процесів передачі енергії збудження було проведено подальші дослідження власної фотолюмінесценції зразків фосфатів та молібдатів, вплив заміщення в катіонній та аніонній підґратці на кристалічну структуру та люмінесцентні властивості, результати яких акумульовано в цій частині. Також нами було проведено розрахунки електронної зонної будови ідеальних кристалів та таких, що містять дефекти. Для розкриття природи впливу фтору на структуру та характеристики центрів власної та домішкової фотолюмінесценції, додатково було проведено синтез, експериментальні та розрахункові дослідження для оксиду цирконію, як чистого так і легованого іонами фтору, європію/фтору та ітрію/фтору.

Цей опис, за змістом, можна записати в такому переліку:

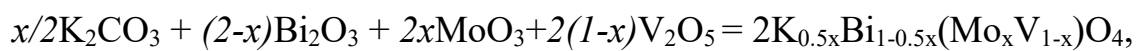
1. синтез і дослідження структурних і люмінесцентних характеристик серій складнокатіонних фосфатів та молібдатів, легованих іонами ванадію та європію;

2. синтез і дослідження люмінесцентних властивостей молібдатів, легованих іонами перехідних металів – Cr³⁺ та Mn²⁺.
3. досліджено вплив фторування на структурні, морфологічні та люмінесцентні властивості молібдатів;
4. розрахунок електронної будови чистих та легованих фосфатів та молібдатів.

1.5. Синтез сполук і характеристика їх структури та морфології

В цьому параграфі описано процедури синтезу сполук, а також експериментальні методи досліджень та основні наближення, які було використано при розрахунках електронної зонної будови кристалів.

Синтез зразків серії молібдато-ванадатів калію-бісмуту було проведено згідно наступного рівняння реакцій:



де $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9$.

В експерименті як вихідні реагенти для синтезу чистих та легованих европієм зразків було використано Bi_2O_3 (х.ч.), MoO_3 (х.ч.), V_2O_5 (ч.д.а.), K_2CO_3 (х.ч.), Na_2CO_3 (х.ч.), Eu_2O_3 (ч.д.а). Перед використанням кожен реактив був перевірений на наявність домішок методом рентгенфлуоресцентного аналізу. Вихідні суміші із розрахованими співвідношеннями компонентів змішували та витримували у керамічних тиглях в інтервалі 450-550 °С протягом 6 год. для дегазації вихідних компонентів. При 500 °С та 700 °С протягом 20 год, з ретельною перешихтовкою на кожній стадії. Утворенні суміші спікалися у таблетку. Процеси фазоутворення контролювали за допомогою ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Нижче, в таблицях 1.3 та 1.4 наведено величини молекулярних мас та наважки вихідних реагентів для нелегованих твердих

розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$. Зменшення вмісту ванадію в системі з $x = 0,9$ до $x = 0,1$ призводить до зменшення молекулярної маси твердого розчину на 10 %.

Таблиця 1.3. - Співвідношення компонентів та молекулярні маси одержаних сполук

x	Формула	Mr
0,1	$(K_{0,05}Bi_{0,95})(Mo_{0,1}V_{0,9})O_4$	320
0,2	$(K_{0,1}Bi_{0,9})(Mo_{0,2}V_{0,8})O_4$	316
0,3	$(K_{0,15}Bi_{0,85})(Mo_{0,3}V_{0,7})O_4$	312
0,5	$(K_{0,25}Bi_{0,75})(Mo_{0,5}V_{0,5})O_4$	304
0,7	$(K_{0,35}Bi_{0,65})(Mo_{0,7}V_{0,3})O_4$	296
0,8	$(K_{0,4}Bi_{0,6})(Mo_{0,8}V_{0,2})O_4$	292
0,9	$(K_{0,45}Bi_{0,55})(Mo_{0,9}V_{0,1})O_4$	288

Таблиця 1.4. - Вихідні речовини та їх наважки (у грамах).

Формула речовини	x=0,1	x=0,2	x=0,3	x=0,5	x=0,7	x=0,8	x=0,9
K_2CO_3	0,170	0,341	0,511	0,852	1,193	1,363	1,533
Bi_2O_3	8,854	8,388	7,922	6,990	6,058	5,592	5,126
MoO_3	0,576	1,152	1,728	2,880	4,032	4,608	5,184
V_2O_5	3,276	2,912	2,548	1,820	1,092	0,728	0,364

У ІЧ-спектрах (рис. 1.42), отриманих твердих розчинів спостерігається широка смуга в області $500-900\text{ см}^{-1}$. До найбільш інформативної області у представлених спектрах належить діапазон від 400 до 1500 см^{-1} . З літератури відомо [5], що валентні коливання як молібдатної так і ванадатної групи розташовуються приблизно в одній області та у випадку тетраедричного оточення знаходяться у діапазоні від 750 до 950 см^{-1} .

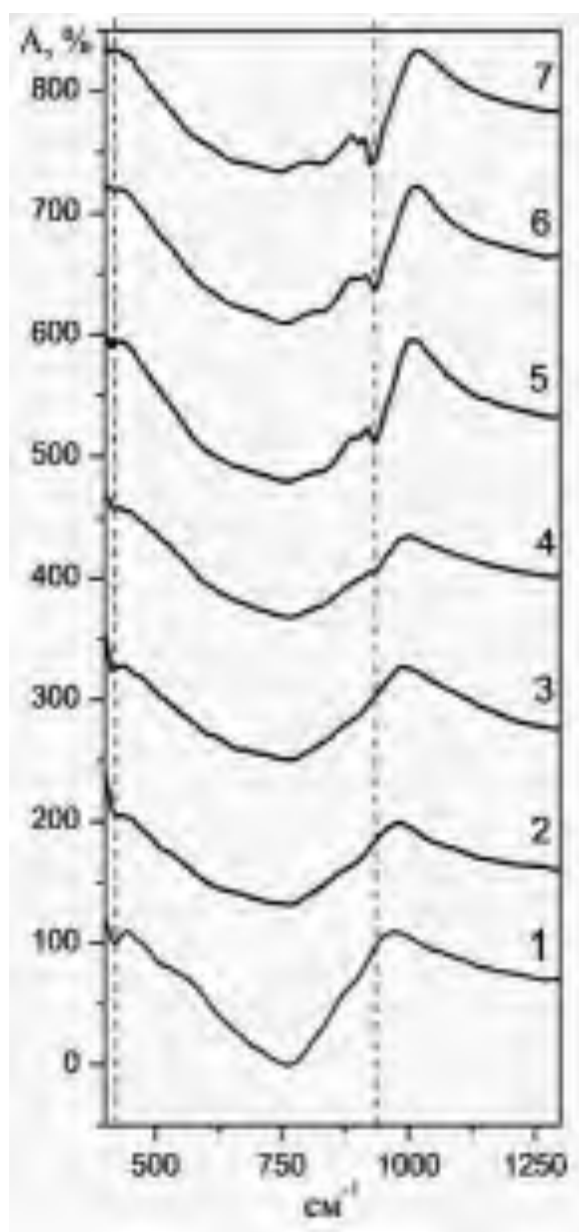


Рисунок 1.42 – ІЧ спектри твердих розчинів $K_{0,5x}V_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$, де $x = 0,1$ (крива 1), $x = 0,2$ (крива 2), $x = 0,3$ (крива 3), $x = 0,5$ (крива 4), $x = 0,7$ (крива 5), $x = 0,8$ (крива 6), $x = 0,9$ (крива 7).

При збудженні ФЛ на краю поглинання ($\lambda_{36} = 331$ нм), як інтенсивність ЕД та ЕМ переходів, так і повна інтенсивність ФЛ зростають при збільшенні концентрації європію аж до 0,8 мол. %. В той же час, у випадку прямого збудження через $f-f$ переходи ($\lambda_{36} = 398$ нм), повна інтенсивність та інтенсивності ЕД та МД переходів зростають для всього дослідженого діапазону концентрацій. Гасіння ФЛ для зразків з концентрацією 1,0 мол.

% Eu в $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2$, ймовірно, пов'язане із особливостями люмінесцентних процесів (поглинання, трансфер енергії збудження) при такому збудженні. Деякі аспекти цього питання будуть детальніше розглянуті нижче. Описані вище домішкові фази також можуть поглинати частину збуджуючого випромінювання або перепоглинати люмінесценцію іонів Eu^{3+} . Точний механізм гасіння ФЛ потребує подальших досліджень.

Аналіз кристалографічних даних щодо каркасів, споріднених до шееліту на основі гетеровалентної пари $V^{5+} - Mo^{6+}$ показує співіснування двох можливих модифікацій: тетрагональної, яка ізоструктурна основоположнику ряду, $CaWO_4$, [5-7] та моноклінної деформації, яка характерна для гетероваленого заміщення $2Ca^{2+} - M^I + M^{III}$, де M^I – лужний елемент, та M^{III} – рідкісноземельний елемент. Так, у випадку $M^I - Li, Na$ перехід з моноклінної до тетрагональної модифікації спостерігається при $x = 0,1$ для твердих розчинів складу $M^I_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ [5, 7]. У випадку досліджених систем спостерігається складніша залежність. Так, з рентгенограм серії $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ до значення $x = 0,1, 0,3$ зберігається тетрагональна модифікація, оскільки в області кутів $2\Theta = 19$ та 35 виявлено по одному піку, що відповідають піку, що індексується як (101) та (200) відповідно (рис. 1.43). Пониження симетрії до моноклінної відбувається при $x = 0,5 - 0,9$ (рис. 1.43), де кожен з наведених піків подвоюється на (101) та (011) при $19 2\Theta$ та (200) розділяється на (200) та (020) при 2Θ близько 35° .

Така особливість поведінки може бути розглянута при детальному вивченні структурних змін, що при цьому відбуваються у каркасі шееліту. Основоположник родини, $CaWO_4$, кристалізується в тетрагональній сингонії таким чином, що кристалічний каркас складається з квадратних анти призм CaO_8 та практично правильних тетраедрів WO_4^{2-} . Гетеровалентне заміщення як у катіонній, так і у аніонній позиції призводить по розупорядкуванню відповідних замісників по позиціям $(K/Bi)O_8$ та $(Mo/V)O_4$, причому у тетраедрі $(Mo/V)O_4$ всі довжини зв'язків

Mo/V- O залишаються рівними. При досягненні максимальної напруженості каркасу спостерігається розділення відповідних груп зв'язків на пари, що понижує симетрію як локальних координаційних поліедрів, так і каркасу в цілому. Поява часткового упорядкування по позиціям K/Vi є більш ймовірною, ніж для позицій Na/Vi й Li/Vi, оскільки координаційне оточення у калій-заміщених представників найближче до початкової фази CaWO_4 , що ймовірно, і відповідає за збереження тетрагональної модифікації у ширшому діапазоні.

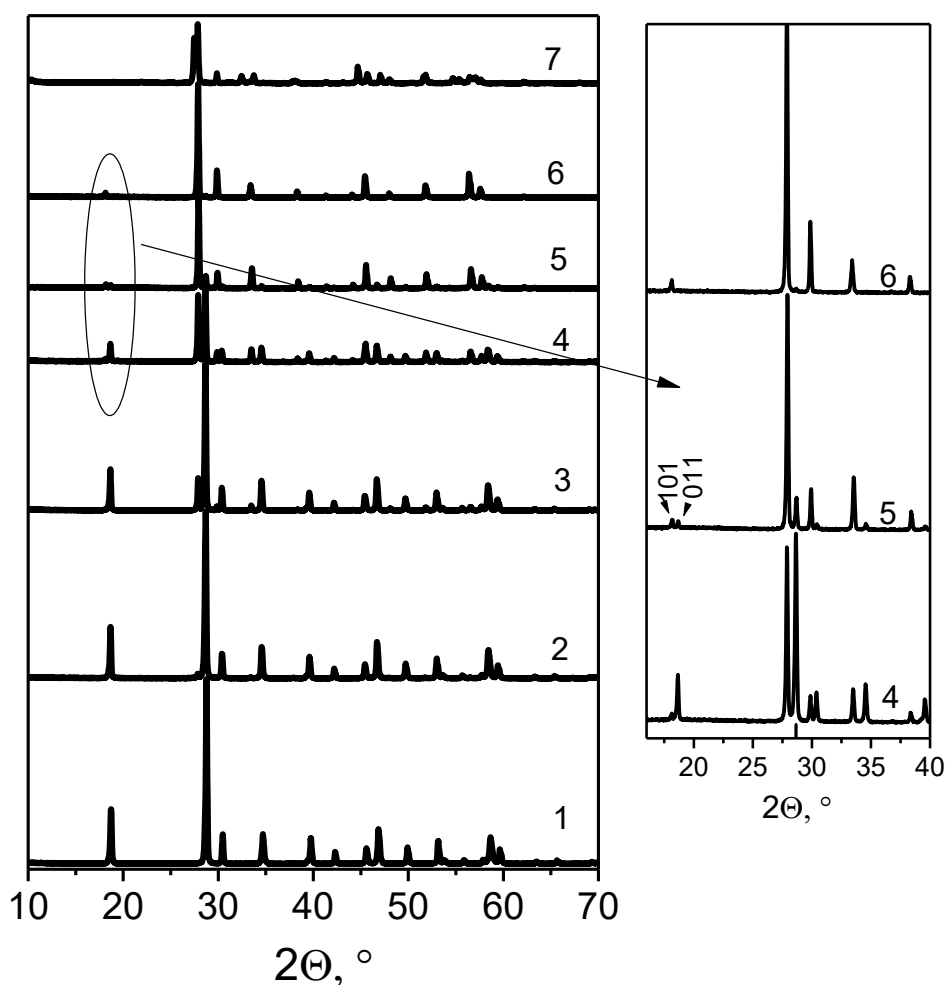


Рисунок 1.43 – Рентгенограмми твердих розчинів $\text{K}_{0,5x}\text{Vi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$, де $x = 0,1$ (крива 1); $0,2$ (крива 2); $0,3$ (крива 3); $0,5$ (крива 4); $0,7$ (крива 5); $0,8$ (крива 6); $0,9$ (крива 7).

Оцінку ширини забороненої зони для твердих розчинів $K_{0,5x}Bi_{1-0,5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ було проведено на основі експериментальних спектрів дифузного відбивання, які було перераховано в спектри поглинання згідно перетворення Кубелки-Мунка. На рис. 1.44 наведено залежності $(\alpha hv)^{1/r} = f(hv)$, де α – показник поглинання, а r – константа, яка залежить від характеристик поглинального переходу та електронної будови кристала, hv – енергія фотона, що поглинається. Відомо, що сполука $BiVO_4$ є прямозонним напівпровідником з дозволеними поглинальними переходами [8]. Стосовно іншої крайньої точки по концентрації ванадію, $KBi(MoO_4)_2$, то наразі відсутні дані щодо характеру зони та станів елементів, якими сформовано стелю валентної зони та дно зони провідності. Однак, близькі за хімічним складом речовини $(NaBi(MoO_4)_2$ та $K_5Bi(MoO_4)_2$) є прямозонними діелектриками з поглинальними переходами в іонах бісмуту та в молекулярних аніонах MoO_4^{2-} [9, 10]. Можна припустити, що й $KBi(MoO_4)_2$ буде прямозонним діелектриком з дозволеними переходами, тому в побудові Тауца (рис. 1.44) використано значення $r = 0,5$. Як видно із рис. 1.44, збільшення вмісту молібдену в системі веде до зростання ширини забороненої зони. Значення величини E_g для всіх досліджуваних зразків: 2,33 еВ ($x = 0,1$), 2,38 еВ ($x = 0,2$), 2,40 еВ ($x = 0,3$), 2,40 еВ ($x = 0,5$), 2,57 еВ ($x = 0,7$), 2,63 еВ ($x = 0,8$), 2,72 еВ ($x = 0,9$).

Для синтезу каркасних подвійних фосфатів $K_3Gd(PO_4)_2$ легованих Eu^{3+} було обрано три методики: твердофазну взаємодію, співосадження з розчинів та кристалізацію із розчинів у розплаві. В експериментах в якості вихідних реагентів використовувалися KH_2PO_4 (х.ч.), Gd_2O_3 (о.с.ч.), K_2CO_3 (водн.), Eu_2O_3 (х.ч.), K_2WO_4 (х.ч.), $K_4P_2O_7$ (х.ч.). Синтез в умовах твердофазної взаємодії проведено з використанням порцелянового посуду (тиглі, чашки). Методика проведення твердофазного синтезу для сполук $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$ була наступною: розраховані кількості вихідних компонентів згідно до таблиці 1.5 гомогенізували механічним

перетиранням в агатовій ступці до утворення високодисперсного порошку та переносили у керамічні тиглі. Далі суміші помістили у муфельну піч при початковій температурі 500°C на 4 години з метою позбавлення суміші зайвих домішок (карбонатів, води). Надалі відбувалось поступове підвищення температури спікання зразків на 50-100 °C з проміжними етапами додаткової гомогенізації отриманих порошків.

Взаємодія в системі відбувалася за загальною схемою реакції:

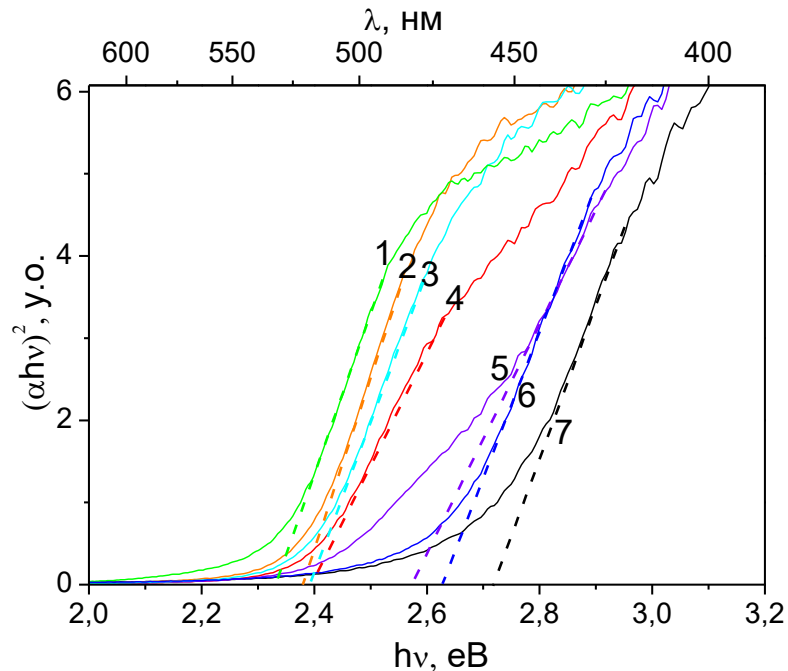
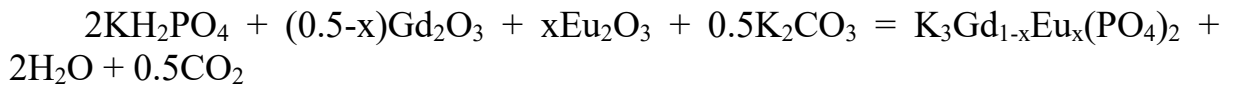


Рисунок 1.44 – Побудова Тауца для зразків $\text{K}_{0,05}\text{Bi}_{0,95}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (1), $\text{K}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,2}\text{V}_{0,8}\text{O}_4$ (2), $\text{K}_{0,15}\text{Bi}_{0,85}\text{Mo}_{0,3}\text{V}_{0,7}\text{O}_4$ (3), $\text{K}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ (4), $\text{K}_{0,35}\text{Bi}_{0,65}\text{Mo}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_4$ (5), $\text{K}_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{Mo}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_4$ (6) та $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ (7).

У таблиці 1.6 наведено температури та тривалість для проміжних етапів синтезу. Після кожного етапу відбиралися проби зразків для аналізу з використанням методів ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Контроль температури здійснювали з використанням термомпари хромель-

алюмель. Градієнт температури у зоні знаходження зразків не перевищував 10 °С. Відхилення значення температури при ізотермічних умовах складало ± 3 °С для температурного інтервалу 500-850 °С.

Таблиця 1.5 – Вихідні реагенти та їх маси для синтезу $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$

Концентрація легуючої домішки, %	Розраховані маси вихідних реагентів, г			
	KH_2PO_4 (х.ч.)	$K_2CO_3 \cdot H_2O$	Gd_2O_3 (о.с.ч.)	Eu_2O_3 (х.ч.)
1	2,5865	0,9188	1,9327	0,0189
3	2,5874	0,9191	1,8943	0,0568
5	2,5880	0,9193	1,8557	0,0948
7	2,5886	0,9196	1,8169	0,1327
10	2,5895	0,9199	1,7590	0,1897

Таблиця 1.6 – Температурні та часові інтервали спікання зразків

Температура спікання, °С	500	600	700	750	800	850
Час спікання, год	4	5-6	7	28	8	20

Для синтезу сполуки $K_3Gd_{x-1}Eu_x(PO_4)_2$ з розчин-розплавів було обрано систему розплавів у стехіометричних кількостях: $0,7K_2WO_4$ — $0,3K_4P_2O_7$ — $0,05Gd_2O_3$. Методика проведення синтезу з розчин-розплавів для зразків серії $K_3Gd_{x-1}Eu_x(PO_4)_2$ була наступною: розраховані кількості вихідних компонентів перенесли у платинові тиглі. Далі суміші нагрівали до температур 900–1150 °С та витримували в ізотермічних умовах 1-2 години при періодичному перемішуванні. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50–20 град/год до 800–700 °С та проводили зливання «скла» з подальшим поступовим охолодженням вже при кімнатній температурі. Після цього, вміст тигля в подальшому вимивали

гарячою водою від залишку розплаву, зливали матричний розчин та сушіння зразку при кімнатній температурі протягом 10-12 годин.

Методика проведення синтезу з розчинів методом співосадження для сполук типу $K_3Gd_{x-1}Eu_x(PO_4)_2$ була наступною: розраховані кількості вихідних компонентів готували у вигляді двох розчинів. Суміш Gd_2O_3 та Eu_2O_3 розчиняли в скляному стакані в надлишку HNO_3 при нагріванні на електричній плитці (розчин 1) та суміш KH_2PO_4 та K_2CO_3 (водн) розчинили в іншому стакані у дистильованій воді при кімнатній температурі (розчин 2). Поступово додавали розчин 2 до розчину 1 в результаті чого утворився білий високодисперсний осад. Далі здійснювався контроль середовища (вимірювання рН) за допомогою лакмусового паперу. Оскільки рН=2-3, то для нейтралізації додавали розчин $NH_3 \cdot H_2O$ (25%) до утворення колоїдного осаду при рН = 6-7. Після відстоювання утворений осад фільтрували на воронці Бюхнера та просушували у муфельній печі при 200 °С протягом 2 годин для позбавлення домішок (води, аміаку, вуглекислого газу та нітроген (IV) оксиду).

Для дослідження впливу фтору на оптичні властивості модельного об'єкта – оксиду цирконію – було синтезовано набір зразків: чистий ZrO_2 , $ZrO_2:8\%F$ (надалі позначені як $Zr(0)$ та $Zr(F)$, відповідно), $ZrO_2:0.5\%Eu$ (позначений як $Zr(Eu)$, $ZrO_2: 0,5\% Eu/8\% F$ (позначений як $Zr(F/Eu)$ та $ZrO_2:8\%F/2\% Y$ (позначений як $Zr(F/Y)$). Всі зразки були синтезовані методом твердофазного синтезу. Подробиці синтезу зразків $Zr(Eu)$ та $Zr(F/Eu)$ можна знайти в [11]. Зразки $Zr(0)$, $Zr(F)$ та $Zr(F/Y)$ були синтезовані наступним способом. Стехіометричну суміш $ZrO(NO_3)_2 \times 2H_2O$, Y_2O_3 та ZrF_4 прожарюють при 723 К для розкладання першого інгредієнта, а потім поступово нагрівають при 973, 1073, 1173 та 1273 К протягом 6 год і перетирають на кожній стадії. Кінцеві продукти отримували у вигляді білих полікристалічних порошоків. Результати скануючої електронної мікроскопії (SEM) показали, що порошки $Zr(F/Eu)$ та $Zr(F/Y)$ складаються з агломератів нанорозмірних частинок, а останні мають однакову форму та

розміри для обох композицій (рис. 1.45). Розподіл частинок за розмірами також був подібним, а розміри частинок знаходились в діапазоні 50 - 200 нм, як для Zr(F/Eu), так і для Zr(F/Y) (рис. 1.45).

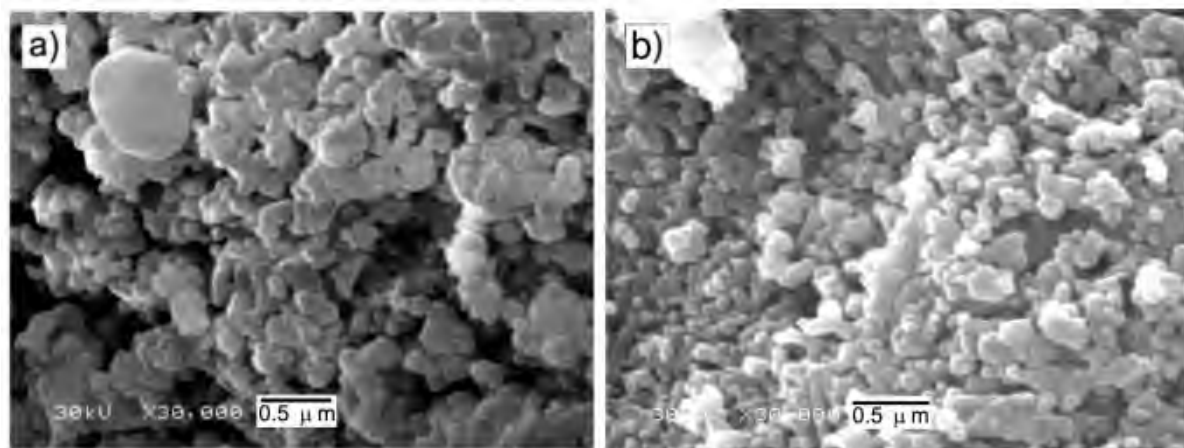


Рисунок 1.45 – СЕМ зображення для зразків Zr(F/Y) (a) та Zr(F/Eu) (b).

Дифрактограми для всіх досліджуваних зразків, а також стандарти для моноклінного та кубічного цирконію наведені на рис. 1.46. Відомо, що структура високосиметричних тетрагонального та кубічного діоксидів цирконію схожа. Ось чому їх стандарти для рентгенофазового аналізу (РФА) цих фаз теж дуже схожі. Відповідно, на рис. 1.46 був використаний лише один із стандартів для порівняння із експериментальними дифрактограмами.

Видно, що зразки Zr(O) та Zr(F) - це чисті моноклінні фази діоксиду цирконію (рис. 1.46, криві 1 та 2). Зразки, що містять європій та ітрій (Zr(F/Eu) та Zr(F/Y)), є сумішами моноклінної та кубічної фаз, де співвідношення кількості фаз є подібним (рис. 1.46, криві 3 та 4). Відомо, що розмір частинок відіграє важливу роль у фазовій стабілізації. Більш того, розмір частинок впливає на властивості поліморфів цирконію [12, 13], зокрема, моноклінний цирконій не існує у формі наночастинок, якщо розміри кристалітів менші за 9 - 20 нм [13]. Для оцінки мінімальних розмірів зерен досліджуваних зразків застосовували добре відому формулу

Шеррера для аналізу даних РФА. Для розрахунків використовували піки РФА при $2\Theta = 28,3, 30,3$ та $31,6^\circ$. Було встановлено, що найменші зерна кубічного цирконію (розраховані для піку РФА при $30,3^\circ$) в обох зразках Zr(F/Y) та Zr(F/Eu) мають розмір близько 27 нм. Найменші зерна моноклінного діоксиду цирконію в зразках Zr(F/Y) та Zr(F/Eu) мають розміри 34 та 27 нм відповідно. Отримані значення розмірів досить близькі одне до одного, що підтвердило подібність морфології і структурних властивостей зразків Zr(F/Y) та Zr(F/Eu).

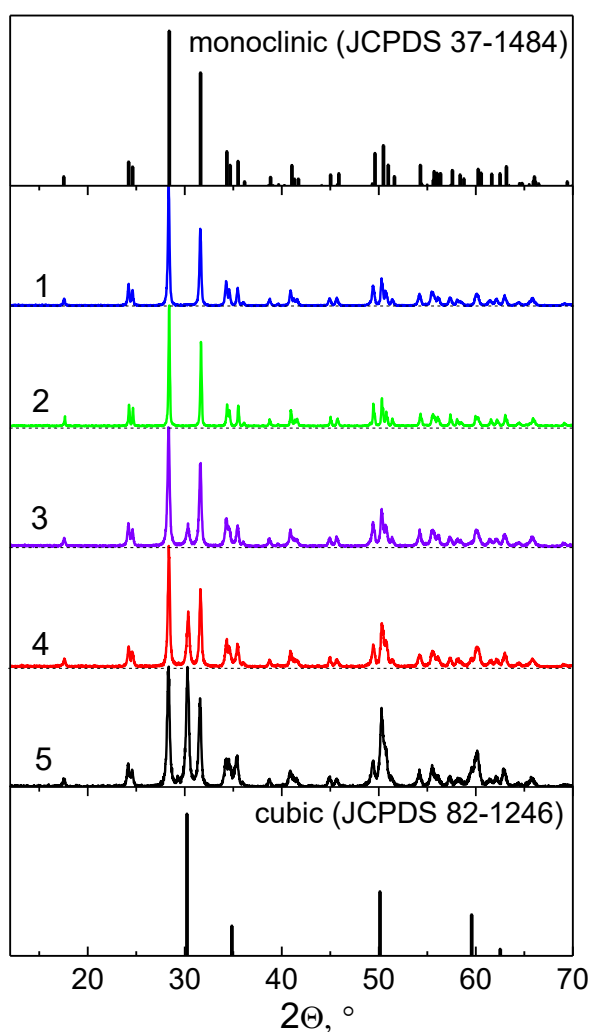


Рисунок 1.46 – Дифрактограми зразків ZrO₂ (1), Zr(F) (2), Zr(Eu) (3), Zr(F/Y) (4) та Zr(F/Eu) (5).

Синтез чистого та легovanого фтором зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ проводився розчин-розплавним методом в системах $\text{Na}-\text{Y}-\text{Mo}-\text{O}-\text{F}$. Вихідними компонентами слугували MoO_3 (х.ч.), NaF (х.ч.), Na_2CO_3 (х.ч.) та YF_3 . На проміжних стадіях синтезу YF_3 використовували такі реактиви: Y_2O_3 (ч.д.а), розбавлені розчини фторидної кислоти, HNO_3 (х.ч.) та $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). На основі дифракції рентгенівських променів на порошках $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{F}$ встановлено, що молібдат натрію-ітрію при легуванні фтором зберігає шееліто-подібну структуру.

Синтез зразків серії $\text{CaMoO}_4:0.001\text{Eu},x\text{Mn}$ ($x = 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,1$) проводився методом твердофазної взаємодії. Вихідними компонентами слугували MoO_3 (х.ч.), CaCO_3 (х.ч.) та Eu_2O_3 , MnC_2O_4 . Синтез проводився в порцелянових тиглях при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 36 годин. Дифрактограми для зразків серії збігаються зі стандартами для чистого CaMoO_4 , що свідчить про входження марганцю на позицію кальцію.

Усі зразки композитів $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ були отримані методом кристалізації із розчину в розплаві. Цей метод дозволяє технічно просто провести кристалізацію складних багатокомпонентних систем на повітрі при температурі, яка є значно нижчою, ніж температура плавлення відповідної речовини, що кристалізується. Для приготування розплавів використовувалися $\text{Al}(\text{OH})_3$ (х.д.а.), Cr_2O_3 (х.д.а.), MoO_3 (х.ч.) та Na_2CO_3 (ч.д.а.). $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ одержано при нагріванні еквімолярних кількостей MoO_3 та Na_2CO_3 до $700\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому одержувався гомогенний розплав, який виливали на мідний лист. Розраховані кількості вихідних компонентів витримували у платинових тиглях при $900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год., після чого в усіх досліджених випадках спостерігалось досягнення гомогенності. Утворені високотемпературні розчини кристалізували до $540\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані кристали відмивали у холодній воді та ідентифікували за допомогою оптичної мікроскопії, ІЧ спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

Кожна експериментальна точка позначається на діаграмі вихідного розплаву як $(x\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7; y\text{Al}_2\text{O}_3; z\text{MoO}_3)$ і відображає початковий склад розплаву на діаграмі (рис. 1.47). Для детального дослідження розглядалися розплави, що містять у своєму складі $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 30-85 % мол, оскільки області, збагачені на оксид молибдену втрачають масу при нагріванні до 800 °С, а максимальна мольна частка Al_2O_3 , що може бути розчинена за даних умов не перевищує 40 % мол. Точки, що мали однаковий склад після кристалізації схематично об'єднувалися у області кристалізації. У межах даних співвідношень виділено три поля кристалізації, що відповідають $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}/\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (рис. 1.47).

Фазовий склад отриманих зразків було підтверджено рентгенофазовим аналізом порошків шляхом порівняння з літературними даними $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ (PDF2 № 54-0243), Al_2O_3 (PDF2 № 76-0185), та Al_2O_3 (α -форма, PDF2№ 89-7717).

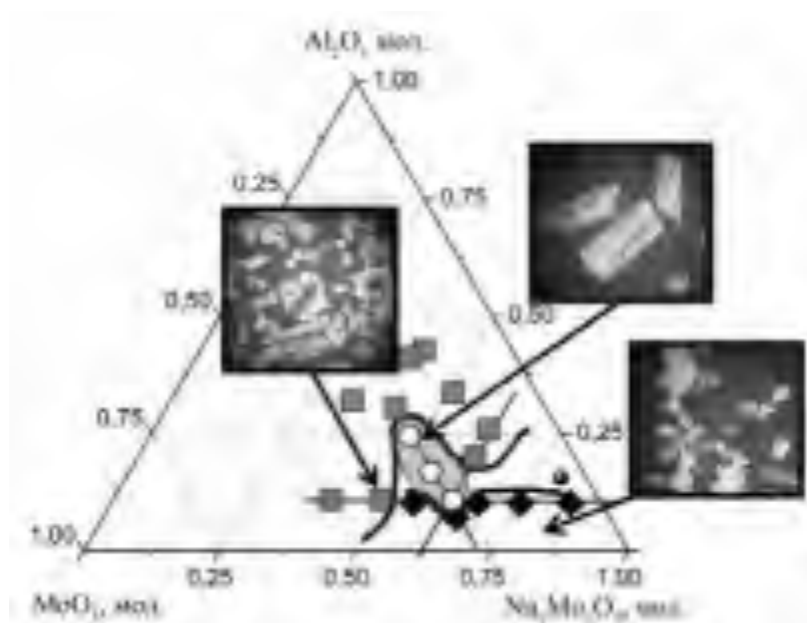


Рисунок 1.47 – Поля кристалізації $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (сірі квадрати), $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}/\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ (білі кола) та $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (чорні ромби).

При фіксованому вмісті Al_2O_3 10 % мол зміна полів кристалізації від $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ до $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}/\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$ та $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ відбувається за

рахунок зсуву від тримолібдатного розрізу розплаву до димолібдатного, тобто зміни співвідношення Na/Mo від 0,67 до 1. При фіксованому вмісті MoO₃ – знову спостерігається утворення легovanого оксиду алюмінію, а при мінімальному вмісті MoO₃ – знову утворюється димолібдат. У цьому розрізі область формування подвійного молібдату найширша, отже він кристалізується саме при сталому співвідношенні кількостей Na/Mo = 4/6,2.

У порівнянні з літературними даними [14] характер розміщення полів кристалізації при внесенні 0,01% Cr³⁺ до складу вихідного розчину – розплаву принципово змінюється. Так, області формування оксиду алюмінію та димолібдату натрію співпадають з відповідними для нелегваної Na-Al-Mo-O розплавленої системи, тоді як поле кристалізації NaAl(MoO₄)₂ у присутності активатора відповідає полю сумісного формування композиту Al₂O₃:Cr³⁺/NaAl(MoO₄)₂:Cr³⁺. За даними порошкової рентгенографії було встановлено, що вміст Al₂O₃ у зразках знаходиться в межах 1-5 мас. %.

При дослідженні полікристалічних зразків було встановлено, що часточки Al₂O₃ розміром 80-220 нм та нерегулярної морфології знаходяться в кристалі легovanого NaAl(MoO₄)₂ або на його поверхні (рис. 1.48).



Рисунок 1.48 – Мікрофотографія NaAl(MoO₄)₂:Cr³⁺/Al₂O₃:Cr³⁺, одержана за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа

Для детального дослідження особливостей формування такого композиту була обрана точка на діаграмі, що відповідає початковому розчин-розплаву з вмістом Al_2O_3 10 % мол. Процес кристалізації досліджувався методом відбору проб та оптичною мікроскопією. Було встановлено, що у інтервалі температур 900- 650 °С у розчин-розплаві формування кристалічних центрів не спостерігається. При подальшому пониженні температури у межах 650 – 630 °С спостерігається формування наночасточок Al_2O_3 , а подальше пониження температури призводить до лавиноподібного застигання плаву з утворенням $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$.

Для вивчення будови утворених композитів було досліджено поверхню полікристалічного зразка на безконтактному оптичному профілометрі (рис. 1.49). Було встановлено, що кристали формуються у вигляді пластинок довжиною до 2 мм та товщиною 95 мкм, при цьому поверхня зразка залишається рівномірною, що свідчить на користь того, що більшість часточок Al_2O_3 знаходяться в середині композиту.

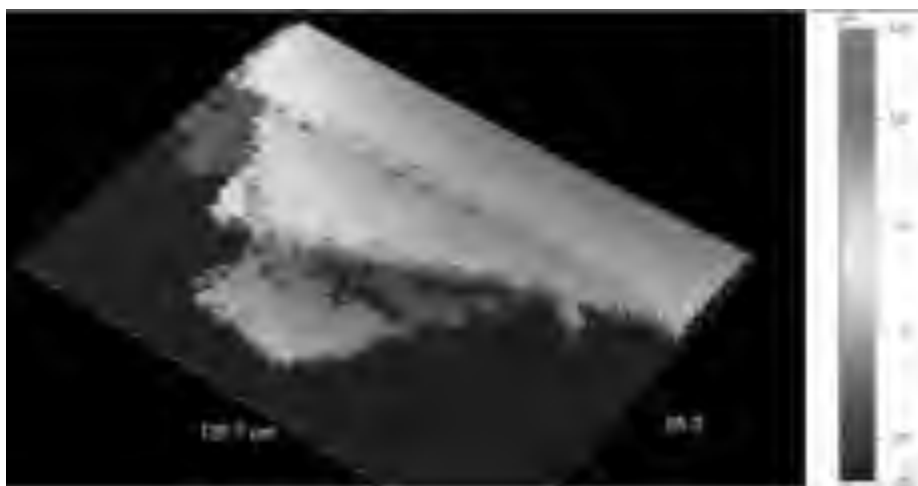


Рисунок 1.49 – Поверхня кристалів $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}/\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}$

Експериментальні спектри дифузного відбивання було використано для оцінки ширини забороненої зони досліджуваних зразків. Для цього було використано загальноприйнятий метод, який був запропонований

Яном Тауцом для знаходження оптичної ширини забороненої зони напівпровідників [15]. Було встановлено, що цей метод працює і в випадку діелектриків, зокрема, для оксидних матеріалів. Відповідно до цього методу, потрібно побудувати залежності $(\alpha h\nu)^{1/r} = f(h\nu)$, де α – показник поглинання, а r – константа, яка залежить від характеристик поглинального переходу та електронної будови кристала, $h\nu$ – енергія фотона, що поглинається. Величина, яка пропорційна показнику поглинання була знайдена із спектрів дифузного відбивання згідно перетворення Кубелки-Мунка [16].

1.6. Електронна зонна структура деяких оксидних кристалів

В ході виконання роботи було проведено розрахунки електронної зонної будови ідеальних кристалів та таких, що містять дефекти – домішки або вакансії. Як відомо, точний аналітичний розв’язок рівняння Шредінгера для системи, яка складається з великої кількості частинок знайти не можливо. Відповідно використовується ряд наближень: наближення Борна-Опенгеймера, наближення вільних електронів, Хартрі та Хартрі-Фока. Пошук власних функцій та власних значень можна ще спростити, шляхом застосування теорії функціоналу електронної густини (ТФЕГ). Основою ТФЕГ є теорема Хоенберга-Кона, згідно якої існує лише один зовнішній потенціал $V(\mathbf{r})$, який відповідає заданій густині заряду $n(\mathbf{r})$ основного стану системи із N взаємодіючих частинок. Одним із основних наслідків теореми є наступний: енергія E основного стану системи багатьох частинок однозначно відповідає густині заряду $n(\mathbf{r})$. Тобто, енергію системи можна розглядати як функціонал густини електричного заряду. Відповідно до варіаційного принципу, енергія основного стану мінімізується коли густина заряду відповідає основному стану системи. Таким чином, теорія ТФЕГ зводить знаходження розв’язку рівняння Шредінгера для системи з багатьох частинок до встановлення розподілу

густини заряду основного стану цієї системи. Однак, метод ТФЕГ не дає результату, якщо поведінка функціоналу, який пов'язаний з кінетичною енергією та енергією електрон-електронної взаємодії, є невідомою. Використовується додаткове наближення, яке полягає в тому, що система електронів, які взаємодіють, замінюється на систему електронів, які не взаємодіють але в той же час дають аналогічний розподіл густини електричного заряду. Для такої системи густина заряду основного стану $n(\mathbf{r})$ визначається як сума усіх атомних орбіталей:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} (\psi_i(\mathbf{r}) \cdot \psi_i^*(\mathbf{r})), \quad (1.1)$$

де $\psi_i(\mathbf{r})$ є так званими орбіталями Кона-Шама, які задовольняють рівняння Кона-Шама:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r})\right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Це рівняння є фактично рівнянням Шредінгера, в якому оператор зовнішнього потенціалу $V_{KS}(\mathbf{r})$ відповідає розподілу густини заряду в основному стані $n(\mathbf{r})$. Для розв'язку рівняння (1.2) можна використати кілька способів. Найбільш поширеним є варіаційний метод, в якому хвильова функція представляється як лінійна комбінація базисних функцій, які задовольняють граничним умовам Блоха. Зазвичай застосовують розклад хвильової функції на плоскі хвилі (це так званий метод приєднаних плоских хвиль). Базис із плоских хвиль повинен бути діагональним в просторі моментів та повинна виконуватись умова ортогональності плоских хвиль. В методі приєднаних плоских хвиль простір розділено на сфери з центрами в позиціях атомів (так звані МТ-сфери) та область, яка залишається між сферами. Сфери не перетинаються між собою, а їх розміри обираються залежно від хімічного елемента і таким чином, щоб максимально заповнити весь простір в кристалі. Всередині МТ-сфер потенціал замінюється на сферично-симетричний, а в решті простору – використовується деякий сталий потенціал. В наслідок

цього, розв'язком рівняння (1.2) для внутрішньої частини сфери є добуток радіальної частини хвильової функції на сферичні гармоніки, а для простору між сферами – плоскі хвилі.

Для опису обмінно-кореляційного потенціалу в цій роботі використано наближення узагальненого градієнта (Generalized Gradient Approximation, GGA) [17]. Інтегрування по зоні Брілюєна проводиться модифікованим методом тетраєдрів [18]. Парціальні густини електронних станів були отримані з використанням відомих формул, які реалізовані в програмному пакеті WIEN2k [19]. При обчисленні парціальних густин станів певного атома N^p , значення f_{nk}^x дорівнювало кратності виродження помноженій на частковий заряд, який знаходиться в межах МТ-сфери самого атома. При обчисленні загальної густини станів N^t , величина f_{nkj}^x дорівнювала кратності виродження стану.

При розрахунках електронної будови кристалів, для обчислення енергетичної густини електронних станів використовують так звані методи «розмиття». Якщо в точках \mathbf{k} -простору \mathbf{k}_j незвідної частини зони Брілюєна обчислено одноелектронні енергетичні рівні кристала ε_{kj}^n , то густина станів обчислюється як сума деяких функцій «розмиття», наприклад, гаусових функцій. Потім виконується підсумування за всіма енергетичними рівнями (n) та точками \mathbf{k} -простору:

$$N^x(E) = \sum_{nk_j} f_{nk_j}^x w_{k_j} \frac{e^{-(E-\varepsilon_{kj}^n)^2 / \sigma^2}}{\sqrt{\pi\sigma}}, \quad (1.3)$$

де w_{kj} - ваговий множник, пов'язаний із вибором сукупності точок \mathbf{k}_j , f_{nkj}^x - ваговий множник, який характеризує заселеність певного стану (n, \mathbf{k}_j).

Розрахунок $E(\mathbf{k})$ було проведено в просторі хвильових векторів вздовж певних відрізків, які з'єднують особливі точки перших зон Брілюєна досліджуваних кристалів. В роботі вживаються стандартні позначення спеціальних точок в зонах Брілюєна: Γ (0, 0, 0) – центр зони Брілюєна; X ($\pi/a, 0, 0$), Y (0, $\pi/b, 0$), Z (0, 0, π/c), M ($2\pi/a, \pi/b, 2\pi/c$), тощо

[20]. Точки обирались з метою якомога повніше відобразити особливості електронної зонної структури кожного із кристалів. При розрахунках значення енергії Фермі, E_F , було прийнято за нуль відліку енергетичної шкали. Енергетичні зонні структури ідеальних кристалів фосфатів та молібдатів наведено нижче на рисунках зі значеннями заборонених зон, E_g , які отримані безпосередньо з розрахунку без додаткової корекції. Такий вибір ширини забороненої зони не створює жодних перешкод для аналізу дисперсійних кривих $E(\mathbf{k})$.

Параметри теоретичних розрахунків електронної зонної будови кристалів мали наступні значення. Енергетична щільність між остовними та валентними станами становила $E_{\text{вал/ост}} = -10$ Ry. Потенціали та густини заряду всередині МТ-сфери були розкладені за сферичними гармоніками з $l_{\text{max}} = 10$. В розкладі хвильових функцій за плоскими хвилями параметр $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$ було вибрано рівним 7,0. При Фур'є-розкладі потенціалів та електронної густини величину вектора G_{max} було взято рівною 12. Критерієм збіжності (умова, при виконанні якої розрахунок припиняється) вибрано наступний: різниця між повними енергіями системи для двох послідовних ітерацій 0,0001 Ry.

Нижче наведено результати розрахунку електронної будови кристалів фосфатів та молібдатів, як ідеальних так і таких, що містять дефекти. Розрахунки проведено в рамках теорії функціоналу електронної густини згідно наближень описаних вище.

Результат розрахунку електронної зонної структури кристала $\text{K}_2\text{V}_2(\text{MoO}_4)_2$ наведено на рис. 1.50б-г. Як уже зазначалось вище, в кристалі має місце часткова заселеність катіонних позицій. Тому для розрахунку було використано наближення «надкомірки».

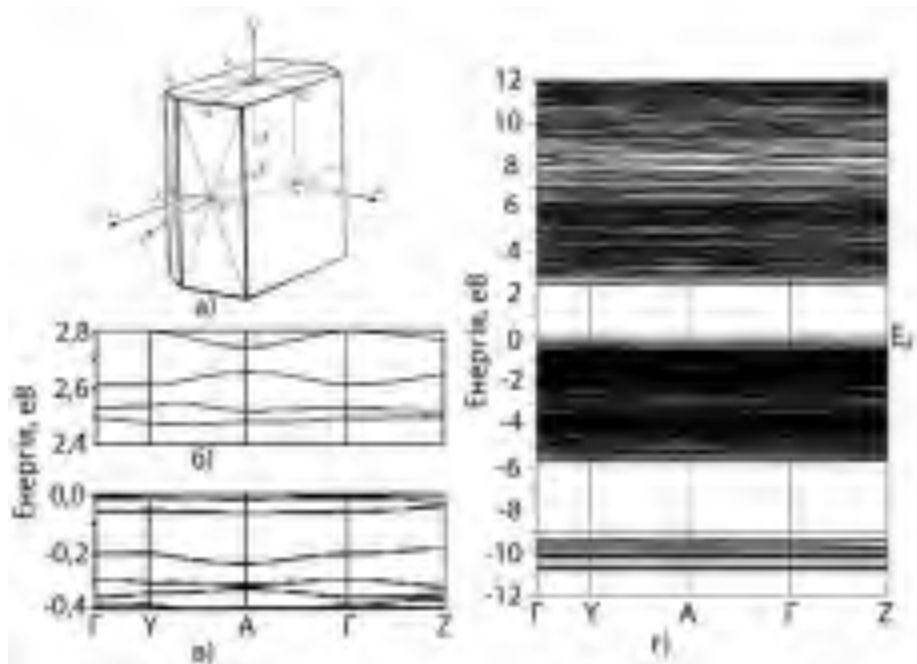


Рисунок 1.50 – Перша зона Брілюена (а) та електронна зонна будова (б-г) ідеального кристала $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Велика кількість атомів в елементарній комірці призводить до великої кількості базисних функцій i , відповідно, дисперсійних кривих на рисунку зонної структури. Як бачимо із рис. 1.50в, вершина валентної зони (ВЗ) знаходиться в точці Γ , а дно зони провідності (ЗП) – між точками Y та A . Таким чином, кристал $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$ є непрямозонним матеріалом. Однак, різниця між прямою та непрямою зонами не перевищує 0,05 еВ.

В верхній частині валентної зони кристала можна виділити дві ділянки: -5,8 – 0 еВ та -10,9 – -9,0 еВ. Верхні дві дисперсійні криві відокремлені від решти підзони щілиною в 0,18 еВ (рис. 1.50в). Ця особливість може відобразитись в спектрах збудження люмінесценції кристала $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$ як досить вузька смуга з довгохвильового боку спектра. Нижня підзона ВЗ містить одноелектронні зони з дуже малою дисперсією (майже прямі залежності $E(k)$). В нижній частині ЗП знаходяться три одноелектронні зони, відокремлені одна від одної енергетичними проміжками $\approx 0,1$ еВ. Решта ЗП на ділянці до 12,0 еВ є

неперервною (не містить енергетичних щілин). Густина кривих $E(\mathbf{k})$ на ділянці 6,4 – 9,2 еВ дещо менша ніж для решти ділянок ЗП.

На рис. 1.51 представлено розподіл парціальних густин електронних станів ідеального кристала $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ в діапазоні енергій -12,0 – 12,0 еВ. Як бачимо з рисунка, стани $\text{K } s$ практично не дають внеску до загальної густини станів на ділянці енергій, яка розглядається. Стани $\text{K } p$, як і в випадку фосфатів цирконію, мають незначну густину в валентній зоні, а також формують вузький інтенсивний пік парціальних густин електронних станів (ПГЕС) поблизу -10,5 еВ. Стани $\text{K } d$ домінують у верхній частині ЗП при енергіях понад 8,0 еВ.

Стани $\text{Vi } s$ знаходяться виключно у валентній зоні кристала: поблизу стелі ВЗ (досить низька густина) та при -9,8 еВ (висока густина). Стани $\text{Vi } p$ в валентній зоні знаходяться в області енергій від -6,0 до - 2,0 еВ. В зоні провідності ці стани розташовані вище 2,3 еВ, причому їх густина є найбільшою на ділянці 2,3 – 7,2 еВ. Поблизу дна зони провідності спостерігається вузький практично відокремлений пік густини станів $\text{Vi } p$.

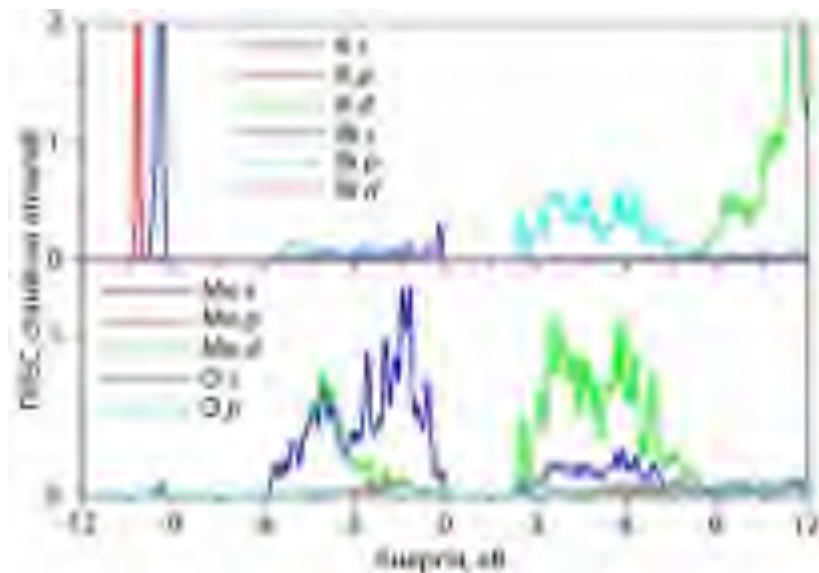


Рисунок 1.51 – ПГЕС ідеального кристала $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$.

Густина станів $\text{Mo } d$ є найбільшою для енергій в діапазоні від 2,7 до 7,8 еВ. На цій енергетичній ділянці ПГЕС $\text{Mo } d$ є майже вдвічі більшою

ніж ПГЕС Ві p . Крім того, поблизу дна зони провідності спостерігається вузький пік станів Мо d , інтенсивність якого є подібною до інсивності піка станів Ві p в цій області. Поблизу стелі ВЗ густина станів Мо d є низькою і зростає вглиб зони, як це спостерігалось вище для інших молібдатів. Найбільша густина станів О p має місце у валентній зоні, зокрема, ці стани домінують на ділянці енергій від -3,8 до 0 еВ. В зоні провідності розподіл густин електронних станів О p «повторює» розподіл густин d станів молібдену, але їх величина приблизно втричі менша ніж для Мо d . Величини ПГЕС p станів оксигену та d станів молібдену на ділянці від -6,0 до -3,8 еВ є приблизно однаковими.

Вигляд ПГЕС для $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ вказує на можливість багатокомпонентної смуги в спектрах поглинання при енергіях $\approx E_g$ кристала. Більш довгохвильова компонента повинна відповідати поглинанню іонами Vi^{3+} , а короткохвильова – поглинанню молібдатними групами. Ці ж компоненти можуть спостерігатись і в спектрах збудження фотолюмінесценції нелегованого кристала.

Першу зону Брілюена та розраховану зонну структуру ідеального кристала $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ наведено на рис. 1.52а-г. Як видно з рис. 1.52г, цей кристал має досить малу дисперсію одноелектронних зон вздовж всіх обраних відрізків в першій зоні Брілюена. Дисперсійні криві розташовані дуже щільно, що пов'язано із великою кількістю нееквівалентних атомів в структурі $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$.

Кристал $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ є непрямозонним, причому найменше значення забороненої зони знаходиться поблизу точки А. Величина забороненої зони для решти точок k -простору, наведених на рисунку є приблизно однаковою відрізняються від мінімального значення на приблизно 0,3 еВ.

В зоні провідності та валентній зоні $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$ можна чітко виділити по дві підзони. Верхня частина ВЗ має ширину близько 7,5 еВ. Досить висока густина одноелектронних зон спостерігається від 0,0 до -6,0 еВ. Вглиб ВЗ, дисперсійні криві розташовані менш щільно. Величина

енергетичної щілини між основною частиною ВЗ та нижньою підзоною ВЗ (розташована в інтервалі -12,5 – -9,5 еВ) становить приблизно 1,5 еВ. Густина одноелектронних зон в нижній підзоні ВЗ є трохи меншою, однак їх дисперсія є також малою.

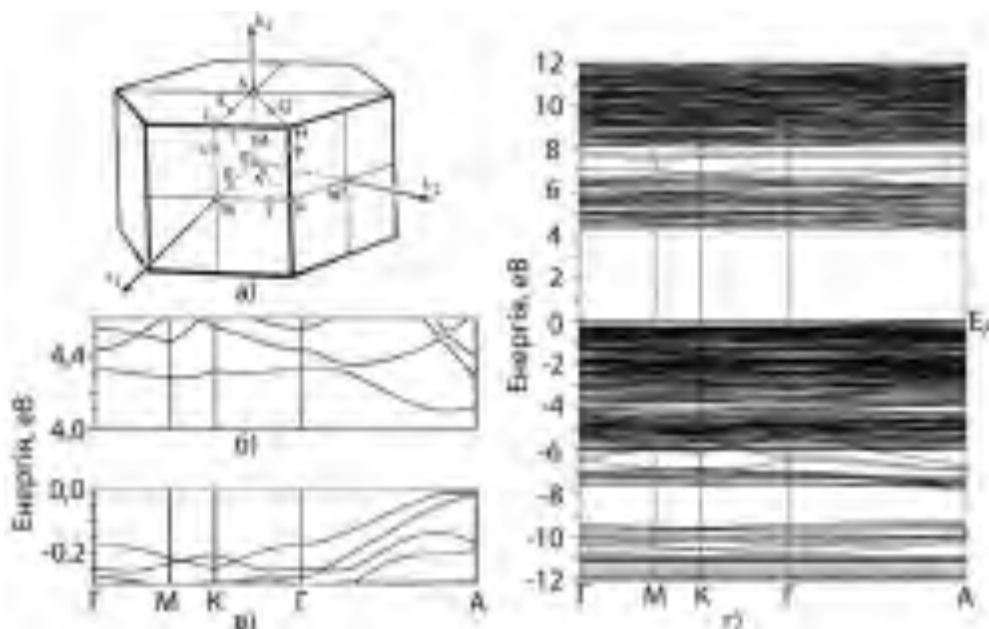


Рисунок 1.52 – Перша зона Брілюена (а) та електронна зонна будова кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$ (б-г).

Найнижча підзона зони провідності має ширину близько 2,7 еВ. Густина кривих $E(\mathbf{k})$ тут є дещо меншою, ніж для кривих $E(\mathbf{k})$ у валентній зоні, а дисперсія приблизно така ж (за винятком двох одноелектронних зон при 7 еВ). Енергетична щілина між нижніми підзонами ЗП складає приблизно 0,7 еВ. Густина зон та дисперсія у верхній підзоні ЗП подібна до випадку валентної зони.

Розподіл ПГЕС ідеального кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$ наведено на рис. 1.53. Зважаючи на те, що в кристалічній ґратці цієї сполуки атоми Ві знаходяться в трьох різних позиціях, на рисунку окремо подано густини станів для іонів бісмуту в різних структурних позиціях.

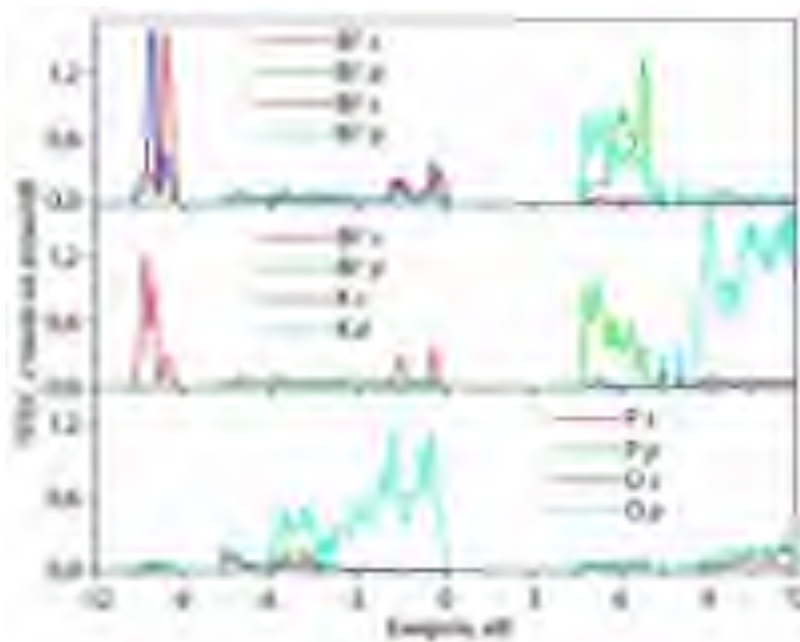


Рисунок 1.53 – ПГЕС кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$.

Нижню підзону валентної зони сформовано переважно s - станами бісмуту, і вклад від O - p станів тут незначний (у випадку $BiPO_4$ відносний вклад від O - p станів був на цій ділянці в кілька разів більшим). Верхня частина ВЗ загалом характеризується домінуванням p - станів кисню, однак поблизу вершини ВЗ також наявні s - стани бісмуту. У верхній підзоні ЗП домінують d - стани калію, крім того ці стани формують дві дисперсійні криві в області 7 – 8,5 еВ (див. рис. 1.52), що в розподілах ПГЕС відображаються як два окремих піки при енергіях 7,4 та 8,1 еВ. Дно зони провідності сформовано, в основному, p - станами атомів бісмуту, тоді як сумарний внесок від решти станів на цій ділянці є на порядок меншим.

Як видно з рис. 1.53, s - стани бісмуту зосереджено, в основному, поблизу -10 еВ, а також на ділянці поблизу стелі ВЗ. Піки s - станів Bi знаходяться поблизу 0,5 еВ та 1,7 еВ причому положення піків слабо залежить від позиційного типу атома бісмуту. Проте, інтенсивність цих піків більш суттєво залежить від позиції Bi в кристалічній структурі. З рисунку видно, що атоми Bi другого ($Bi-II$) та третього типу ($Bi-III$) мають дуже подібні ПГЕС в області дна ЗП в той час як p -стани атомів першого

типу (Vi-I) мають максимум густини станів трохи вище в зоні провідності. Стани Vi *p* наявні також в нижній підзоні валентної зони, однак там їх густина є значно меншою в порівнянні з густиною цих станів в зоні провідності.

При аналізі парціальної густини станів атомів бісмуту, що знаходяться в різних кристалографічних позиціях кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$, вважаємо доцільним торкнутися наступного питання. Під час досліджень спектроскопічних властивостей люмінесцентних іонів Bi^{3+} в оксидних кристалах було зроблено чимало спроб знайти кореляції між спектроскопічними характеристиками цих іонів (наприклад, положеннями максимумів смуг свічення) та особливостями їх кристалічного оточення.

Як видно з рис. 1.53, ПГЕС є подібними для атомів бісмуту типу Vi-II та Vi-III, в той час як густини станів Vi першого типу (Vi-I) суттєво відрізняються від випадку перших двох. Якщо проаналізувати дані щодо кристалічної структури цього кристала [52], то можна прийти до висновку, що зазначений результат щодо розподілів ПГЕС може бути пояснений тільки подібністю середніх відстаней Vi – O для атомів Vi-II та Vi-III (різниця в межах 0,3 % від абсолютної величини) та їх відмінністю від середнього значення Vi – O для атомів Vi-I (така відмінність складає 1,3 % від абсолютної величини). При цьому, як виявилось, симетрія позиції (у Vi-I та Vi-II вона однакова, а у Vi-II та Vi-III - різна) суттєвої ролі не відіграє.

Стани фосфору *p* та *s*, як і у випадку $BiPO_4$, розташовані переважно у верхній частині зони провідності та глибоко в валентній зоні. Розподіл *p*-станів кисню також аналогічний до випадку ортофосфату бісмуту: вони відіграють визначальну роль у формуванні верхньої частини валентної зони, і крім того, дають суттєвий внесок в інші частини ВЗ та ЗП.

З аналізу ПГЕС кристала $K_3Bi_5(PO_4)_6$ можна припустити, що в спектрах поглинання в області енергій фотонів $\approx E_g$ буде спостерігатись багатокомпонентна смуга, яка буде пов'язана із електронними переходами

в іонах Bi^{3+} . Внесок поглинання фосфатних груп може виявитись суттєвим лише для енергій фотонів понад 10 eV ($\lambda < 124$ nm).

Вплив РЗЕ та добавок фтору на електронну структуру модельного об'єкту – діоксиду цирконію – вивчали шляхом теоретичних розрахунків. Структуру електронних зон ідеального цирконію також було розрахована для порівняння. Результати розрахунків парціальної густини електронних станів на рис. 1.54 показано лише в діапазоні енергій від -6 до 12 eV: де електронні стани мають значну парціальну густину. Початок енергетичної шкали було вибрано у верхній частині валентної зони. На рис. 3 для кожного складу, що розраховувався, наведено положення рівня Фермі.

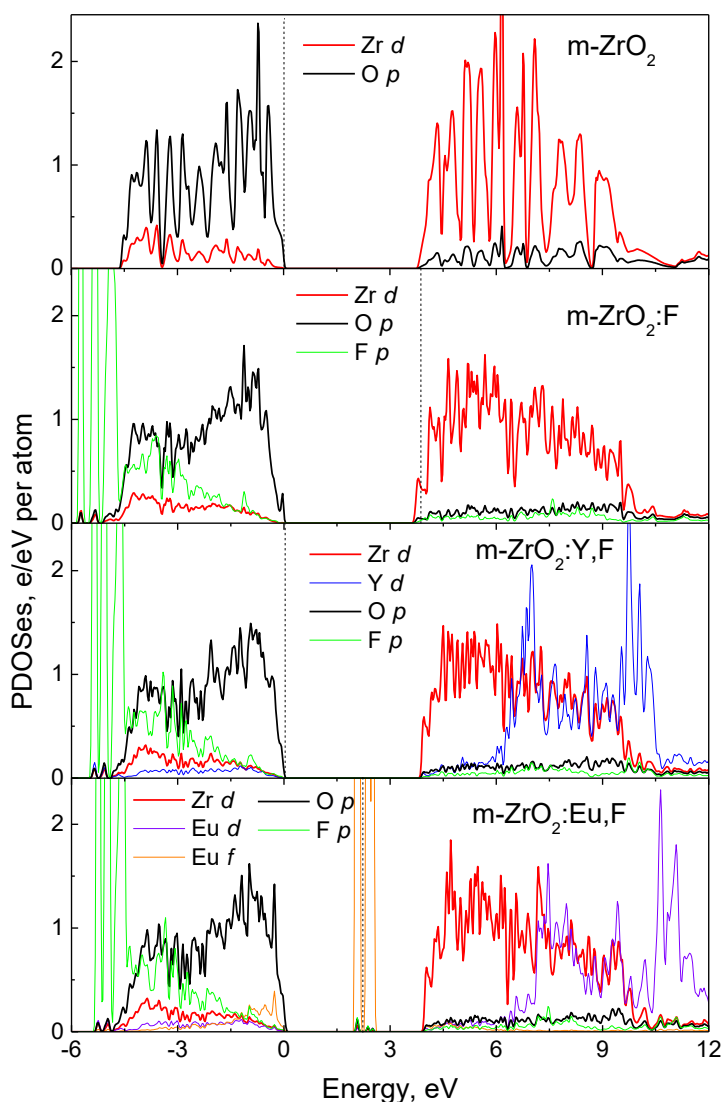


Рисунок 1.54 – ПГЕС, розраховані для регулярного і легованого кристалів моноклінного діоксиду цирконію.

Розраховані криві PDOS показали, що вершину валентної зони, в основному, утворено $O\ p$ станами, а дно зони провідності, в основному, $Zr\ d$ станами для всіх досліджуваних композицій. Результати розрахунку ідеального моноклінного та легovanого фтором діоксиду цирконію добре узгоджуються з даними попередніх робіт [53-56]. Стани фтору в основному розташовані в глибокій частині валентної зони для всіх досліджених сполук легovanаних фтором. Домішкові стани ітрію представлені d станами, які знаходяться на вищих ділянках зони провідності в електронній структурі діоксиду цирконію, що містить фтор. Отже, в забороненій зоні як легovanого фтором, так і співлегovanого ітрієм та фтором діоксиду цирконію рівнів дефектів немає.

Що стосується кристалів діоксиду цирконію, легovanаних іонами Європію, їх електронна структура представлена частково зайнятими станами $Eu\ f$, розташованими поблизу середини забороненої зони, та незайнятими станами $Eu\ d$ у верхній частині зони провідності фторвмісного цирконію. Отже, як і у випадку із кристалом $Zr(F/Y)$, електронна структура легovanого фтором кристалів $Zr(F/Eu)$ не супроводжується утворенням рівнів будь-яких інших дефектів у зонній зоні.

Відсутність будь-яких додаткових рівнів дефектів в забороненої зони співлегovanого фтор/ітрію та фтору/європій діоксиду цирконію, вказує на те, що введення фтору до цієї матриці не створює додаткових каналів втрати енергії збудження. Отже, як ми вважаємо, основний вплив легування фтором на діоксиду цирконію повинен полягати у пригніченні кількості вакансій кисню. Слід зазначити, що цей висновок ґрунтується на грубому наближенні, коли для аналізу використовувались дані розрахунку електронної зонної структури для об'ємного моноклінного діоксиду цирконію. Було б дуже важливим провести розрахунки в кластерному наближенні для наночастинок поліморфів діоксиду цирконію з

різноманітними дефектами, включаючи вакансії кисню, іони фтору, ітрію та європію, а також їх комбінації.

Розрахунок електронної будови кристала $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ з домішкою фтору здійснено в наближенні «надкомірки» - як комірка для розрахунку була обрана така, що містить дві елементарні комірки $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ в напрямку X. Один із атомів кисню був замінений на фтор. Таким чином, в одержаній над комірці було 48 нееквівалентних атомів, які відповідають формулі $\text{Na}_4\text{Y}_4\text{Mo}_8\text{O}_{31}\text{F}$.

Спочатку було проведено геометричну оптимізацію одержаної надкомірки. У початковій структурі значення відстаней між фтором та найближчими до нього Mo, Y і Na були відповідно 1,73 Å, 2,51 Å та 2,43 Å. На останній ітерації розрахунку фтор знаходився на відстані 1,98 Å від найближчого молібдену, 2,36 Å від ітрію та 2,49 Å від натрію. Таким чином, заміщуючи кисень в структурі молібдату фтор зміщується від молібдену в напрямку ітрію. Це призводить до спотворення тетраедра MoO_3F , шляхом зміни відстаней між молібденом та лігандами. В початковій структурі всі 4 кисні молібдатної групи знаходяться на відстані 1,73 Å, в той час як релаксований тетраедр MoO_3F має 3 відстані Mo-O близькі до 1,79 Å та відстань Mo-F рівною 1,98 Å. При цьому зміни зазнали і кути F-Mo-O. В початковій структурі ці кути мали значення 110°, 109° та 109° по відношенню до киснів молібдатної групи, до складу якої внесено фтор. В той же час в релаксованій системі кути змінились до значень 120°, 98° та 96° відповідно. Ця зміна відстаней та кутів в групі MoO_3F знайшла своє відображення і в зовнішньому вигляді групи з фтором (рис. 1.55). Більше того, геометрична оптимізація показала, що в надкомірці з фтором відбувається збільшення середніх відстаней O-Mo і для інших тетраедрів, які не містять фтор, з 1,73 до 1,78 Å. Таким чином, фтор має як мінімум непряму дію на оптичні процеси в системі шляхом зміни характеристик молібдатних груп, які можуть бути активними в люмінесценції.



Рисунок 1.55 – Вигляд молібдатних груп до та після геометричної оптимізації.

Щодо можливої прямої участі фтору в оптичних процесах, необхідно щоб електронні стани цього елемента були присутні поблизу стелі валентної зони або дна зони провідності кристала. Розраховані ПГЕС для $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2\text{:F}$ наведено на рис. 1.56. Нуль відліку енергетичної шкали в даному випадку відповідає енергії Фермі. Неізовалентне заміщення кисню фтором призводить до 1 «зайвого» електрона, що призводить до положення рівня Фермі на дні зони провідності. Розраховане значення ширини забороненої зони становить 3,20 eV і є меншим ніж реальна величина E_g для молібдату натрію-іттрію у зв'язку з особливістю теорії функціоналу електронної густини.

Як бачимо з рис. 1.56 верхня частина валентної зони (область енергій $< -3,2$ eV) сформована переважно p станами кисню. Більш глибока частина ВЗ (від -5 до -8 eV) формується станами $\text{Mo } d$, $\text{O } p$ та $\text{F } p$, які мають тут приблизно однакову парціальну густину. Цікаво, що стани фтору поблизу стелі ВЗ мають густину майже в 20 разів меншу ніж $\text{O } p$ стани. Тобто принципово фтор може брати участь в оптичних процесах, але ймовірність цього дуже мала.

Якщо говорити про нижню частину зони провідності (0 – 1,5 eV) то тут домінують стани $\text{Mo } d$ і присутні в незначній кількості p стани кисню та фтору, а також $\text{Y } d$ стани. Частина ЗП в області від 1,5 до 4 eV

формується переважно станами $Mo\ d$ і $Y\ d$, а при вищих енергіях домінують стани $Y\ d$.

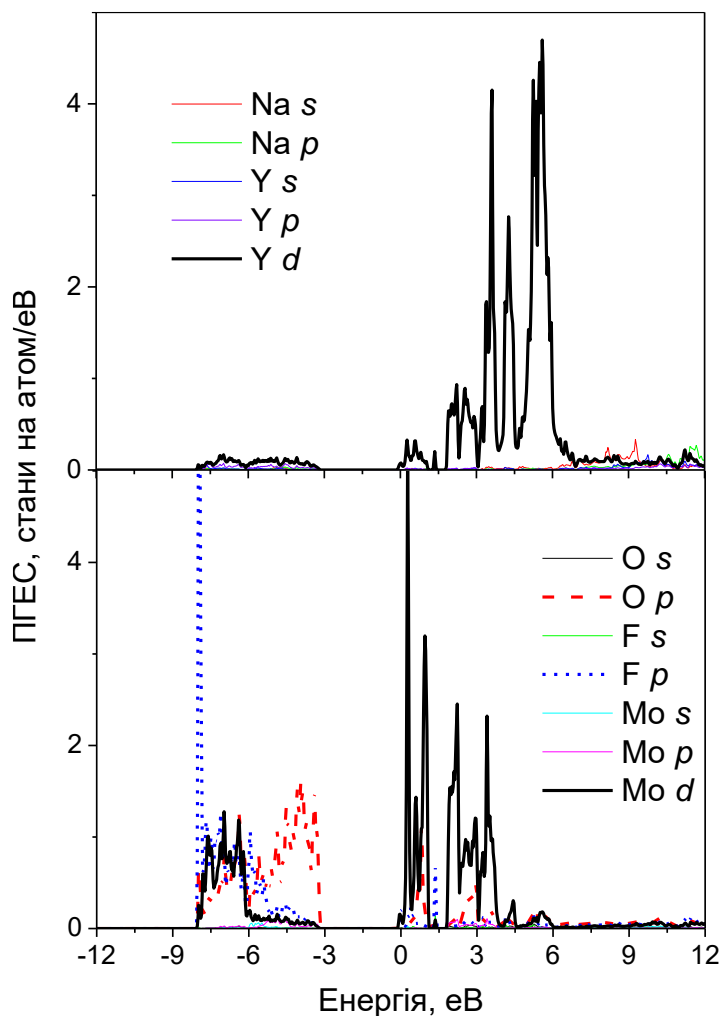


Рисунок 1.56 – Парціальні густини станів $NaY(MoO_4)_2:F$.

Решта станів хімічних елементів в кристалі $NaY(MoO_4)_2:F$ не вносять суттєвого вкладу в загальний розподіл ПГЕС на ділянці $-12 - 12$ eV, що свідчить про низьку ймовірність їх участі в оптичних процесах.

Тобто, зважаючи на розподіл ПГЕС, можна зробити висновок про те, що оптичні переходи в молібдаті натрію-бісмуту будуть визначатись переходами в молібдатних групах. Мала густина станів фтору поблизу країв забороненої зони вказує на низьку ймовірність прямої участі фтору в процесах поглинання/випромінювання світла в системі. Тим не менш, фтор

може діяти непрямо за рахунок зміни просторової структури, зокрема через спотворення молібдатних тетраєдрів.

1.8. Центри власної та домішкової люмінесценції в фосфатах та молібдатах

Тут ми розглянемо результати наших досліджень власної та домішкової фотолюмінесценції (ФЛ) сполук складно-катіонних фосфатів та молібдатів, які було зазначені нами вище як перспективні. Описано виявлений вплив заміщення в катіонних позиціях та в молекулярних аніонних групах на оптичні властивості сполук. Ці дані є важливими з погляду розуміння процесів поглинання та випромінювання світла, в тому числі й люмінесцентними іонами, якими леговано оксидну матрицю. Тут, також, наведено експериментальні дані щодо впливу катіонного складу та типу молекулярного аніона на люмінесцентні властивості сполуки. Крім того, наведено дані щодо залежності інтенсивності фотолюмінесценції досліджених зразків від концентрації домішок та методу синтезу матеріалів.

Однією зі сполук, яку було обрано для подальших досліджень є молібдат калію бісмуту. Як було показано вище, іони празеодиму в сполуці $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ характеризуються високою інтенсивністю випромінювання. При цьому положення смуги переходу ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ є близьким до положення максимуму довгохвильової смуги поглинання хлорофілу б. Відомо, що в молібдатах бісмуту може спостерігатись власна люмінесценція, яка пов'язана із іонами Vi^{3+} та з молібдатними групами, MoO_4^{2-} [9, 10, 21-23]. При цьому поглинання світла в ультрафіолетовій (УФ) та короткохвильовій видимій спектральній ділянці (орієнтовно 250 – 450 нм) пов'язане з зазначеними елементами кристалічної структури. Поглинута енергія може передаватись люмінесцентним іонам-активаторам, таким як іони рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Діапазон поглинання світла

можна розширити в довгохвильову область, якщо пролегувати молібдат ванадієм. При цьому в довгохвильовий бік зміщується край фундаментального поглинання і, як правило, саме на краю зона-зонного поглинання відбувається найбільш ефективне збудження ФЛ. Нижче розглянуто вплив ванадію на люмінесцентні властивості $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ як чистого, так і легovanого іонами Eu^{3+} . Легування проведено з метою використати цей РЗЕ іон як люмінесцентний зонд для спостереження змін в локальному оточенні тривалентних катіонів Vi^{3+} , місце яких, як правило, і займає європій.

Для зразків нелегованих сполук серій $\text{K}_x\text{Vi}_{1-x}\text{Mo}_{2x}\text{V}_{1-2x}\text{O}_4$ при кімнатній температурі не спостерігається фотолюмінесценція за умови збудження в спектральному діапазоні 250 – 580 нм. Це пов'язано із тим, що як для молібдатів так і для ванадатів характерним є сильне температурне гасіння власної фотолюмінесценції, тобто такої, яка пов'язана із люмінесценцією матриці [9, 24]. Досить інтенсивну фотолюмінесценцію було зареєстровано при температурі рідкого азоту ($T = 77 \text{ K}$) для зразка $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ для випадку збуджень на $\lambda_{36} = 380 \text{ нм}$ та 340 нм (див. рис. 2.1). Відповідно до значень ширини забороненої зони, обидва збудження ФЛ припадають на область енергій фотонів, яка більша за E_g цієї сполуки ($h\nu_{36} = 3,26 \text{ eV}$ та $3,64 \text{ eV}$, відповідно). Таким чином, має місце так зване поглинання «зона-зона», тобто перехід електрона з валентної зони в зону провідності кристала.

Як видно з рис. 1.57, при збудженні як на 340 нм так і на 380 нм спостерігається широка двокомпонентна смуга ФЛ з максимумами при 620 та 705 нм . Смуга фотолюмінесценції на 620 нм притаманна різним Vi -вмісним молібдатам, і пов'язана із випромінювальними центрами, які сформовані на основі молекулярних аніонів MoO_4^{2-} або на переходах в іонах Vi^{3+} [10]. Смуга на 705 нм може бути пов'язана як із молібдатними групами, що містять дефекти, так і з ванадатними молекулярними аніонами VO_4^{3-} . Відносна інтенсивність цих смуг залежить від довжини

хвилі збудження. При цьому, збільшення концентрації ванадію призводить до загального зменшення інтенсивності фотолюмінесценції. При збудженні на 340 нм спостерігається лише широка смуга з максимумом на 725 нм, яка простягається від 600 до 800 нм. Саме ця смуга може бути пов'язана із центрами люмінесценції, на основі VO_4^{3-} молекулярних аніонів.

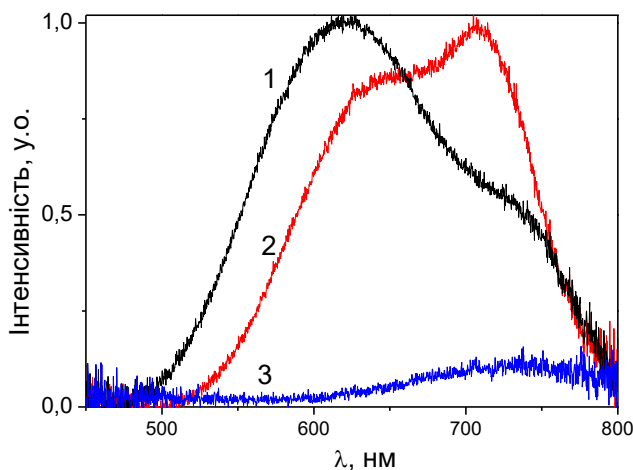


Рисунок 1.57 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ (1,2) та $\text{K}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ (3) одержані при $\lambda_{36} = 380$ нм (1) і 340 нм (2,3) та $T = 77$ К.

Спектри збудження ФЛ наведено на рис. 1.58. Як видно із рисунка, на спектральній ділянці 260 – 450 нм можна виділити три смуги з максимумами при 320 нм, 375 нм та 410 нм відповідно. Якщо порівнювати з величиною ширини забороненої зони (для зразка $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ величина $E_g = 2,72$ еВ), то можна говорити, що всі смуги збудження ФЛ (450 нм відповідає 2,76 еВ) попадають в область зона-зонного поглинання. Для найбільш короткохвильової реєстрації ($\lambda = 570$ нм) бачимо, що смуга на 320 нм домінує. В той час як для найбільш довгохвильової ФЛ ($\lambda_{\text{люм}} = 660$ нм) смуги в спектрах збудження на 320 нм та 375 нм мають подібну інтенсивність. При збільшенні концентрацій ванадію та вісмуту інтенсивність смуги збудження на 320 нм суттєво зменшується, що може

свідчити про належність короткохвильової люмінесценції (з максимумом на 620 нм) до центрів на основі MoO_4^{2-} а не на основі іонів Vi^{3+} . Смуга в спектрах збудження на 375 нм може бути пов'язана з дефектними молібдатними групами, а смуга на 410 нм – із ванадатними аніонами.

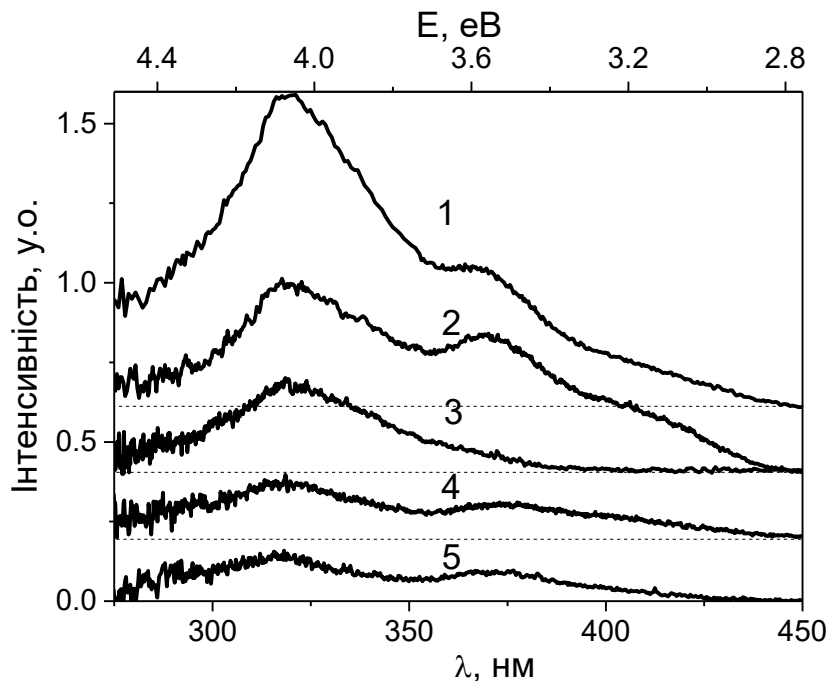


Рисунок 1.58 – Спектри збудження ФЛ зразків $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ (1-3) та $\text{K}_{0,25}\text{Vi}_{0,75}\text{Mo}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_4$ (4, 5) одержані для реєстрації ФЛ на $\lambda_{\text{люм}} = 570$ нм (3), 600 (1,4) і 660 нм (2,5) при $T = 77$ К. Спектри рознесено по вертикалі, тонкі штрихові лінії показують рівень нульового сигналу для спектрів 1-4.

Таким чином, збільшення вмісту молібдену в серії твердих розчинів $\text{K}_{0,5x}\text{Vi}_{1-0,5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ призводить до збільшення інтенсивності власної фотолюмінесценції, яка пов'язана з молекулярними аніонами MoO_4^{2-} . Відсутність власної ФЛ в зразках при кімнатній температурі лише вказує на наявність каналів безвипромінювальної релаксації енергії збудження в нелегованих зразках. Однак, енергія світла, яке поглинається молекулярними аніонами MoO_4^{2-} та VO_4^{3-} , може передаватись до люмінесцентно-активних домішок в таких матрицях, тому багато молібдатів з іонами рідкоземельних елементів досліджуються як ефективні

люмінофори. Крім того, поглинута енергія може спричинювати фотокаталітичну дію і дає можливість розробляти на основі таких твердих розчинів фотокаталізатори.

Зразки серії з калієм, які леговані іонами Eu^{3+} виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію навіть за кімнатної температури. Ця люмінесценція являє собою набір вузьких смуг, що пов'язані із f-f переходами всередині цього рідкісноземельного іона. Спектри ФЛ одержані при збудженні на 473 нм при кімнатній температурі для зразків $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, легованих іонами Eu^{3+} , з концентраціями в межах 0,01 – 0,15 наведено на рис. 1.59.

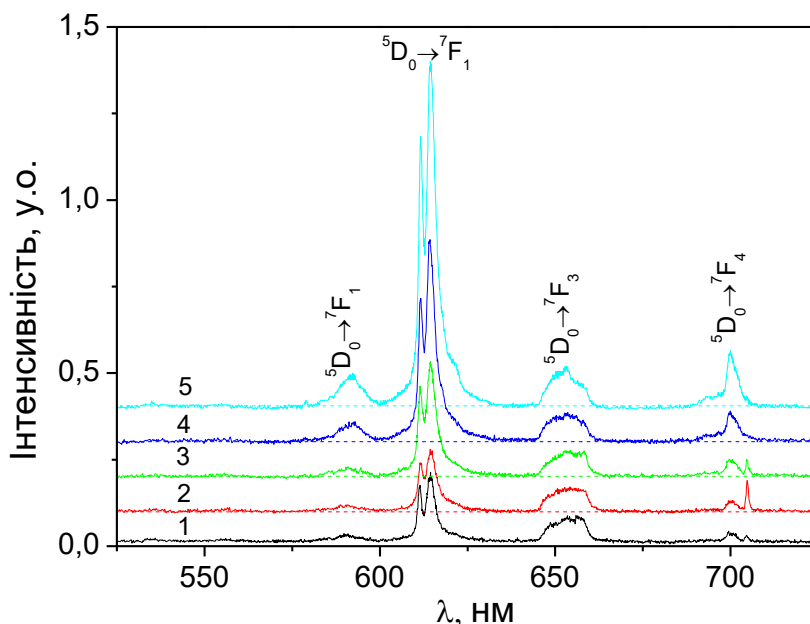


Рисунок 1.59 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, легованих іонами Eu^{3+} , $C_{\text{Eu}} = 0,01$ (1), 0,02 (2), 0,05 (3), 0,10 (4) та 0,15 (5) одержані при збудженні $\lambda_{36} = 473$ нм при $T = 300$ К.

Найбільш інтенсивні смуги відповідають переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, який є надчутливим. Відомо, що інтенсивність випромінювання, пов'язаного із цим переходом суттєво зростає зі зниженням симетрії оточення іонів Eu^{3+} . Зважаючи на те, що інтенсивність переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ набагато вища за інтенсивність смуг ФЛ переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, можна зробити висновок, що європій в структурі має низькосиметричне кисневе оточення. Більше того,

на 579,0 нм можна виділити смугу слабкої інтенсивності, яка відповідає переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Це свідчить про те, що для позиції Eu^{3+} відсутня така операція симетрії як інверсія. В порівнянні із випадком сполуки $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MoO}_4:\text{Eu}$, люмінесцентні властивості якої було розглянуто вище в цьому розділі, можна стверджувати, що симетрія оточення Eu^{3+} в молібдаті калію-бісмуту змінюється слабо, при заміщені в системі 10% молібдену на ванадій. При цьому для сполуки $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{MoO}_4:\text{Eu}$ концентраційне гасіння мало місце при концентраціях європію(III) близько 5 мол. %. В таблиці 1.7 наведено значення інтегральної інтенсивності для різних концентрацій європію в системі $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$. Значення одержанні шляхом обчислення площі під спектром люмінесценції в діапазоні 500 – 725 нм (I_{total}), 580-601 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) та 601-635 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Таблиця 1.7 – Інтегральна інтенсивність люмінесценції $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4:x\text{Eu}$

x	I_{total} , у.о.	$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, у.о.	$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$, у.о.	R
0,01	27,4	1,9	12,4	6,5
0,02	29,0	2,2	11,9	5,4
0,05	40,4	2,7	21,2	7,9
0,10	58,7	4,8	34,6	7,2
0,15	100,0	8,6	61,8	7,2

Як видно із таблиці 1.7, в системі $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4:x\text{Eu}$ не спостерігається концентраційне гасіння при $x = 0,01 - 0,15$. Тобто додавання ванадію в молібдат калію-бісмуту позитивно впливає на люмінесцентні характеристики європію в цій матриці. Ймовірно, така особливість легування ванадієм пов'язана зі структурними перетвореннями в молібдаті. Розглянемо детальніше особливості кристалічної будови молібдату калію-бісмуту.

Відповідно до кристалографічних даних, в молібдаті $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ існує 10 нееквівалентних кристалічних позицій для молібдену/калію та 36 позицій для киснів. Катіони вісмуту та калію займають одні і ті ж 10 нееквівалентних позицій катіонів в структурі, причому два типи позицій зайняті виключно Vi^{3+} , а один тип – лише K^+ . Заселеність решти семи позицій K/Vi нерівномірно змінюється в межах від 0,104 до 0,833 (для вісмуту) та від 0,167 до 0,896 (для калію). Молібдатні групи MoO_4^{2-} є спотвореними тетраедрами, в яких відстань Mo-O змінюється в межах від 1,60 Å до 1,88 Å. Іони вісмуту та калію в найближчому оточенні мають вісім киснів, які не утворюють правильного многогранника. Середня відстань Vi-O зростає від 2,48 Å до 2,80 Å при збільшенні величини заселеності позиції іоном калію.

Згідно даних рентгенографії, загальна симетрія сполуки зростає при збільшенні вмісту ванадію, однак при малих концентраціях цієї домішки структура все ж залишається моноклінною. Зважаючи на те, що в кристалічній структурі має місце статистичне заселення катіонних позицій іонами калію та бісмуту, надалі будемо говорити про займання катіонної позиції європієм(III) без уточнення місце якого елемента займає цей РЗЕ іон.

Відсутність (або зменшення) концентраційного гасіння люмінесценції іонів Eu^{3+} в системі $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4:\text{xEu}$ можна пояснити в наступний спосіб. В сполуці $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ іони європію(III) завжди оточені киснями, які належать до молібдатних груп. В процесі утворення кристаліту відсутні чинники, які роблять ту чи іншу позицію в структурі «більш привабливою» для іона Eu^{3+} . Тобто існує ймовірність того, що два РЗЕ іони займуть найближчі катіонні позиції, що є передумовою для концентраційного гасіння фотолюмінесценції. Більше того, найближча відстань між катіонами становить всього 4,16 Å, що є меншим за 5 Å – критерій ефективної передачі енергії між люмінесцентними іонами згідно робіт [25, 26]. При додаванні ванадію, частина молібдатних груп

«перетворюються» на ванадатні. З погляду на зарядовий стан молекулярної групи VO_4^{3-} , європію вигідніше зайняти місце поблизу ванадатної групи ніж біля молібдатної. Це в свою чергу призводить до зміни симетрії кисневого оточення, адже в ванадатній групі кисні розташовані дещо іншим чином ніж в молібдатній. Гарним критерієм симетрії оточення РЗЕ іона є так званий ступінь асиметричності (або асиметрії), який обчислюється з експериментальних спектрів люмінесценції Eu^{3+} за співвідношенням $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ [27-30]. Як бачимо з таблиці, значення R є досить великими. Відомо, що чим більше значення R тим нижчою є симетрія оточення іона європію(III) в структурі. Одержані значення R відповідають випадку локальної симетрії C_1 . Причому кисневе оточення має утворювати навколо іона дуже спотворений поліедр задля одержаних значень ступеня асиметрії. Це пов'язано із особливістю використаних для розрахунку електронних переходів в іонах Eu^{3+} . Відомо, що $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ є вимушеним електродипольним переходом, інтенсивність якого дуже сильно залежить від симетрії оточення іона. В той же час електронний перехід $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ є магнітодипольним і його інтенсивність слабо залежить від симетрії оточення. Зважаючи на те, що ванадію в системі лише 10 % по відношенню до молібдену, частина іонів Eu^{3+} залишатиметься в оточенні молібдатних груп. За рахунок цього немає однозначної відповідності між R та концентрацією європію(III) в таблиці 1.7. Цікаво, що для 10 мол. % Eu^{3+} в молібдаті $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ значення R становить 6,7. В той же час для досліджуваних твердих розчинів $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ з таким же вмістом європію $R = 7,2$. Це свідчить про суттєве пониження симетрії оточення Eu^{3+} в структурі молібдату калію-бісмуту при легуванні останнього ванадієм.

Відповідно до результатів попередніх досліджень, легований іонами Eu^{3+} молібдат калію-бісмуту не є перспективним як червоний люмінофор світлодіодів для застосування в спорудах закритого ґрунту, оскільки спектр випромінювання погано корелює зі спектрами поглинання

хлорофілів. В той же час випадок легування $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ празеодимом є більш цікавим для зазначеного напрямку застосувань. Це пов'язано в першу чергу із наявністю інтенсивного переходу ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, який лежить поблизу 648 нм та є надчутливим. Як уже зазначалось вище, інтегральна інтенсивність переходу ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ в іонах Pr^{3+} , які знаходяться в матриці $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ хоча і не зменшується при збільшенні концентрації цього РЗЕ іона до 10 мол. %, але суттєво поступається інтенсивностям переходів ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ та ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ при концентраціях до 1 мол. %. На наш погляд, додавання ванадію в систему $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2:\text{xPr}$ дозволить збільшити інтенсивність люмінесценції, пов'язаної з переходом ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ за рахунок ефектів, описаних вище для іонів Eu^{3+} .

Спектри збудження ФЛ легованих європієм зразків $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$ для випадку реєстрації в найбільш інтенсивній смузі переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ наведено на рис. 1.60.

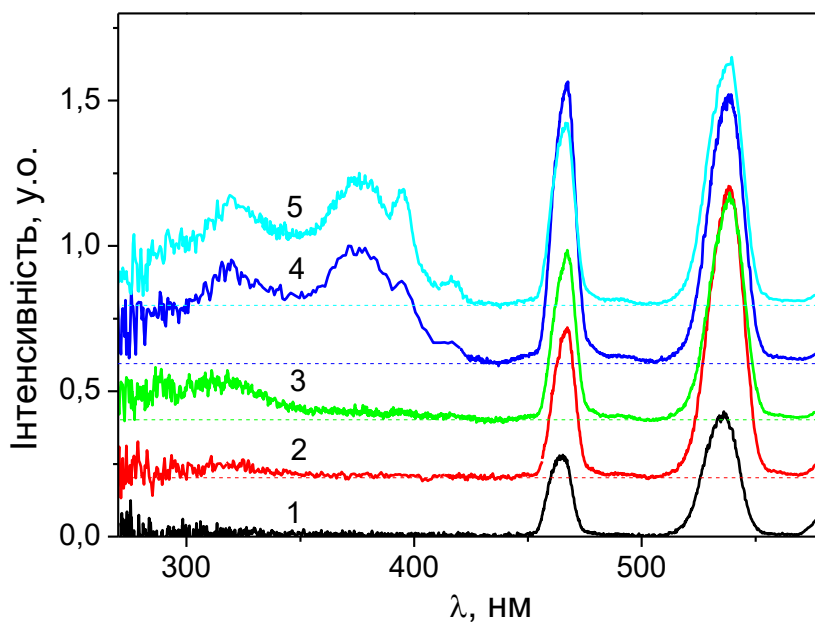


Рисунок 1.60 – Спектри збудження фотолюмінесценції зразків $\text{K}_{0,45}\text{Vi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, легованих іонами Eu^{3+} , $C_{\text{Eu}} = 0,01$ (1), $0,02$ (2), $0,05$ (3), $0,10$ (4) та $0,15$ (5) одержані при реєстрації на $\lambda_{\text{люом}} = 614,4$ нм при $T = 300$ К.

При найнижчій концентрації європію в спектрі збудження спостерігаються лише смуги переходів з поглинанням на 465 нм та 535 нм, які пов'язані із переходами ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ та ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, відповідно. При збільшенні концентрації європію, спочатку з'являється смуга в спектрах збудження на 320 нм, а при концентраціях вище 0,10 смуга на 375 нм та вузька смуга на 396 нм. Очевидно що смуги на 320 нм та 375 нм пов'язані зі збудженням фотолюмінесценції через матрицю $K_{0,45}Bi_{0,55}Mo_{0,9}V_{0,1}O_4$. Смуга на 396 нм відповідає переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ в іонах Eu^{3+} .

Узагальнюючи дані, щодо ФЛ властивостей легованих європієм зразків можна стверджувати, що інтенсивність ФЛ зростає зі зростанням концентрації рідкісноземельного іона, а концентраційне гасіння ФЛ не спостерігається в межах концентрацій 0,01 - 0,15. Сполука $K_{0,45}Bi_{0,55}Mo_{0,9}V_{0,1}O_4$, легована європієм може бути використана як червоний люмінофор з гарною чистотою кольору, оскільки в спектрах ФЛ домінують смуги переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Легування ванадієм, може покращити характеристики випромінювання $KBi(MoO_4)_2 \cdot xPr$ з погляду застосування в світлодіодах для агробіологічних потреб.

Наявність трьох нееквівалентних катіонних позицій, які займає бісмут і, відповідно, може займате європій в $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ є цікавим з погляду наукових досліджень. В той же час, співлегування двома типами РЗЕ з метою покращення люмінесцентних властивостей цього фосфату призводить до складнощів при моделюванні центрів люмінесценції. З метою з'ясування катіонного заміщення в системі проведено дослідження подвійного фосфату калію-гадолінію, $K_3Gd(PO_4)_2$, легованого іонами Eu^{3+} . Вибір сполуки зумовлено тим, що Gd^{3+} як і Bi^{3+} може бути сенсibilізатором випромінювання іонів європію за рахунок особливостей енергетичної схеми рівнів іонів Gd^{3+} . Крім того, дослідження проведено для зразків синтезованих трьома різними методами, з метою виявити найбільш ефективний з погляду люмінесцентних властивостей одержаних сполук.

На рис. 1.61 наведено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) для зразків $K_3Gd_{0,99}Eu_{0,01}(PO_4)_2$, одержані при кімнатній температурі з використанням лазерного випромінювання для збудження ФЛ. Довжини хвиль випромінювання цих лазерів лежать в області електронних переходів з поглинанням світла в іонах Eu^{3+} : ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda = 405$ нм), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (473 нм) та ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (532 нм). Як бачимо, інтенсивність ФЛ суттєво залежить від методу синтезу. Найбільш ефективним, з погляду інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} , виявився розплавний метод. В той же час люмінесценція іонів домішки практично не спостерігається для зразків, синтезованих методом співосадження.

Широка смуга з максимумом при 550 нм має малу інтенсивність, ймовірно пов'язана із так званою, власною фотолюмінесценцією (тобто пов'язаною з центрами люмінесценції, які проявляються в нелегованому $K_3Gd(PO_4)_2$). Вузькі лінії випромінювання в оранжево-червоній спектральній області (580 – 720 нм) пов'язані з випромінювальними ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) переходами в іонах Eu^{3+} (див. рис. 1.62).

Аналіз спектральних особливостей проведемо для зразка, синтезованого розплавним методом та випадку збудження на 473 нм (рис. 1.62). Зазначимо, що у зв'язку з відносно невеликою, в порівнянні з деякими іншими іонами РЗЕ, кількістю ліній випромінювання Eu^{3+} в видимій спектральній області, ці іони активно досліджувались як люмінесцентні зонди кристалографічних позицій [31]. Незважаючи на те, що f оболонка Eu^{3+} є внутрішньою та екранована зовнішніми електронами, симетрія оточення іона суттєво впливає на штарківське розщеплення рівнів. Чим вища симетрія – тим менше компонент спостерігається. Наприклад, для випадку низької симетрії оточення, кількість ліній переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ може бути максимальною, $2J+1$, тобто рівною 5 для одного типу центрів люмінесценції Eu^{3+} .

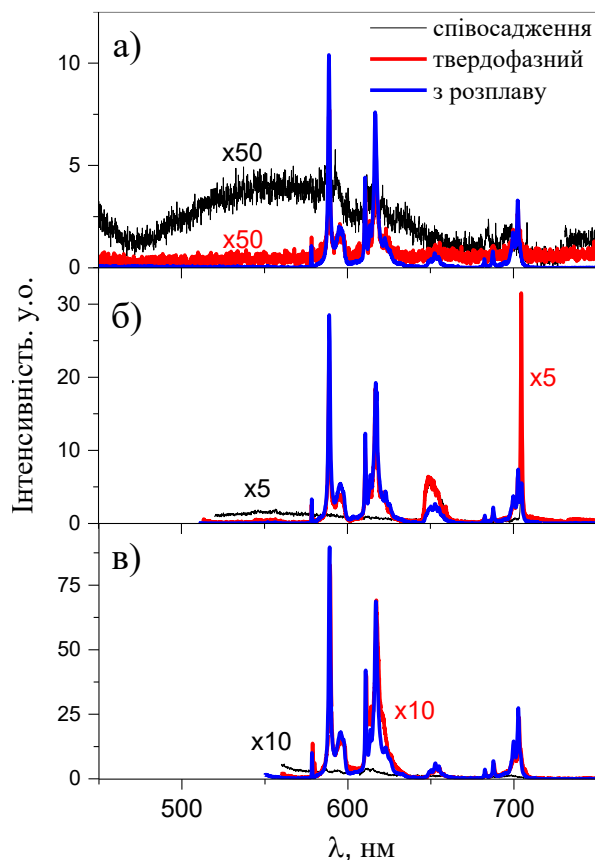


Рисунок 1.61 – Спектри фотолюмінесценції зразків $K_3Gd_{0,99}Eu_{0,01}(PO_4)_2$, синтезованих трьома методами; $\lambda_{36} = 405$ (а), 473 (б) та 532 нм (в), $T = 300$ К.

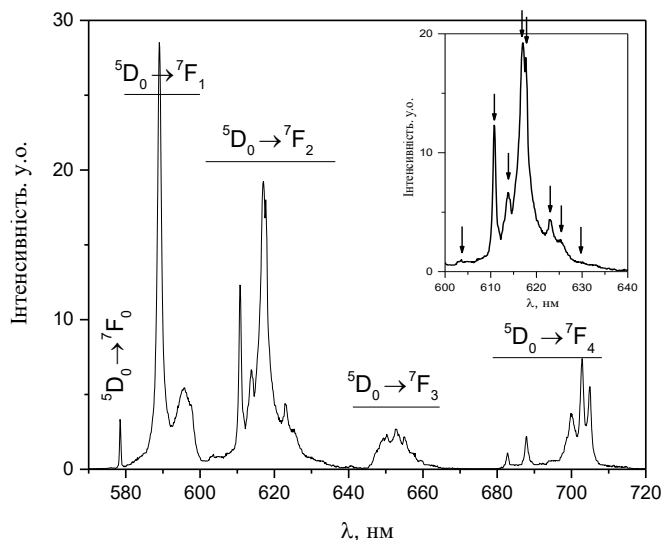


Рисунок 1.62 – Спектр ФЛ зразка $K_3Gd_{0,99}Eu_{0,01}(PO_4)_2$, одержаного з розплаву з позначеними переходами в іонах Eu^{3+} , $\lambda_{36} = 473$ нм, $T = 300$ К. Вставка: збільшена область переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, положення ліній вказано стрілками.

Як видно із вставки на рис. 1.62, переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ відповідає як мінімум 8 компонент. Таким чином перевищується кількість можливих штарківських компонент для одного типу центрів або, іншими словами, Європій в матриці $K_3Gd(PO_4)_2$ займає як мінімум дві різні позиції. Аналіз спектрів ФЛ показав, що в випадку зразка, синтезованого твердофазним методом, існує дві лінії переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, в той час як для зразка одержаного з розплаву спостерігаємо один компонент. Наявність ліній переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ свідчить, що для оточення Європію в певній позиції відсутня така операція точкової симетрії як інверсія. Тобто в зразку одержаному твердофазно як мінімум дві позиції Eu^{3+} не мають симетрії інверсії, а для розплавного – як мінімум одна. Згідно кристалографічних даних [32] в матриці всього одна позиція Gd з симетрією C_s та 7 атомами кисню в найближчому оточенні. Логічно припустити, що подібність іонних радіусів та однаковий зарядовий стан Eu^{3+} та Gd^{3+} призведе до того, що один тип люмінесцентних центрів буде пов'язаний з Європієм на регулярній позиції гадолінію в сполучі. Щодо іншого типу центрів, то він може бути пов'язаний з іонами Європію на позиціях калію (три позиції з симетрією C_s , в оточенні двох атомів калію по 9 киснів, а в одного – 10) або в позиції гадолінію поблизу поверхні кристаліта (ймовірно, симетрія таких позицій повинна зменшитись до C_1).

Важливо, що всі f-f переходи в іонах Eu^{3+} є забороненими і їх інтенсивність також визначається симетрією оточення. Причому, симетрія оточення дуже сильно впливає на інтенсивність ліній магнітодипольного переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, який називають надчутливим. В той же час інтенсивність електродипольного переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ залежить від симетрії оточення значно слабше. Як уже зазначалось вище, відношення інтенсивностей зазначених переходів, $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, називають ступенем асиметрії позиції та також використовують для характеристики позицій, які займають іони Eu^{3+} . Інтенсивності цих переходів для зразків

синтезованих твердофазним методом та з розплаву було обчислено шляхом інтегрування площі під спектрами в межах 580 – 600 нм (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) та 600 – 640 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Одержані значення інтенсивностей та розраховане значення R наведено в таблиці 1.8. Цей аналіз не можна провести для зразків синтезованих співосадженням, оскільки ФЛ європію там має дуже низьку інтенсивність, що призведе до суттєвих похибок в розрахунках. Як бачимо, величини R є досить близькими як для обох методів синтезу, що аналізуються. Подібні значення характерні, зокрема, для Eu^{3+} на позиції Ca^{2+} з симетрією C_3 в апатитах [31]. Для Eu^{3+} на позиції Ca^{2+} з симетрією C_s в тих же апатитах ступінь асиметрії є суттєво вищою (близько 10). Можна припустити, що великі значення R для позиції з симетрією C_s пов'язані з процесами компенсації заряду, які необхідні при заміщенні кальцію європієм в структурі апатиту $Ca_5(PO_4)_3F$.

Таблиця 1.8 – Інтегральні інтенсивності та ступінь асиметрії зразків $K_3Gd_{0,99}Eu_{0,01}(PO_4)_2$

Метод синтезу	λ_{36} , нм	$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, у.о.	$I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$, у.о.	R
Твердофазний	405	0,6	1,0	1,7
	473	13,2	20,7	1,6
	532	25,8	51,3	2,0
З розплаву	405	30,9	41,6	1,3
	473	86,6	119,4	1,4
	532	273,0	382,0	1,4

Наявність двох позицій для європію впливає і з вигляду спектрів збудження фотолюмінесценції (рис. 1.63). Цікаво, що вигляд спектрів збудження для реєстрації на 590 та 617,5 нм досить подібний, а у випадку реєстрації на 610,7 нм додатково виникає широка смуга з максимумом при 335 нм (рис. 1.63а). Походження цієї смуги потребує подальших

досліджень, ймовірно вона пов'язана із дефектами (напр. кисневі вакансії). Широка смуга в області 250 – 300 нм відповідає за положенням так званому переносу заряду $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$. Вузькі лінії в спектрах збудження пов'язані з переходами із поглинанням світла в іонах Gd^{3+} та Eu^{3+} (найінтенсивніші із яких позначено на рис. 1.63).

Аналіз спектрів ФЛ при збудженні на 345 та 393 нм вказує на те, що один із центрів люмінесценції на основі Європію повинен перебувати в дуже спотвореному кисневому оточенні, адже для нього інтенсивність ліній надчутливого переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ майже на порядок вище ніж для переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (див. рис. 1.64, крива 2). Інший тип центрів, який краще проявляється для «прямого» збудження Eu^{3+} пов'язаний із цими іонами в більш симетричному оточенні (рис. 1.64, крива 1).

Залежність інтенсивності ФЛ від концентрації Європію в зразках одержаних твердофазним методом наведено на рис. 1.65. Значення інтенсивностей було одержано шляхом інтегрування площі під відповідним спектром в межах від 525 до 800 нм. Як видно із рис. 1.65, в межах досліджуваних концентрацій гасіння не спостерігається. Зважаючи на подібність іонних радіусів Eu^{3+} та Gd^{3+} можна очікувати, що концентраційний ряд можна продовжити аж до повного заміщення гадолінію Європієм в цій кристалічній структурі.

На основі спектрів фотолюмінесценції та її збудження для зразків $\text{K}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$ одержаних різними методами можна стверджувати, що іони гадолінію в цьому фосфаті є синсбілізаторами люмінесценції іонів Eu^{3+} . Наявність широкої смуги при 345 нм в спектрах збудження люмінесценції та домінуюча роль переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в спектрі ФЛ є важливими для розробки червоного люмінофору з гарною чистотою кольору. Щодо легування сполук серії $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ гадолінієм, то ця процедура дійсно може призвести до підсилення інтенсивності ФЛ, оскільки передача енергії від Gd^{3+} до Eu^{3+} має місце в фосфаті K_3Gd_1 .

$x\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$. Дослідження зразків $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ співлегованих європієм(III) та гадолінієм(III) буде одним із напрямків наступних досліджень.

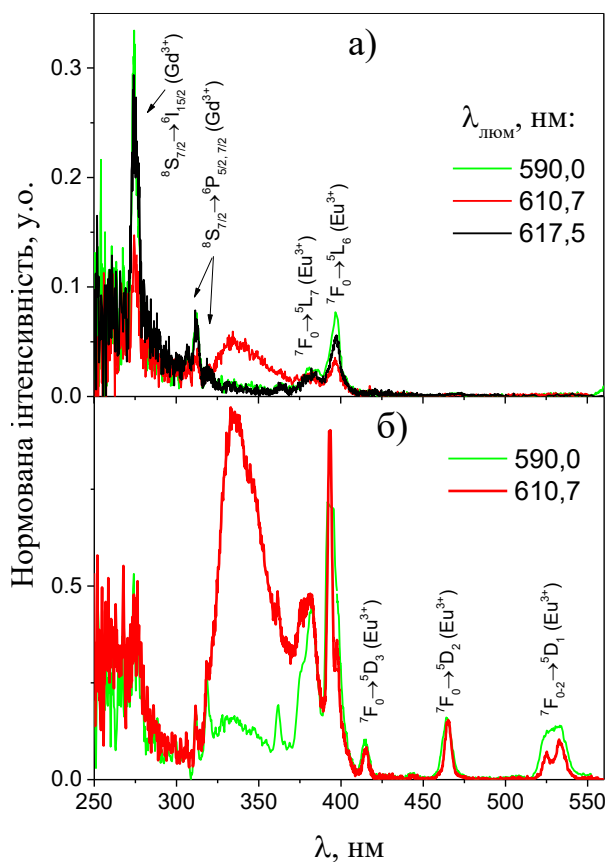


Рисунок 1.63 – Спектри збудження ФЛ зразків $\text{K}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$ одержаних твердофазним методом, $x = 0,01$ (а) та $0,1$ (б); $T = 300$ К.

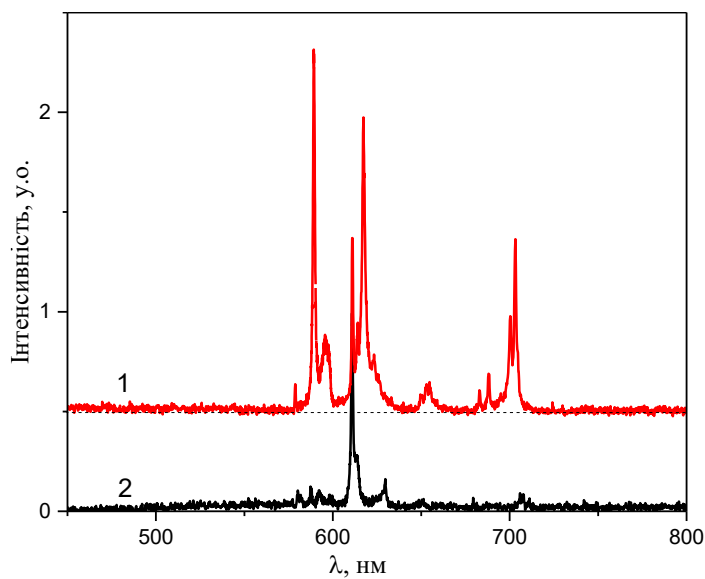


Рисунок 1.64 – Спектри ФЛ зразків $\text{K}_3\text{Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{PO}_4)_2$ одержаних твердофазним методом, $\lambda_{36} = 393$ (1) та 345 нм (2); $T = 300$ К.

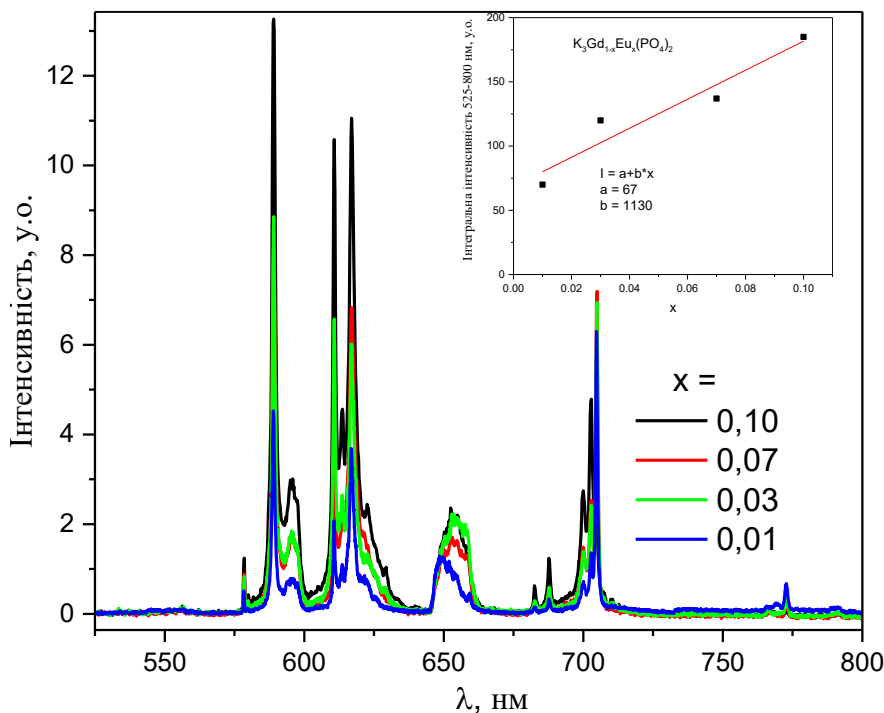


Рисунок 1.65 – Спектри ФЛ зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$ одержані при $\lambda_{36} = 473$ нм, $T = 300$ К. Вставка: залежність інтегральної інтенсивності від концентрації європію.

Дослідження для сполуки $CaMoO_4:Eu,Mn$ було проведено з метою виявити область та наявність випромінювання марганцю в шеелітоподібних молібдатах. Співлегуння європієм та марганцем в цьому молібдаті не було досліджено аж до цього року і вперше про люмінесцентні властивості $CaMoO_4:Eu,Mn$ повідомляється в роботі [35]. В зазначеній роботі було використано золь-гельний метод синтезу та показано, що при легуванні молібдату кальцію марганцем та європієм у кількостях 0,1 – 0,5 % та 2 – 5 %, відповідно, спостерігається посилення інтенсивності випромінювання РЗЕ іона з іншого боку, марганець може виявляти люмінесценцію в видимій області спектра, а положення смуг та їх ширина визначається кристалічною силою матриці. В зазначеній роботі, про випромінювання марганцю не йшлося, тобто ймовірно при золь-гельному синтезі в сполуках $CaMoO_4:Eu,Mn$ марганець не виявляє

люмінесценції. На рис. 1.66 наведено спектри фотолюмінесценції для зразків $\text{CaMoO}_4:\text{Eu},\text{Mn}$, синтезованих нами твердофазним методом

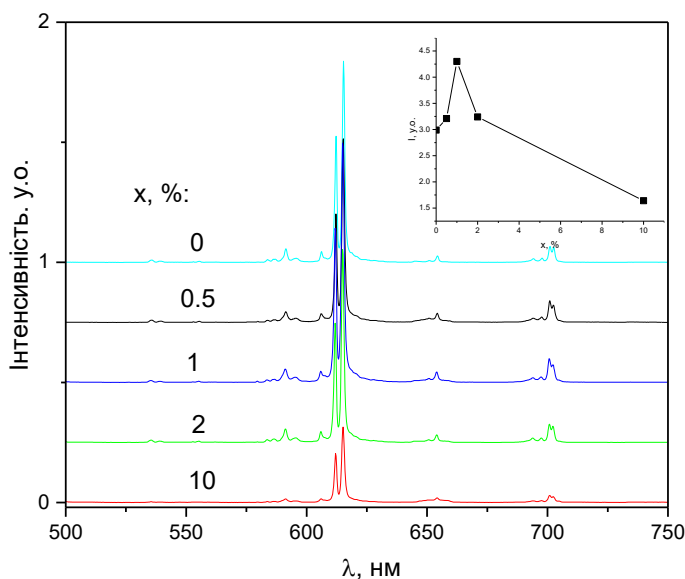


Рисунок 1.66 – Спектри фотолюмінесценції зразків CaMoO_4 , співлегованих 0,1 мол. % Eu^{3+} та x мол. % Mn; $\lambda_{\text{зб}} = 473$ нм, $T = 300$ К. Вставка: залежність інтегральної інтенсивності від концентрації Mn.

. Як бачимо в спектрах випромінювання зразків $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}, \text{Mn}$ за умови збудження на 473 нм при кімнатній температурі спостерігаються виключно лінії випромінювання іонів європію(III). Відмінність між нашими результатами та даними з роботи [35] полягає в тому, що у нашому випадку відсутня люмінесценція матриці. Це пов'язано із використанням тут збудженням, яке попадає з погляду енергії збуджуючого випромінювання в область забороненої зони молібдата. Тобто, відбувається безпосереднє поглинання іонами європію за рахунок f-f переходів. Як показано на вставці на рис. 1.66, при легуванні марганцем в кількості 1 мол. %. інтегральна інтенсивність свічення європію в молібдаті кальцію зростає приблизно на 40 % в порівнянні з інтенсивністю свічення зразка $\text{CaMoO}_4:0,1\%\text{Eu}$. Тобто має місце підсилення ФЛ європію при співлегуванні. Зважаючи на положення найбільш інтенсивних смуг в

спектрі, які потрапляють в область смуги поглинання хлорофілу б (585-650 нм) можна продовжити дослідження матеріалу $\text{CaMoO}_4:\text{Eu},\text{Mn}$ з метою розробки світлодіодів для застосувань в теплицях. Домінування переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ передбачає гарну чистоту кольору червоного свічення, що може бути використано в дисплеях та в світлодіодах білого світла.

Таким чином, приходимо до висновку, що люмінесцентні властивості молібдату кальцію легованого іонами європію у кількості 0,1 мол. % покращуються при додаванні 1 мол. % марганцю, зокрема інтегральна інтенсивність люмінесценції зростає на $\approx 40\%$ в порівнянні зі зразком $\text{CaMoO}_4:0,1\%\text{Eu}$.

1.9. Вплив фторування на власну та домішкову люмінесценцію оксидів

Цей параграф присвячено дослідженню зміни оптичних властивостей оксидних матеріалів при їх легуванні фтором в малих концентраціях (до 10 мол. %). Обмеження по концентраціях вибрано з метою зменшення ймовірності формування сполук оксифторидів, в яких фтор є регулярним елементом кристалічної ґратки і, відповідно, може мати зовсім інший ефект на властивості матеріалу. На сьогодні, існує дуже мало літературних даних щодо впливу заміщення в аніонній підґратці оксидів на їх структуру та оптичні властивості. Мала кількість даних щодо легування в аніонній підґратці кристалів пов'язана, в першу чергу, зі складністю контролю входження легких елементів до кристалічної структури сполук. В той же час, в наших попередніх дослідженнях було встановлено, що легування $\text{ZrO}_2:0,005\text{Eu}$ фтором у кількості 8 мол. % майже в 30 разів збільшує пікову інтенсивність свічення іонів європію в оксиді цирконію [11]. При цьому існує однозначна відповідність між інтенсивністю випромінювання іонів Eu^{3+} в $\text{ZrO}_2:\text{Eu},\text{F}$ та концентрацією фтору в межах 0 – 8 мол. %. Тобто, зміна інтенсивності свічення рідкісноземельного (РЗЕ) іона може

використовуватись для непрямого визначення вмісту фтору при співлегуванні оксидів фтором та РЗЕ.

Як уже зазначалось вище, інформація щодо центрів та процесів власної фотолюмінесценції є важливою для розуміння особливостей формування центрів домішкової люмінесценції та процесів поглинання/випромінювання енергії в різних сполуках. Стосовно оксидних матеріалів, то важливим фактором, який визначає властивості власної фотолюмінесценції є кількість кисневих вакансій в сполуці. Залежно від умов синтезу та подальшої температурної обробки кількість вакансій кисню може змінюватись. Згідно сучасних уявлень, у більшості сполуках фосфатів, які не мають люмінесцентних іонів в своєму складі (тобто іонів РЗЕ, Bi^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}) випромінювання світла відбувається за рахунок утворення так званих F-центрів (з нім. *Farbzentrum* – «центр забарвлення»). Ці F-центри утворені вакансіями кисню, які можуть захопити 0, 1 або 2 електрони, змінивши цим енергетичні властивості такого центра. В сполуках з молекулярними аніонами групами MoO_4^{2-} випромінювання світла відбувається за рахунок процесів, пов'язаних з цими аніонами, зокрема з локалізацією екситонів на молібдатних групах. При виникненні вакансії кисню в такій групі відбувається зміна просторового розташування інших атомів групи та зміни енергетичних характеристик такого центру люмінесценції. Так можна пояснити різницю в експериментальних спектрах випромінювання різних молібдатів. Наприклад, молібдат кальцію, CaMoO_4 , характеризується смугою люмінесценції з максимумом поблизу 530 нм [36], в той час як в деяких інших молібдатах смуга власної ФЛ лежать в червоній спектральній області, наприклад при 620 нм для $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ [10]. Далі в цьому розділі розглянемо вплив фторування на власну фотолюмінесценцію модельного об'єкта (ZrO_2) та молібдату $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$.

З літератури відомо, що вакансії кисню виявляють себе в спектрах власної люмінесценції нелегованого та легovanого діоксиду цирконію. Для

підтвердження цього зв'язку нами було проведено аналіз люмінесцентних властивостей досліджуваних зразків з серії $ZrO_2:xRE/yF$ (тут RE = Eu або Y). Спектри фотолюмінесценції всіх досліджуваних зразків показані на рис. 1.67. У випадку нелегованого цирконію (зразок Zr (0)) спостерігали широку складну смугу ФЛ з основним максимумом близько 450 нм. Високоенергетична частина спектра може бути описана 3 кривими Гауса з максимумами 2,9, 2,71 та 2,51 еВ, які містять близько 88% загальної інтенсивності ФЛ. Основний внесок із них (68 %) обумовлено компонентом при 2,51 еВ, тоді як на два інших (2,71 та 2,90 еВ компоненти) припадає 15 і 17% внеску відповідно. Гауссова складова при 2,06 еВ описує низькоенергетичну частину спектрів і вона має 12% від загальної інтенсивності ФЛ.

Згідно з опублікованими даними щодо люмінесценції діоксиду цирконію, зазначені високоенергетичні компоненти ФЛ (2,51; 2,71 та 2,9 еВ) можуть бути пов'язані з вакансіями кисню (різні типи F-центрів) [37-40]. Зокрема, смуги ФЛ діоксиду цирконію в діапазоні 2,8 - 3,0 еВ було запропоновано розглядати як відповідальні за F^+ центри [41-43]. Смуга при $\sim 2,4$ еВ, яку спостерігали в роботі [44], була віднесена до центру F^0 , тоді як низькоенергетична та низької інтенсивності ФЛ можуть бути спричинена неконтрольованими домішками Ti та Hf або деякими іншими локальними дефектами дуже низької концентрації [45, 46].

Легування цирконію іонами фтору призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції по всьому спектру випромінювання. Одночасно відбувається червоний зсув максимуму смуги ФЛ до 460 нм. Без сумніву, це викликано перерозподілом внесків різних компонентів ФЛ до загального спектра. Дійсно, спектр зразка Zr(F) описується лише двома високоенергетичними кривими Гауса з максимумами при 2,71 (2% від загальної інтенсивності) та 2,51 еВ (87% від загальної інтенсивності). Також має місце низькоенергетична складова, яка тягнеться в широкому спектральному діапазоні, і яка становить 11% від загальної інтенсивності.

Отже, ми можемо стверджувати, що компонент 2,9 еВ зникає, а внесок компонента 2,71 еВ зменшився, тоді як внесок смуги 2,51 зріс для зразка Zr(F) порівняно із спектром для зразка Zr(0).

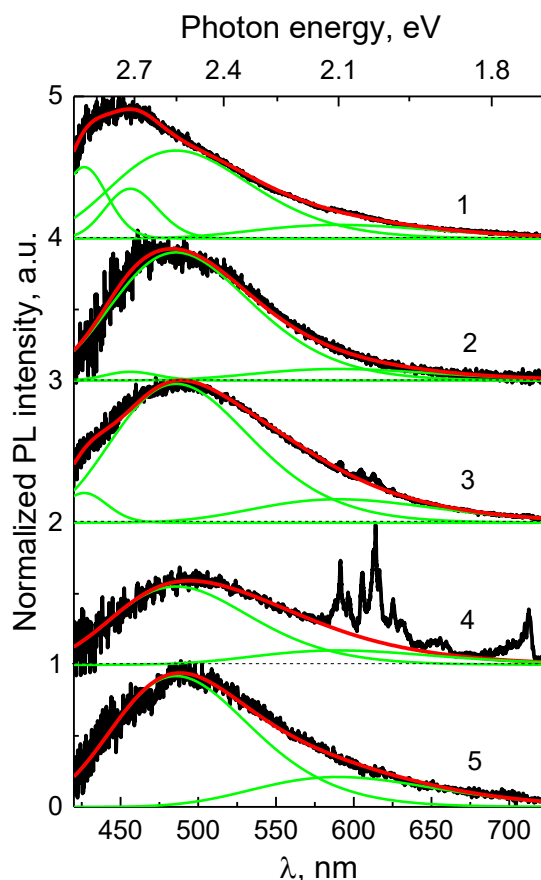


Рисунок 1.67 – Спектри ФЛ зразків Zr(0) (1), Zr(F) (2), Zr(Eu) (3), Zr(F/Eu) (4) та Zr(F/Y) (5); $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм; $T = 77$ К. Рівні нульової інтенсивності для спектрів 1 - 4 показано пунктирними лініями; криві Гауса - зеленими лініями, а суми Гаусових кривих - червоними лініями.

Загальна інтенсивність люмінесценції матриці зросла майже в 2 рази для зразків, легованих іонами Європію, якщо порівнювати з даними для нелегованого зразка (рис. 1.67, крива 3). Зростання загальної інтенсивності емісії повинно бути пов'язано із збільшенням кількості вакансій кисню через часткову заміну іонів Zr^{4+} іонами Eu^{3+} [47-49]. В той же час, ми виявили, що смуга 2,51 еВ вносить 77% інтенсивності, тоді як внесок смуг 2,71 та 2,90 еВ становить близько нуля та 6% відповідно. Зазначений

перерозподіл інтенсивності компонентів показав, що співвідношення різних типів центрів ФЛ, пов'язаних з вакансіями кисню, також змінилося внаслідок легування іонами Eu^{3+} . Деяке зростання довгохвильової частини спектрів ФЛ для зразків Zr (Eu) може бути пов'язане із дефектами, спричиненими деформаціями решітки цирконію внаслідок вищезазначеної заміни $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Незначної інтенсивності деталі в спектральному діапазоні 585 - 635 нм також спостерігались для зразків Zr(Eu), і їх слід віднести до $f-f$ випромінювальних переходів у внутрішній оболонці іонів Eu^{3+} [11, 48, 50]. Інтенсивність зазначеного випромінювання Eu^{3+} різко зростає (приблизно у 8 разів), якщо іони Eu^{3+} введено до зразків додатково легованих фтором - Zr (F/ Eu) (рис. 4.1, крива 4). Крім того, для таких зразків спостерігалось зменшення загальної інтенсивності люмінесценції матриці - до рівня, що характеризує зразки Zr(F).

Зміни характеристик люмінесценції зразків Zr(F/Y) порівняно із зразками Zr(O) є результатом спільної дії іонів F^- та тризаряджених іонів Y^{3+} , подібно до ситуації, описаної вище. Ми виявили, що випромінювання зразків Zr(F/Y) виявляє лише широку смугу з короткохвильового боку та широку смугу – з довгохвильового боку. Їх форма та інтенсивність подібні до випадку зразка Zr(F/Eu). Однак, на відміну від випадку зразків Zr (F/Eu), цей спектр не спотворюється спектром випромінювання іонів Eu^{3+} .

Отже, розклад спектрів ФЛ люмінесценції на криві Гауса та загальний вигляд спектрів дозволили припустити, що іони фтору пригнічують короткохвильове випромінювання діоксиду цирконію внаслідок зменшення кількості вакансій кисню. Переважне зменшення внеску смуг при 2,9 та 2,71 еВ може бути зумовлене перетворенням центрів F^+ в інший тип центрів, наприклад у F^0 .

Описані вище зміни в спектрах ФЛ і зроблені припущення щодо ролі дефектів узгоджуються з даними стосовно спектрів збудження люмінесценції (рис. 4.2). Відомо, що ширину забороненої зони ZrO_2

оцінювали значеннями 4,2 - 6,1 eV (295 - 203 нм) [51]. Отже, лише короткохвильова частина спектрів збудження (275 - 300 нм) може бути спричинена дозволеними зона – зонними переходами із поглинанням світла в діоксиді цирконію, тоді як основна смуга обумовленої матрицею ФЛ (2,51 eV), ефективно збуджувалась в спектральному діапазоні 350 - 450 нм, і цей діапазон збудження лежить поза межами зона-зонного переходу в ZrO_2 .

Смуга збудження PL в діапазоні 350 - 450 нм має щонайменше дві, що перекриваються, компоненти з максимумами близько 380 нм (3,26 eV) і 420 нм (2,95 eV). Інтенсивність збудження для зразка $Zr(F)$ загалом нижча, ніж для нелегованого зразка $Zr(O)$, і деякі зміни відбуваються в діапазоні 300 - 350 нм при переході від нелегованого до легovanого фтором цирконію (див. криві 1 і 2 на рис. 1.68). Ці особливості збігаються з описаними вище результатами ФЛ і означають, що легування фтором пригнічує загальну кількість вакансій кисню і спричинює певний перерозподіл центрів, пов'язаних з короткохвильовими смугами ФЛ (2,9 та 2,71 eV).

Легування іонами європію призводить до збільшення інтенсивності спектра збудження. Крім того, компонент при 420 нм зростає в порівнянні з інтенсивністю компонента 380 нм (рис. 1.68, крива 3). У той же час, саме останній компонент домінує у спектрах збудження люмінесценції матриці для зразків, легованих фтором, $Zr(F/Eu)$ та $Zr(F/Y)$ (рис. 1.68, криві 5 та 6). Якщо ФЛ реєстрували в області внутрішньої люмінесценції Eu^{3+} ($\lambda_{reg} = 613$ нм), то додаткова деталь у спектрах мала місце близько 400 нм для цього зразка (рис. 4,2, крива 4). Це є добре відомий пік, спричинений переходом із поглинанням ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ у f -оболонці іонів Eu^{3+} [11]. Спектри збудження випромінювання іонів Eu^{3+} у зразку $Zr(F / Eu)$ підтвердили це припущення, оскільки там було багато спектральних деталей (рис. 1,68, крива 7). Ці деталі відповідають добре відомим спектрам збудження люмінесценції іонів Eu^{3+} [11], і важливо зазначити, що цей спектр має

високу інтенсивність у порівнянні зі спектром зразка Zr(Eu), де фтор відсутній.

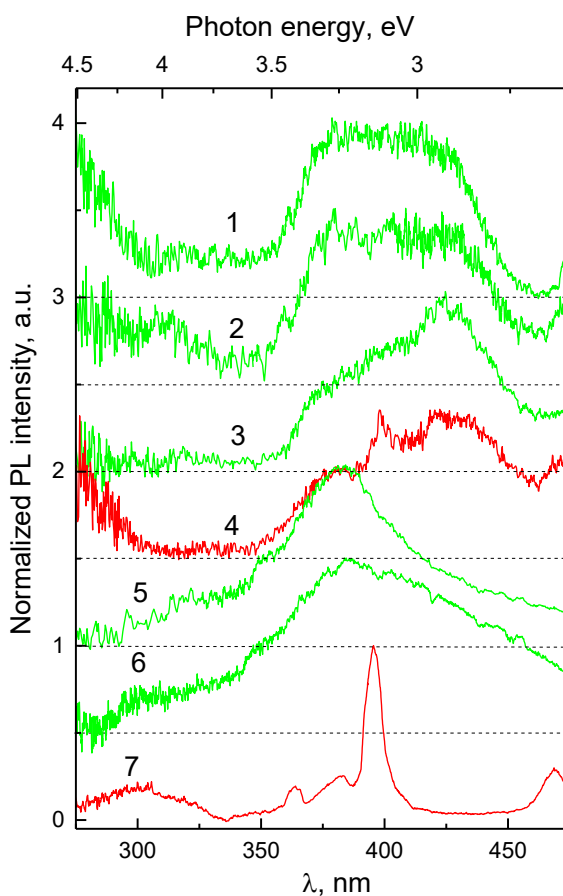


Рисунок 1.68 – Спектри збудження ФЛ зразків Zr(0) (1), Zr(F) (2), Zr(Eu) (3, 4), Zr(F/Y) (5) та Zr(F/Eu) samples (6, 7) зареєстровані при $\lambda_{\text{em}} = 500$ (1-3, 5, 6), та 613 нм (4, 7); $T = 77$ К; Рівні нульової інтенсивності для спектрів 1 - 6 показано пунктирними лініями.

Дані про випромінювання та збудження ФЛ показали, що як люмінесценція матриці, так і пов'язана з Eu^{3+} одночасно та ефективно збуджуються в одному й тому ж спектральному діапазоні від 290 до 475 нм. Таким чином, енергія кожного фотона, поглиненого матеріалом, може передаватися як центрам, пов'язаним з матрицею, так і іонам Eu^{3+} . Отже, зростання інтенсивності люмінесценції іонів Eu^{3+} може бути здійснено за рахунок зменшення інтенсивності люмінесценції матриці. Легування

фтором сприяє вирішенню проблеми, оскільки введені до діоксиду цирконію іони фтору зменшують кількість вакансій кисню.

На сьогодні, як літературних, так і наших власних експериментальних даних, а також результатів розрахункових досліджень недостатньо для встановлення чіткого зв'язку між типом дефектів і смугами ФЛ матриці діоксиду цирконію. Ось чому, ми найближчим часом плануємо провести серію додаткових експериментів, зокрема, щодо відпалу зразків в окислювальній та відновлювальній атмосфері. Дуже важливим буде також проведення розрахунків у кластерному наближенні для наночастинок діоксиду цирконію з різноманітними дефектами, включно із вакансіями кисню, іонами фтору і європію та їх комбінаціями.

Відомо, що власна фотолюмінесценція сполук молібдатів пов'язана переважно з процесами в молібдатних групах. Ця люмінесценція, як правило, зазнає сильного температурного гасіння і дуже рідко спостерігається за кімнатної температури. Тим не менш, при збудженні на 337,1 нм для чистого та легованого фтором зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ спостерігається досить помітний люмінесцентний сигнал навіть за кімнатної температури (рис. 1.69). у Випадку чистого молібдату спостерігається широка смуга з максимумом при 660 нм, в той час як при легуванні фтором відбувається зміщення максимуму в короткохвильову область до 590 нм. Це зміщення відбувається за рахунок перерозподілу інтенсивності компонент фотолюмінесценції. Дійсно, в спектрі як нелегованого так і зразка із фтором можна виділити як мінімум дві компоненти свічення з максимумами приблизно на 590 та 660 нм. Зважаючи на те, що іони іттрію та натрію не є люмінесцентно-активними, можна припустити, що центри люмінесценції в $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:2\%\text{F}$ та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ пов'язані з молібдатними групами або неконтрольованими домішками. Якщо говорити про молібдатні групи MoO_4^{2-} , то їх люмінесценція лежить якраз в жовто-червоній спектральній ділянці для багатьох сполук молібдатів.

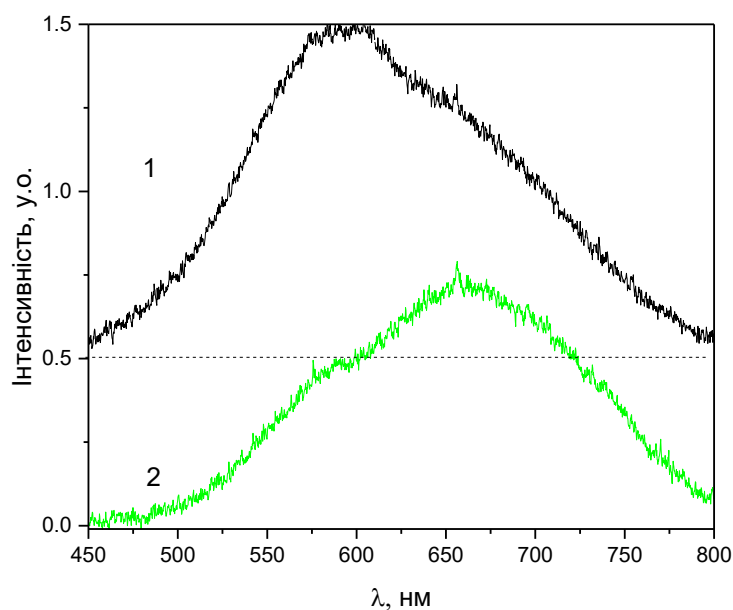


Рисунок 1.69 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:2\%\text{F}$ (1) та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (2) при збудженні на 337,1 нм та $T = 300 \text{ K}$.

Для оксидних матеріалів, як уже зазначалось вище для сполук ZrO_2 та $\text{K}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_{2x}\text{V}_{1-2x}\text{O}_4$, є характерним утворення вакансій кисню в структурі. Ці вакансії фактично змінюють характеристики молібдатних груп як центрів ФЛ, а крім того можуть бути основою утворення різних F-центрів в структурі. Як і в випадку оксиду цирконію при внесенні фтору в структуру $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ має зменшуватись ймовірність утворення таких вакансій, адже фтор, заміщуючи в структурі кисень, дає «формально» 1 надлишковий позитивний заряд в систему. Зменшення кількості вакансій кисню призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції, яка пов'язана із центрами ФЛ на основі таких вакансій і, одночасно, збільшує інтенсивність люмінесценції пов'язаної з регулярними молібдатними групами.

При кімнатній температурі при збудженні в більш короткохвильовій області спектра ніж 337,1 нм люмінесценція не спостерігалась. Однак, при температурі рідкого гелію найбільш інтенсивною була ФЛ зразків при збудженні на 280 нм. Спектри ФЛ, одержані для зразків при низькій температурі та збудженні на 280 нм досить відрізняються від наведених на

рис. 1.69. Дійсно, смуга на 660 нм при низькій температурі являє собою плече більш короткохвильової смуги на 590 нм (рис. 1.70). При цьому виникає ще одна широка смуга з максимумом на 500 нм. Саме вона може бути віднесена до центрів люмінесценції на основі регулярних молібдатних груп. На користь цього свідчить і відсутність цієї смуги в спектрах при кімнатній температурі, адже, як зазначалось раніше, для люмінесценції молібдатів характерне сильне температурне гасіння. Таким чином, смуги на 590 та 660 нм повинні бути пов'язані з дефектами структури.

Спектри збудження ФЛ для зразків при низькій температурі наведено на рис. 1.71. Різниця між спектрами збудження для зразка з фтором в порівнянні з номінально чистим молібдатом пов'язана з різним внеском смуг на 590 та 660 нм в загальний спектр ФЛ в області 600 нм. Положення і форма смуги для обох зразків є типовими для багатьох молібдатів. Тобто, всі три смуги в спектрі збудження можна пов'язати з центрами ФЛ на основі аніонних груп MoO_4^{2-} .

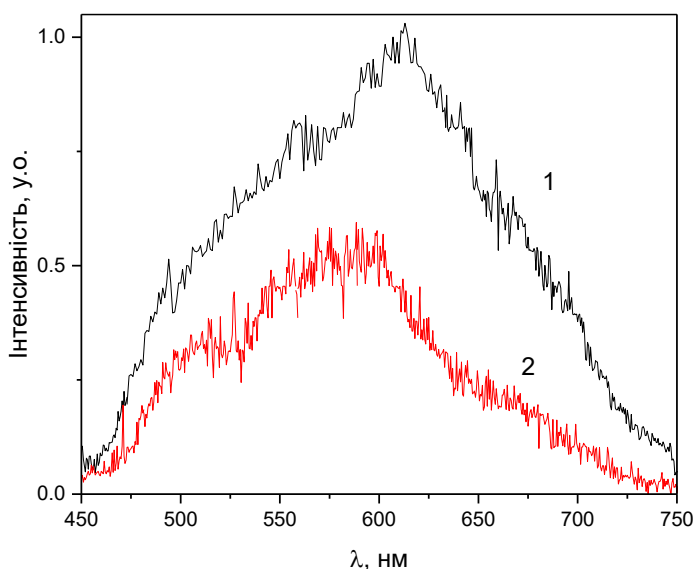


Рисунок 1.70 – Спектри фотолюмінесценції зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:2\%\text{F}$ (1) та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (2) при збудженні на 280 нм та $T = 4,2$ К.

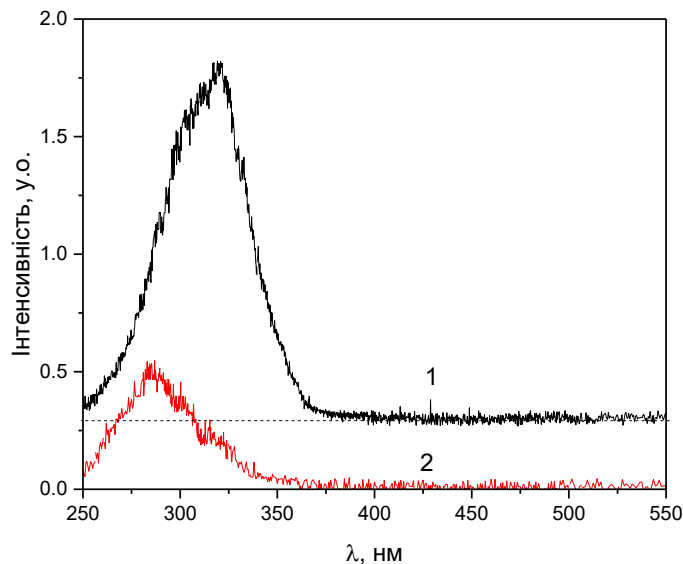


Рисунок 1.71 – Спектри збудження фотолюмінесценції зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:2\%F$ (1) та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ (2) при реєстрації на 600 нм та $T = 4,2$ К.

В цілому, фтор суттєво впливає на власну фотолюмінесценцію $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ підсилюючи інтенсивність одних центрів ФЛ та пригнічуючи інші. Якщо виходити з даних для ZrO_2 та інформації щодо впливу фтору на люмінесценцію Eu^{3+} в матриці ZrO_2 , то можна очікувати, що фторування зразків $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}$ призведе до зміни спектральних характеристик свічення празеодиму. Складність цього напрямку досліджень полягає в тому, що при внесенні фтору утворюється летка сполука фтору-молібдену, що дуже ускладнює контроль за входженням фтору до системи.

Висновки до частини 2

1. Дослідження синтезованих змішано-аніонних молібдатів загальної формули $\text{K}_{0,5x}\text{V}_{1-0,5x}\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$, як чистих так і легованих іонами європію показали, що збільшення вмісту молібдену призводить до зменшення симетрії кристалів та до збільшення ширини їх забороненої зони.
2. Легування молібдату калію-бісмуту ванадієм призводить до зменшення інтенсивності власної фотолюмінесценції матеріалу в жовто-червоній

спектральній області і, в той же час, інтенсивність переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ зростає в порівнянні з інтенсивністю переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ в іонах Eu^{3+} для цієї матриці. Такий вплив ванадію можна пояснити пониженням локальної симетрії іона Eu^{3+} , якщо поблизу нього буде один тетраедр VO_4^{3-} в порівнянні з випадком, коли цей РЗЕ іон оточений виключно тетраедрами MoO_4^{2-} .

3. В спектрах збудження фотолюмінесценції твердих розчинів $\text{K}_{0,45}\text{V}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4:\text{Eu}$ домінують лінії, які відповідають переважно поглинальним переходам в іонах європію. Широка смуга поблизу 375 нм відповідає поглинанню в матриці, однак не спостерігалась в випадку сполуки $\text{K}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{MoO}_4:\text{Eu}$. Це може свідчити про покращення передачі енергії збудження від матриці до РЗЕ іонів при легуванні молібдату ванадієм.
4. Досягнуто позитивні результати із синтезу змішано-катіонних фосфатів $\text{K}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$ трьома методами: твердофазним, розчин-розплавним та співосадженням. Люмінесцентні властивості сполук серії $\text{K}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$ вказують на передачу енергії збудження від гадолінію до європію. Зокрема, на ефективну передачу енергії вказує наявність смуги в спектрі збудження поблизу 345 нм, яка відповідає центрам пов'язаним із фосфатною матрицею.
5. Легування ванадієм та гадолінієм варто використати з метою підвищення інтенсивності фотолюмінесценції празеодиму та європію в матрицях $\text{KVi}(\text{MoO}_4)_2$ та $\text{K}_3\text{Vi}_5(\text{PO}_4)_6$, відповідно.
6. Додавання хрому(III) при кристалізації розплаву Na-Al-Mo-O призводить до формування композитів $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2:\text{Cr}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, які утворені наночастинками $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ в молібдатній матриці.
7. Показано, що співлегкування фтором та європієм сполук ZrO_2 та $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ призводить до структурних перетворень в оксиді цирконію, в той час як під час легування лише фтором, оксид ZrO_2 залишається в моноклінній модифікації. Фтор суттєво впливає на

власну фотолюмінесценцію оксидних сполук підсилюючи інтенсивність одних центрів ФЛ та пригнічуючи інші.

8. Розрахунок парціальних густин електронних станів показав, що стани $O\ p$ беруть активну участь у формуванні верхньої частини валентної зони кристалів $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $KBi(MoO_4)_2$, ZrO_2 та $NaY(MoO_4)_2$, як ідеальних так і легованих фтором; для бісмутовмісного фосфату $K_3Bi_5(PO_4)_6$, стани $Bi\ s$ знаходяться на ділянці стелі валентної зони і мають густину приблизно того ж порядку що і p - стани кисню; для ідеальних та дефектних кристалів ZrO_2 на ділянці дна зони провідності домінують d -стани Zr ; дно зони провідності для кристалів $KBi(MoO_4)_2$, формується станами $Mo\ d$ та $Bi\ p$.

Список літературних джерел до частини 2

1. Tazawa, S. (1999). Effects of various radiant sources on plant growth (Part 1). *Japan Agricultural Research Quarterly*, 33, 163-176.
2. Darko, E., Heydarizadeh, P., Schoefs, B., & Sabzalian, M. R. (2014). Photosynthesis under artificial light: the shift in primary and secondary metabolism. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 369(1640), 20130243.
3. Bantis, F., Ouzounis, T., & Radoglou, K. (2016). Artificial LED lighting enhances growth characteristics and total phenolic content of *Ocimum basilicum*, but variably affects transplant success. *Scientia Horticulturae*, 198, 277-283.
4. Речина, О. М., Куценко, Ю. М., & Вужицький, А. В. (2011). Застосування світлодіодів як перспективних джерел світла в теплицях. *Праці ТДАТУ*, 3, 143-147.
5. Zhou, D., Pang, L. X., Qu, W. G., Randall, C. A., Guo, J., Qi, Z. M., ... & Yao, X. (2013). Dielectric behavior, band gap, in situ X-ray diffraction, Raman and infrared study on $(1-x)BiVO_4-x(Li_{0.5}Bi_{0.5})MoO_4$ solid solution. *RSC Advances*, 3(15), 5009-5014.

6. You, C., Yue, L., Colón, C., Fernández-Martínez, F., Lin, L., & Gao, M. (2019). Characterization and photoluminescence properties of $\text{AgLn}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)$: Novel silver based scheelite-type compounds. *Journal of Luminescence*, *210*, 255-260.
7. Zhou, D., Pang, L. X., Wang, H., Guo, J., Yao, X., & Randall, C. A. (2011). Phase transition, Raman spectra, infrared spectra, band gap and microwave dielectric properties of low temperature firing $(\text{Na}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x})(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$ solid solution ceramics with scheelite structures. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(45), 18412-18420.
8. Dunkle, S. S., Helmich, R. J., & Suslick, K. S. (2009). BiVO_4 as a visible-light photocatalyst prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, *113*(28), 11980-11983.
9. Hizhnyi, Y. A., Nedilko, S. G., Chornii, V. P., Slobodyanik, M. S., Zatovsky, I. V., & Terebilenko, K. V. (2014). Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals BiPO_4 , $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ and $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$. *Journal of alloys and compounds*, *614*, 420-435.
10. Hizhnyi, Y., Nedilko, S. G., Chornii, V., Nikolaenko, T., Zatovsky, I. V., Terebilenko, K. V., & Boiko, R. (2013) Electronic structure and luminescence spectroscopy of $\text{M}'\text{Bi}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$), $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ molybdates. *Solid State Phenomena*, *200*, 114-122.
11. Chornii, V., Nedilko, S. G., Miroshnichenko, M., Terebilenko, K., & Slobodyanik, M. (2017). Influence of fluorination on structure and luminescence of ZrO_2 : Eu nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, *90*, 237-243.
12. Garvie, R. C. (1965). The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. *The Journal of Physical Chemistry*, *69*(4), 1238-1243.
13. Chraska, T., King, A. H., & Berndt, C. C. (2000). On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. *Materials Science and Engineering: A*, *286*(1), 169-178.

14. Pena, A., Solé, R., Gavaldà, J., Massons, J., Díaz, F., & Aguiló, M. (2006). Primary crystallization region of $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$, Cr^{3+} doping, crystal growth, and characterization. *Chemistry of Materials*, *18*(2), 442-448.
15. Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, *3*(1), 37-46.
16. Law, D. P., Blakeney, A. B., & Tkachuk, R. (1996). The Kubelka–Munk equation: some practical considerations. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, *4*(1), 189-193.
17. Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, *45*(23), 13244.
18. Blöchl, P. E., Jepsen, O., & Andersen, O. K. (1994). Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, *49*(23), 16223.
19. Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G. K., & Marks, L. D. (2020). WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids. *The Journal of Chemical Physics*, *152*(7), 074101.
20. Roessler, U. (2008). Systematics of Semiconductor Data. In *New Data and Updates for I-VII, III-V, III-VI and IV-VI Compounds* (pp. 1-51). Springer, Berlin, Heidelberg.
21. Groenink, J. A., Hakfoort, C., & Blasse, G. (1979). The luminescence of calcium molybdate. *Physica Status Solidi (a)*, *54*(1), 329-336.
22. Spassky, D. A., Vasil'Ev, A. N., Kamenskikh, I. A., Mikhailin, V. V., Savon, A. E., Hizhnyi, Y. A., ... & Lykov, P. A. (2011). Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO_4 crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *23*(36), 365501.
23. Spassky, D. A., Nagirnyi, V., Savon, A. E., Kamenskikh, I. A., Barinova, O. P., Kirsanova, S. V., ... & Belsky, A. (2015). Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator Li_2MoO_4 . *Journal of Luminescence*, *166*, 195-202.

24. Pu, Y., Huang, Y., Tsuboi, T., Cheng, H., & Seo, H. J. (2015). Intrinsic $[\text{VO}_4]^{3-}$ emission of cesium vanadate $\text{Cs}_5\text{V}_3\text{O}_{10}$. *RSC Advances*, 5(90), 73467-73473.
25. Blasse, G. (1968). Energy transfer in oxidic phosphors. *Physics Letters A*, 28(6), 444-445.
26. Blasse, G. (1986). Energy transfer between inequivalent Eu^{2+} ions. *Journal of Solid State Chemistry*, 62(2), 207-211.
27. Gao, G., & Wondraczek, L. (2014). Spectral asymmetry and deep red photoluminescence in Eu^{3+} -activated $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ glass ceramics. *Optical Materials Express*, 4(3), 476-485.
28. Jyothi, G., Kumari, L. S., & Gopchandran, K. G. (2017). Site selective substitution and its influence on photoluminescence properties of $\text{Sr}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors. *RSC Advances*, 7(45), 28438-28451.
29. Becerro, A. I., Allix, M., Laguna, M., González-Mancebo, D., Genevois, C., Caballero, A., ... & Ocaña, M. (2018). Revealing the substitution mechanism in $\text{Eu}^{3+}:\text{CaMoO}_4$ and $\text{Eu}^{3+},\text{Na}^+:\text{CaMoO}_4$ phosphors. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(47), 12830-12840.
30. Baur, F., & Jüstel, T. (2019). Eu^{3+} activated molybdates—Structure property relations. *Optical Materials: X*, 1, 100015.
31. Reinfeld, R., Zigansky, E., & Gaft, M. (2004). Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. *Molecular Physics*, 102(11-12), 1319-1330.
32. Zhao, D., & Li, F. F. (2010). $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 66(9), i64-i64.
33. Hermanowicz, K., Mączka, M., Dereń, P. J., Hanuza, J., Stręk, W., & Drulis, H. (2000). Optical properties of chromium (III) in trigonal $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ and monoclinic $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ hosts. *Journal of luminescence*, 92(1-2), 151-159.
34. Maczka, M., Hermanowicz, K., Tomaszewski, P. E., Zawadzki, M., & Hanuza, J. (2008). Vibrational and luminescence studies of $\text{M}^{\text{I}}\text{In}(\text{MoO}_4)_2$ (M^{I}

- = K, Rb) and $M^I\text{Al}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^I = \text{K}, \text{Na}$) molybdates doped with chromium(III) prepared via the Pechini method. *Optical Materials*, 31(2), 167-175.
35. Dixit, P., Chauhan, V., Kumar, P., & Pandey, P. C. (2020). Enhanced photoluminescence in $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ by Mn^{2+} co-doping. *Journal of Luminescence*, 223, 117240.
36. Mikhailik, V. B., Kraus, H., Itoh, M., Iri, D., & Uchida, M. (2005). Radiative decay of self-trapped excitons in CaMoO_4 and MgMoO_4 crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17(46), 7209.
37. Smits, K., Grigorjeva, L., Łojkowski, W., & Fidelus, J. D. (2007). Luminescence of oxygen related defects in zirconia nanocrystals. *Physica Status Solidi C*, 4(3), 770-773.
38. Cong, Y., Li, B., Yue, S., Fan, D., & Wang, X. J. (2009). Effect of oxygen vacancy on phase transition and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia synthesized by the one-pot reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13974-13978.
39. Smits, K., Grigorjeva, L., Millers, D., Sarakovskis, A., Grabis, J., & Łojkowski, W. (2011). Intrinsic defect related luminescence in ZrO_2 . *Journal of luminescence*, 131(10), 2058-2062.
40. Perevalov, T. V., & Islamov, D. R. (2017). Atomic and electronic structure of oxygen polyvacancies in ZrO_2 . *Microelectronic Engineering*, 178, 275-278.
41. Nagle, D., PaiVerneker, V. R., Petelin, A. N., & Groff, G. (1989). Optical absorption of electrolytically colored single crystals of yttria-stabilized zirconia. *Materials Research Bulletin*, 24(5), 619-623.
42. Korsunskaya, N., Papusha, V., Kolomys, O., Strelchuk, V., Kuchuk, A., Kladko, V., ... & Khomenkova, L. (2014). Nanostructured Y-doped ZrO_2 powder: peculiarities of light emission under electron beam excitation. *Physica Status Solidi (c)*, 11(9-10), 1417-1422.

43. Aleksanyan, E., Kirm, M., Feldbach, E., & Harutyunyan, V. (2016). Identification of F^+ centers in hafnia and zirconia nanopowders. *Radiation Measurements*, 90, 84-89.
44. Imparato, C., Fantauzzi, M., Passiu, C., Rea, I., Ricca, C., Aschauer, U., ... & Aronne, A. (2019). Unraveling the charge state of oxygen vacancies in ZrO_{2-x} on the basis of synergistic computational and experimental evidence. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(18), 11581-11590.
45. Influence of titanium and lutetium on the persistent luminescence of ZrO_2 / J. M. Carvalho, L. C. Rodrigues, J. Hölsä [et al.] // *Optical Materials Express*. – 2012. – Vol. 2. – P. 331-340.
46. Espinoza-González, R., Mosquera, E., Moglia, Í., Villarroel, R., & Fuenzalida, V. M. (2014). Hydrothermal growth and characterization of zirconia nanostructures on non-stoichiometric zirconium oxide. *Ceramics International*, 40(10), 15577-15584.
47. Vidya, Y. S., Anantharaju, K. S., Nagabhushana, H., Sharma, S. C., Nagaswarupa, H. P., Prashantha, S. C., & Shivakumara, C. (2015). Combustion synthesized tetragonal $ZrO_2:Eu^{3+}$ nanophosphors: structural and photoluminescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 241-251.
48. Li, L., Yang, H. K., Moon, B. K., Choi, B. C., Jeong, J. H., Jang, K. W., ... & Yi, S. S. (2011). Structure, charge transfer bands and photoluminescence of nanocrystals tetragonal and monoclinic $ZrO_2:Eu$. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(1), 350-357.
49. Borik, M. A., Volkova, T. V., Lomonova, E. E., Myzina, V. A., Ryabochkina, P. A., Tabachkova, N. Y., & Chabushkin, A. N. (2017). Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals. *Optics and Spectroscopy*, 122(4), 580-587.
50. Meetei, S. D., Singh, S. D., Singh, N. S., Sudarsan, V., Ningthoujam, R. S., Tyagi, M., ... & Vatsa, R. K. (2012). Crystal structure and photoluminescence correlations in white emitting nanocrystalline $ZrO_2:Eu^{3+}$

phosphor: Effect of doping and annealing. *Journal of luminescence*, 132(2), 537-544.

51. McComb, D. W. (1996). Bonding and electronic structure in zirconia pseudopolymorphs investigated by electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 54(10), 7094.

РОЗДІЛ 2

ОКСИДНІ КОМПОЗИЦІЇ, ПЕРСПЕКТИВНІ ДЛЯ СТВОРЕННЯ СКЛО – КЕРАМІЧНИХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ

Розробка наукових засад створення нових мікро/наноструктурованих люмінесцентних світло-конвертуючих склокерамічних оксидних композитів для застосування їх як покриттів білих світлодіодів, сонячних елементів тощо є важливою для вирішення ряду фундаментальних і прикладних задач в напрямі взаємодії світла із наноструктурованими широкозонними гібридними композитами та оптимізації їх оптичних властивостей шляхом формування складних люмінесцентно-активних центрів. Фундаментальна задача полягає у встановленні особливостей фізичних процесів збудження, переносу та дисипації енергії в центрах фотолюмінесценції в мікро/наноструктурованих оксидних склокерамічних композитів та з'ясування основних хімічних і фізичних закономірностей їх формування. Практичний аспект роботи полягає у підвищенні ефективності та модифікації характеристик освітлювальних білих світлодіодів загального призначення; підвищення ефективності перетворення енергії сонячного світла в електричну енергію за допомогою сонячних елементів шляхом застосування люмінесцентних перетворювачів (конвертерів) світла одного спектрального діапазону в інший. Одержані в цьому напрямі результати можуть створити основу для розробки і виробництва нових ефективних люмінесцентних матеріалів різноманітного, зокрема, аграрного та медичного застосування.

При розробці ефективних склокерамічних композитів важливо знайти і обґрунтувати оптимальні умови синтезу, структурні та оптичні характеристики базових оксидних сполук ванадатів, молібдатів лантану, вісмуту, легованих іонами рідкісноземельних іонів (ітербій, ербій, європій, празеодим, самарій) та основні склади стекол, які можуть бути

ефективними матрицями для композитів на основі вказаних оксидів. Зокрема, це стосується і композитів, що створюються для світловипромінюючих пристроїв (білі світлодіоди) та електрогенеруючих (сонячні батареї) пристроїв.

Сучасні світловипромінюючі або світлотрансформуючі системи, наприклад, світлодіоди білого світла, або елементи сонячних батарей, є ефективними енергозберігаючими пристроями. Тим не менш, існує ряд недоліків, зокрема щодо світлодіодів, усунення яких дозволяє підвищити енергоефективність таких пристроїв. Варто зупинитись на матеріалах, що застосовуються в комерційних білих світлодіодах. Більшість білих світлодіодів створено на основі напівпровідникового (н/п) діода покритого люмінесцентним шаром. Напівпровідниковий діод (напр. InGaN), в результаті рекомбінації електрон-діркових пар, випромінює синє або УФ світло, а з допомогою люмінесцентного покриття спектр випромінювання світлодіода змінюють до необхідних характеристик. Стосовно комерційних світлодіодів можна відмітити, що люмінесцентний шар зазвичай містить люмінофор жовтого свічення, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (Ce:YAG), який наноситься на н/п діод, у складі зв'язуючої речовини - полімеру (це, наприклад, - силікон). Поєднання синього випромінювання н/п діода та жовтого свічення люмінофору дозволяє одержати біле світло. Однак такі світлодіоди мають ряд недоліків, зокрема, вони характеризуються низьким індексом передачі кольору (color rendering index, CRI), а також зазнають зміни кольору випромінювання з часом. Перший недолік можна виправити, якщо замість жовтого люмінофора використати люмінофор (або суміш люмінофорів) зеленого та червоного свічення. Зміна ж кольору пов'язана із поганою термічною стійкістю силікону, в який розміщується полікристалічний люмінофор. Таким чином, підбір люмінесцентного покриття та його нанесення на н/п діод, наразі, є двома важливими задачами, вирішенням яких займаються численні наукові групи.

Серед матеріалів, які придатні до використання як зелені, червоні або багатоколірні люмінофори, можна виділити оксидні сполуки, у зв'язку з їх високою стійкістю до потужних світлових потоків, високих температур, дії вологи та механічних навантажень, тощо. На сьогодні, досліджуються і пропонуються до застосування в світлодіодах люмінофори на основі різноманітних фосфатів, молібдатів, ванадатів та вольфраматів, легованих іонами РЗЕ (напр. Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} та їх комбінаціями). Взагалом, підбір люмінофору є менш складною задачею із зазначених вище.

2.1. Склоутворення та кристалізація в оксидних системах

Вибір методу нанесення люмінофору на н/п діод є суттєво складнішим завданням, оскільки потрібно знайти відносно дешевий спосіб отримання люмінесцентного покриття, яке буде стійким до дії різних чинників. На сьогодні найбільш перспективний метод нанесення люмінофору на н/п діод полягає в створенні склокераміки (так званий метод «фосфор у склі», phosphor-in-glass).

Склокераміка (СК) була вперше розроблена в середні віки як «кольорове скло» або «вітражі» для декоративних цілей, особливо для використання як вітражів у соборах по всій Європі [1], хоча очевидно, що виробники таких «вітражів» одержували мікроскопічну структуру цих матеріалів, як це вперше запропонував і пояснив Стоокі [2,3]. Подальші оптичні застосування включають їх використання як нелінійних оптичних матеріалів [4], у яких наявність напівпровідникових нанокристалітів (у таких «стеклах») було виявлено за допомогою експериментів із чотирихвильового змішування. За сучасними розуміннями, СК по суті є багатокомпонентними або гібридними матеріалами з напівпровідниковими, металевими, оксидними або іншими кристалітними включеннями, рівномірно диспергованими або "вбудованими" в "переохолоджену рідину" або по суті "аморфну" тверду матрицю [1–7].

Схематично це показано на рис. 2.1, де зображено конкретний метод (а саме «внутрішній кристал» зародження та зростання», (див. нижче) створення такої СК шляхом додавання відповідного компонента до вихідного розплаву скла з наступною термічною обробкою [6–8].

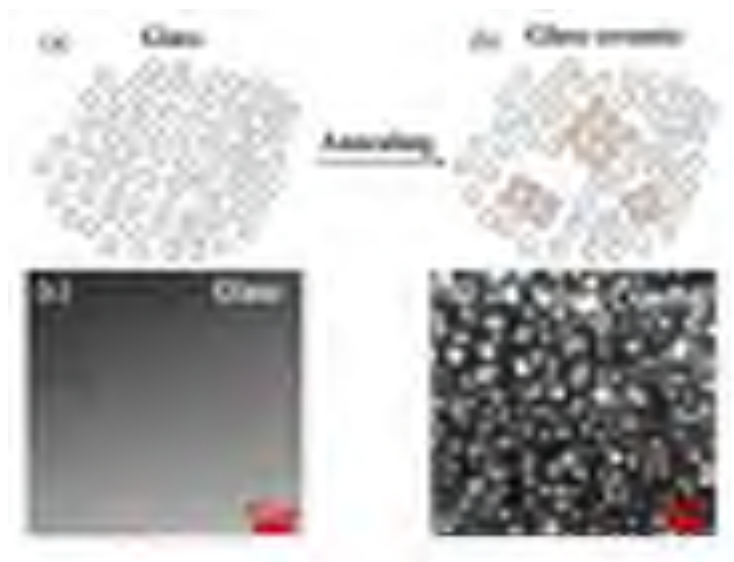


Рисунок 2.1 – Схема «внутрішнього» перетворення (а) аморфного скла при температурі трохи нижче температури його плавлення, яка показує можливе розташування атомних складових, до (б) склокераміки при термічній обробці таким методом, як «відпал» при температурі між точкою переходу скла і температурою плавлення; (с) ТЕМ зображення (с) "необробленого" скла; та (d) склокераміки із кристалітами нанометрового масштабу [8].

Кристаліти в таких СК можуть бути різного розміру: від кількох нм до кількох сотень мікрон, що досягається відповідним вибором складових скла та методами термічної обробки [7].

Склокераміку можна легко налаштувати таким чином, щоб її ключові, наприклад оптичні, властивості визначалися в першу чергу вбудованими нано/мікрокристаллами при тому, що їх макроскопічні або «об’ємні» фізичні, хімічні та механічні властивості визначалися насамперед скляною матрицею.

Зокрема, прозора склокераміка (ПСК) створюється за допомогою компонентів високої чистоти та шляхом контролю за процесами виробництва та параметрів для мінімізації небажаного поглинання та втрат внаслідок оптичного розсіювання [6–11]. Останні, зазвичай, визначаються різницею в коефіцієнтах заломлення між скляною та кристалічною фазами та морфологічними ефектами [11]. Склокераміка, що містить ізотропні кристали кубічної фази, як правило, демонструє зменшені втрати на розсіювання, оскільки кристали кубічної фази вільні від подвійного заломлення і тому мають однаковий показник заломлення у всіх кристалічних напрямках [11], що полегшує їх підбір до характеристик скляної матриці.

Втрати на розсіювання також можна мінімізувати за рахунок зменшення пор і товщини перехідних шарів між зернами, а також шляхом зменшення розмірів нанокристалів (НК) порівняно із актуальними довжинами хвиль. Це має бути менше 100 нм для ПСК середнього інфрачервоного діапазону (СІЧ) або шляхом узгодження показника заломлення вбудованого кристала до показника заломлення матриці скла [12]. В останньому випадку можна дозволяє одержати ПСК навіть при застосуванні великих кристалітів: "мікронного розміру" (МК).

Багато новітніх функціональних керамічних виробів, переважно на основі силікатів, було розроблено приблизно на початку минулого століття, - як для поліпшення механічних властивостей, таких як твердість і в'язкість, при руйнуванні цих "скло" матеріалів, так і для розробки нових оптично, електрично та магнітно-активних матеріалів на основі нано-/мікрокристалітних складових цих СК [13].

Дослідження показують, що склокераміка має суттєво кращі оптичні властивості після температурної обробки (дії відносно високої температури) в порівнянні з випадком люмінофора в полімері. Наприклад, склокераміка з Се:YAG візуально не зазнає змін під час термічної обробки при 150 °C протягом 600 годин, в той час як полімер із Се:YAG стає менш

прозорим уже після 200 годин термообробки за тих же умов [14]. Крім того скло має вищу теплопровідність в порівнянні з полімерами, що, в свою чергу, дозволяє покращити тепловідведення від світлодіода, а, відповідно, зменшити ефект температурного загасання люмінесценції та підвищити часову стабільність його свічення. Однак, створення склокераміки є складною задачею, оскільки потрібно щоби скло і люмінофор мали подібні показники заломлення (для зменшення розсіяння) і подібні коефіцієнти температурного розширення (для зменшення механічних напруг). Також, має бути якомога більш однорідний розподіл люмінофора всередині склокераміки.

Крім того, скло повинне бути прозорим в області випромінювання люмінофора, щоб уникнути втрат на перепоглинання, та мати невисоку температуру плавлення, щоб була можливість наносити склокераміку на н/п діод. Стосовно температури плавлення, то в технології виготовлення скла часто використовують три різних температури: 1) температура розм'якшення скла (склування) T_g ; 2) температура кристалізації T_c та 3) температура ліквідус $T_{пл}$. В подальшому нас буде в першу чергу цікавити при якій температурі відбувається розм'якшення скла, тобто T_g .

Сьогодні розрізняють наступні три методи створення склокераміки: 1) кристалізація скла (glass crystallization); 2) золь-гельний метод та 3) метод низькотемпературного співвідпалу (low-temperature co-sintering) [15,16].

Метод кристалізації скла полягає в утворенні мікро/нанокристалів люмінофора в склі з тим же елементним складом, що і сам люмінофор. На початковому етапі готується суміш необхідного хімічного складу та проводиться підготовка скла. Далі, шляхом контрольованої кристалізації (нагрівання до необхідної температури та витримка при ній протягом певного часу) в середовищі утворюються мікро/нанокристали формуючи таким чином склокераміку. Перевагою цього методу є те, що скло та кристали мають подібний склад, тому можна очікувати, що вимога до

схожих показників заломлення та коефіцієнтів температурного розширення буде виконана. Також кристали мають більш-менш рівномірно утворюватись в усьому об'ємі склокераміки. З іншого боку, температури кристалізації для оксидних матеріалів є досить високою (орієнтовно 500 – 1500 °C), що потребує використання тиглів із тугоплавких матеріалів, зокрема платинових, для виготовлення склокераміки. Складним завданням є також введення домішки активатора в кристалічну складову склокераміки. Очевидно значна частина іонів активатора залишиться в склі та буде центрами поглинання. Ще одним суттєвим недоліком є те, що різні компоненти скла мають різну швидкість випаровування, тому важко розрахувати хімічний склад вихідної суміші.

Золь-гельний метод приготування склокераміки, зазвичай, полягає в гідролізі та поліконденсації солей металів або метал-органічних прекурсорів в органічному середовищі. Змішування кількох розчинів (напр. ацетатів, нітратів, хлоратів) та подальша контрольована кристалізація дозволяє одержати прозору склокераміку. Перевагами цього методу є невисока собівартість, низька температура синтезу та рівномірний розподіл кристалів в склокераміці. Однак, одержана склокераміка має меншу механічну міцність в порівнянні з виготовленою методом кристалізації скла. Крім того, в складі вишотовленого матеріалу можуть залишитися вуглецеві/гідроксильні групи, які впливають на оптичні властивості склокераміки.

Метод низькотемпературного співвідпалу полягає в змішуванні порошків скла та кристалів люмінофору з подальшим нагріванням до температур, при яких скло починає плавитись. Перевагами цього методу є невисока температура відпалу (в порівнянні з тим же методом кристалізації скла) та можливість використовувати люмінофори одержані будь-якими методами. Щодо недоліків, то тут складним є підбір скла та можлива деградація люмінофору, якщо хімічні елементи скла будуть дифундувати в поверхневі шари кристала люмінофора. Зокрема, така

ситуація реалізується при створенні склокераміки «YAG - силікатне скло», оскільки при високих температурах Si зі скла заміщує Al в гратці граната [17]. Все ж таки, цей метод виглядає досить перспективним з погляду нанесення люмінесцентного покриття на світлодіоди.

Детальний огляд застосування різних методів виготовлення склокераміки розпочнемо із розгляду склокераміки, що містить комерційний люмінофор Ce:YAG. Такі склокераміки було одержано методом кристалізації скла, зокрема, в системах $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ та $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ з домішками Ce_2O_3 [18]. Кристалізація проводилася протягом 5 годин при температурі ~ 1650 °C. Квантовий вихід люмінесценції такої склокераміки становив близько 30 %, а положення максимуму спектра випромінювання залежало від вмісту Gd_2O_3 . Досить висока температура кристалізації пов'язана із наявністю YAG і є однією із причин поганих перспектив цього методу з погляду створення комерційних світлодіодів. Використання методу співвідпалу дозволяє зменшити температуру процесу виготовлення склокераміки фактично до температури плавлення скла. Так, кераміка Ce:YAG в склі $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ (R = Ba; Zn) утворюється при температурі 750 °C [19]. Це майже на 900 °C менше ніж зазначена вище для методу кристалізації скла. Ще нижчою є температура виготовлення склокераміки з Ce:YAG на основі скла $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ (570 °C) [20]. Цікаво, що скло такого хімічного складу має показник заломлення 1,80 в той час як показник заломлення Ce:YAG становить 1,84, тобто, розсіяння є досить незначним і це дало змогу досягти квантового виходу люмінесценції близько 92%. Тобто, підбором компонентів скла та люмінофору можна отримати склокераміку при відносно невисоких температурах.

Стосовно скла та процесів його створення існує багато робіт, в яких до склоутворюючих оксидів відносять SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 та As_2O_3 [21]. При цьому умовно-склоутворюючими оксидами називають TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 та V_2O_5 . Ці оксиди не утворюють скло

самостійно, але можуть бути склоутворюючими в складніших системах, які містять ще й модифікатори - оксиди лужних, лужноземельних та інших металів з валентністю I-III. Модифікатори по різному впливають на температурну поведінку склоутворюючих систем. Зокрема, їх внесення до силікатів зменшує температуру склування, в той час як для випадку боратів додавання Li, Na, K, Ba та Pb веде як до збільшення T_g так і до зростання $T_{пл}$ [22]. Далі ми розглянемо стекла, до складу яких входить MoO_3 , Bi_2O_3 , P_2O_5 , WO_3 або/та V_2O_5 , оскільки в роботі планується досліджувати люмінофори, які синтезуються з таких вихідних оксидів.

2.2 Загальні оптичні характеристики деяких перспективних оксидних систем

Як зазначалось вище, при створенні ефективної склокераміки бажано підбирати скло та люмінофор з однаковими показниками заломлення. На сьогодні існує велика кількість комерційних стекол на основі різноманітних оксидів, для яких відомі їх показники заломлення (див. табл. 2.1 та рис. 2.2) .

Таблиця 2.1. – Деякі види комерційного скла: їх позначення та склад [23]

Позначення	Склад
FP(FK)	$P_2O_5-AlF_3-RF-MF_2$
FK(FC)	$SiO_2-B_2O_3-K_2O-KF$
BK(BSC)	$SiO_2-B_2O_3-R_2O-BaO$
PK(PC)	$P_2O_5-B_2O_3-R_2O-BaO$
PSK(DPC, PCD)	$P_2O_5-(B,Al)_2O_3-R_2O-MO$
K(C)	$SiO_2-R_2O-(Ca,Ba)O$
ZK(ZC, ZnC)	$SiO_2(B_2O_3)-ZnO$
BaK(BaC, LBC)	$SiO_2(B_2O_3)-BaO-R_2O$

SK(DBC, BCD)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO
SSK(EDBC, BCDD)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO
LaK(LaC, LaCL)	B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -ZnO-MO
LaSK	B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -ZnO-MO
LgSK	B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -MF ₂
TiK	SiO ₂ (B ₂ O ₃)-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -KF
TiF	SiO ₂ (B ₂ O ₃)-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -KF
TiSF(FF)	SiO ₂ (B ₂ O ₃)-TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -KF
KzF(CHD, SbF)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -R ₂ O-Sb ₂ O ₃
KzFS(ADF)	B ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃)-PbO-MO
KF(CF, CHD)	B ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃)-PbO-MO
LLF(BLF, FEL)	SiO ₂ -R ₂ O-PbO-MO
LF(FL)	SiO ₂ -R ₂ O-PbO-MO
F(DF, FD)	SiO ₂ -R ₂ O-PbO-MO
SF(EDF, FDS)	SiO ₂ -R ₂ O-MO-TiO ₂
SFS	SiO ₂ -R ₂ O-MO-TiO ₂
BaLF(LBC, BCL)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO-PbO-R ₂ O
BaF(BF, FB)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO-PbO-R ₂ O
BaSF(DBF, FBD)	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO-PbO-R ₂ O
LaF(LaFL)	B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -MO-PbO
LaSF	B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -MO-PbO
TaK	B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -(Gd, Y) ₂ O ₃ -(Ta, Nb) ₂ O ₅
TaF	B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -(Gd, Y) ₂ O ₃ -(Ta, Nb) ₂ O ₅
TaSF	B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -(Gd, Y) ₂ O ₃ -(Ta, Nb) ₂ O ₅
NbF	B ₂ O ₃ -La ₂ O ₃ -ZnO-Nb ₂ O ₅
NbSF	B ₂ O ₃ (SiO ₂)-La ₂ O ₃ -ZnO-(Ti, Zr)O ₂

R – лужні метали, M – лужноземельні метали.

в залежності від компонентного складу і знаходиться в межах 2,21 – 2,27 для всіх, досліджених в роботі систем [24].

2.3. Молібдатні системи: виготовлення та властивості

Вважається, що основні труднощі при приготуванні молібдатних стекол пов'язані із високою тенденцією кристалізації їх композиції оскільки оксид MoO_3 , сам по собі, не здатен утворювати скло при повільних швидкостях охолодження [25]. При вітрифікації більшості молібдатних стекол з високим вмістом MoO_3 , шарувата структура оксиду молібдену руйнується і, на середньому порядку відстаней, структуру таких стекол утворено головним чином ланцюгами з октаедричним кисневим оточенням молібдену - MoO_6 , які, по суті є ланцюгами груп MoO_4 з «містковими» киснями. На відстанях ближнього порядку, ланцюги MoO_6 можуть трансформуватися у відокремлені групи MoO_4 («містковими» кисні не присутні). Якщо кількість відокремлених MoO_4 досягає певної критичної концентрації, здатність матеріалу до склування значно погіршується [25].

Зокрема, кристалізацію та склоутворення в двох системах: V_2O_3 - B_2O_3 - MoO_3 та V_2O_3 - B_2O_3 - V_2O_5 (вміст оксиду бісмуту 20%, бору 30%, молібдену/ванадію – 50%), було досліджено в роботі [26]. Тут, для одержання однорідного скла, компоненти нагрівали до температури 800 – 1000 °C. Диференціальний термічний аналіз (ДТА) показав, що кристалізація в системі починається уже при 399 °C, причому в молібдатному склі утворюється $\beta\text{-V}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, а в ванадатному – моноклінний VVO_4 . В системі V_2O_3 - MoO_3 - V_2O_5 , при малій кількості оксиду бісмуту, утворюється скло з досить невисокою температурою T_g : 200 - 290 °C (див. табл. 2.2) [27]. При цьому, зростання вмісту V_2O_5 веде до зменшення T_g та зменшення T_c . Велику кількість подвійних систем V_2O_5 - M_nO_m на предмет кристалізації було досліджено у роботі [28], однак лише

для деяких систем було встановлено температуру T_g . Ці системи внесено до таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. – Температури склування та кристалізації для деяких молібдатно - ванадатних стекол

Склад	T_g , °C	T_c , °C	Літ.
10MoO ₃ -80V ₂ O ₅ -10Bi ₂ O ₃	200	225	[27]
40MoO ₃ -50V ₂ O ₅ -10Bi ₂ O ₃	220	270	[27]
80MoO ₃ -10V ₂ O ₅ -10Bi ₂ O ₃	260	325	[27]
30MoO ₃ -40V ₂ O ₅ -30Bi ₂ O ₃	270	310	[27]
50MoO ₃ -20V ₂ O ₅ -30Bi ₂ O ₃	290	320	[27]
60MoO ₃ -10V ₂ O ₅ -30Bi ₂ O ₃	290	330	[27]
20CaO-80V ₂ O ₅	235	280	[28]
20SrO-80V ₂ O ₅	250	275	[28]
20ZnO-80V ₂ O ₅	250	285	[28]
20MnO-80V ₂ O ₅	240	330	[28]
15Nd ₂ O ₃ -85V ₂ O ₅	355	435, 480	[28]
20CeO ₂ -80V ₂ O ₅	235	275	[28]
20MoO ₃ -80V ₂ O ₅	240	260	[28]
50MoO ₃ -50V ₂ O ₅	230	260, 300	[28]

Як видно із таблиці 2.2, зростання вмісту оксиду ванадію веде до зменшення температури склування при наявності оксиду вісмуту, в той час як в подвійних системах MoO₃-V₂O₅, збільшення вмісту ванадію веде до незначного зростання T_g .

Температури склування T_g молібдатних стекол системи Sb₂O₃-PbCl₂-MoO₃ знаходяться в межах 247-289 °C в залежності від вмісту вихідних компонентів (див. табл. 2.3) [29, 30]

Дослідження системи молібдатних стекол системи RE₂O₃-MoO₃-B₂O₃ показали, що утворення скляних зразків задовільної оптичної якості

відбувається при співвідношенні компонентів $21,25\text{RE}_2\text{O}_3\text{-}63,75\text{MoO}_3\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3$ (RE=Sm, Gd, Dy) [31]. Температури склування та кристалізації скла такого типу становлять $T_g = 535\text{ }^\circ\text{C}$ та $T_c = 574\text{ }^\circ\text{C}$, відповідно.

Таблиця 2.3. – Характеристичні температури молібдатних стекел системи $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ в залежності від вмісту вихідних компонентів [30]

Вміст, % мол.			T_g	T_c	$T_{пл}$
Sb_2O_3	PbCl_2	MoO_3			
80	10	10	289	394	433
75	15	10	281	399	436
70	20	10	280	396	420
65	25	10	278	412	454
60	30	10	275	405	448
55	35	10	273	398	435
80	10	10	289	394	433
70	10	20	287	394	433
60	10	30	281	428	494
50	10	40	275	430	495
40	10	50	247	435	458

В системі $(60-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{TeO}_2\text{-}x\text{MoO}_3$ температура T_g зростає від 258 до 313 $^\circ\text{C}$ при збільшенні вмісту MoO_3 , x , від 20 до 60 мол. % [32]. Збільшення кількості молібдену веде також до зменшення різниці між $T_c\text{-}T_g$ від 106 до 37 $^\circ\text{C}$. В роботі [33] вивчались термічні властивості скла $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-MoO}_3$ при зміні співвідношення MoO_3 та TeO_2 при вмісті WO_3 рівному 10. Встановлено, що при зростанні вмісту молібдену від 10 до 40, температура склування зменшується від 330 до 316 $^\circ\text{C}$, а температура кристалізації змінюється нерівномірно та лежить в межах 381-439 $^\circ\text{C}$.

Найбільш стійким (з максимальною різницею T_c-T_g) було скло складу $10\text{WO}_3-20\text{MoO}_3-70\text{TeO}_2$. Температури склування, кристалізації та плавлення, а також коефіцієнт заломлення для скла $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{WO}_3$ з 33 різними значеннями вмісту компонент наводяться в роботі [24]. Найнижча температура плавлення, $522\text{ }^\circ\text{C}$, характерна для системи складу $15\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{TeO}_2-15\text{WO}_3$. В той час як найвища температура плавлення, $810\text{ }^\circ\text{C}$, характерна для системи складу $10\text{Bi}_2\text{O}_3-58\text{TeO}_2-32\text{WO}_3$. Показано, що T_g змінюється від 330 до $428\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кристалізації від 360 до $517\text{ }^\circ\text{C}$. Температура склування збільшується при зростанні вмісту Bi_2O_3 та/або WO_3 . Кристалізація в системі $\text{TeO}_2-\text{MoO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ відбувається при температурах вище $364\text{ }^\circ\text{C}$, а температура T_g змінюється в межах від 311 до $337\text{ }^\circ\text{C}$ [34].

У випадку системи $20\text{ZnO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{WO}_3$ додавання MoO_3 в кількості $10-20$ мол. % погіршує можливість утворення скла [35]. В той же час в системі $20\text{ZnO}-30\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{WO}_3$ додавання $10-60\%$ MoO_3 дозволяє одержати скло. При цьому температура склування лежить в межах від 340 до $480\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кристалізації зменшується від 530 до $380\text{ }^\circ\text{C}$ при збільшенні вмісту MoO_3 .

Кристалізація в системі $\text{MoO}_3-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ з високим вмістом B_2O_3 (для $10\text{MoO}_3-30\text{Nd}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3$) відбувається при температурах близько $750\text{ }^\circ\text{C}$, а збільшення вмісту молібдену веде до суттєвого зниження цієї температури (до $430\text{ }^\circ\text{C}$ для $50\text{MoO}_3-25\text{Nd}_2\text{O}_3-25\text{B}_2\text{O}_3$) [36]. Аналогічні зміни відбуваються для температури склування, яка зменшується від 660 до $380\text{ }^\circ\text{C}$ при зростанні вмісту MoO_3 від 10 до 50 . Фізичні властивості (густина, пружність) цих стекол $(65-x)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-15\text{SiO}_2-20\text{MoO}_3-x\text{Dy}_2\text{O}_3$ досліджувалися в роботі [37]. Було встановлено, що при зростанні вмісту диспрозію в межах від $x = 0$ до $x = 25$ спостерігається зменшення температури склування від $624\text{ }^\circ\text{C}$ до $557\text{ }^\circ\text{C}$, та температури кристалізації від $748\text{ }^\circ\text{C}$ до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Зменшення різниці T_c-T_g при зростанні вмісту РЗЕ

іонів пояснюється зменшенням кількості місткових киснів, притаманних сполуці $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

Додавання Nd_2O_3 до скла $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3$ в кількості 0 – 8 мас. % веде до відсутності кристалізації в системі, а при подальшому збільшенні вмісту оксиду РЗЕ утворюються кристали молібдатів (CaMoO_4 , Na_2MoO_4) [38]. В роботі [39] склокераміку в цій системі одержували в кілька етапів, зокрема плавлення вихідних реагентів відбувалось при 1500 °С, а остаточна обробка проводилась при 500 °С.

За спектрами поглинання в системі $(60-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{TeO}_2\text{-}x\text{MoO}_3$ встановлено, що збільшення вмісту молібдену від 20 до 60 веде до збільшення ширини забороненої зони від 2,03 до 2,86 еВ [32]. При цьому також зменшується поглинання в жовтій спектральній ділянці (див. рис. 2.3).

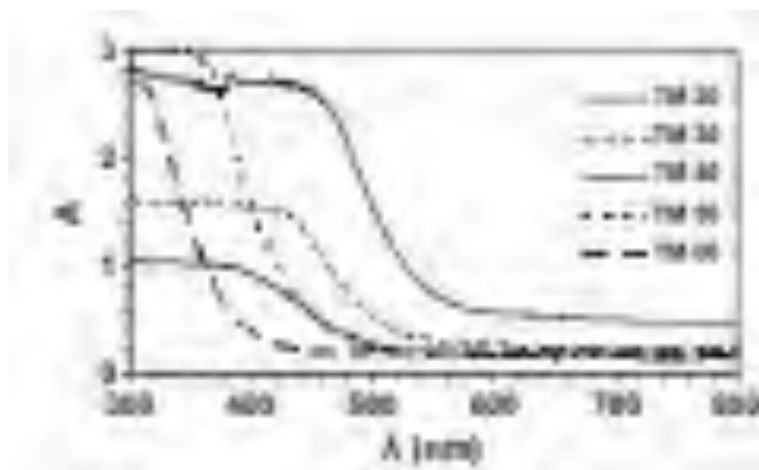


Рисунок 2.3 – Поглинання в системах $(60-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{-}40\text{TeO}_2\text{-}x\text{MoO}_3$ [32].

Показник заломлення молібдатних стекол системи $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ суттєво залежить від вмісту PbCl_2 (див. рис. 2.4).

Одним з ефективних способів зміни оптичних властивостей молібдатних стекол, зокрема, спектрального положення краю фундаментального поглинання, є зміна відносних масових частин вихідних компонентів. Такий підхід було реалізовано, зокрема, для молібдатного скла складу $\text{MoO}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ [30]. Тут, було вирощено (шляхом

розплавлення суміші при 1050 °С) серію з 11 зразків, для яких у вихідній суміші концентрація P_2O_5 була однаковою (50 % мол.), а натомість концентрація MoO_3 варіювалась від 0 до 50 % мол. з рівномірним кроком (відповідно, від 50 до 0 % мол. для ZnO). Вимірювання спектрів оптичного пропускання показали, що оптичний край фундаментального поглинання зразків (визначений за методикою “Tauc plot”) зміщується з майже рівномірним кроком ($\sim 0,05$ eV) від 3,3 (для зразків з 5 % вмістом MoO_3) до 2,6 eV (зразки з 50 % оксиду молібдену). Таке низькоенергетичне зміщення можна пояснити тим, що оптичний край фундаментального поглинання оксиду молібдену знаходиться, загалом, при нижчих енергіях, ніж відповідні характеристики для фосфатних і цинк-оксидних компонентів зразків.

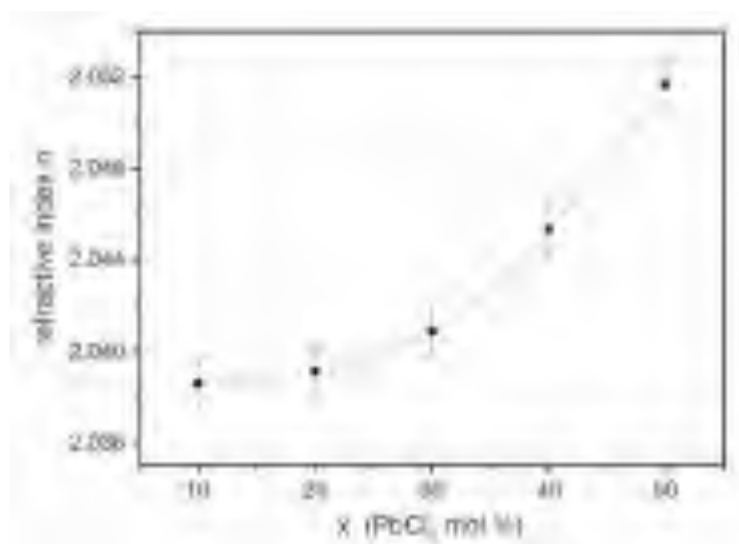


Рисунок 2.4 – Залежність показника заломлення ($\lambda = 633$ нм) молібдатних стекел системи Sb_2O_3 – $PbCl_2$ – MoO_3 від вмісту $PbCl_2$ [39].

Аналогічний зсув краю оптичного поглинання в бік менших енергій, при збільшенні вмісту молібдатного компонента, було також зафіксовано у випадку скла системи P_2O_5 - MoO_3 - In_2O_3 (див. рис. 2.5)

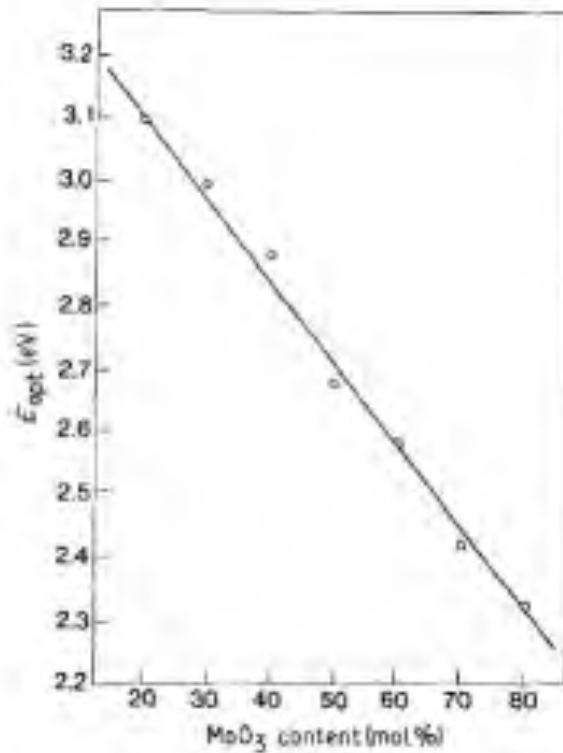


Рисунок 2.5. – Залежність оптичного краю поглинання від вмісту оксиду молібдену для стекол системи P_2O_5 - MoO_3 - In_2O_3 [40].

Фізична природа зміщення є аналогічною попередньому випадку: край фундаментального поглинання MoO_3 знаходиться при суттєво нижчих енергіях, ніж відповідна характеристика для двох інших компонентів системи.

Термообробка веде до покращення оптичних властивостей одержаних склокерамік в системах Bi_2O_3 - B_2O_3 - MO_3 ($M = Mo, V$), однак, навіть після неї поглинання при довжинах хвиль менше 440 нм (для молібдатного) та 520 нм (для ванадатного) становить близько 90 %, що пов'язано із зона-зонним поглинанням кристалів $Bi_2Mo_2O_9$ та $BiVO_4$ в зазначеній спектральній області [26].

Скло TeO_2 - SeO_2 - MoO_3 - La_2O_3 є прозорим для $\lambda > 490$ нм, однак, після відпалу в відновлювальній атмосфері спостерігається утворення нанокристалів TeO_2 та SeO_2 та зростання поглинання в жовтій області спектра [41].

Край поглинання для скла $\text{MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ лежить поблизу 400 нм [37]. Автори стверджують, що скло прозоре в видимій області, однак, згідно рисунків, пропускання не перевищує 30%. Крім того в склі із неодимом спостерігається сукупність смуг, пов'язаних із поглинанням цього РЗЕ іона.

Дослідження молібдатних стекел системи $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ показали, що утворення зразків скла задовільної оптичної якості відбувається при співвідношенні компонентів (% мол.) $21.25\text{RE}_2\text{O}_3\text{-63.75MoO}_3\text{-15B}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Sm, Gd, Dy}$) [31]. Температури склування та кристалізації скла становлять $T_g = 535\text{ }^\circ\text{C}$ та $T_c = 574\text{ }^\circ\text{C}$.

На цей момент, в літературних джерелах описано лише декілька спроб створити прозорі люмінесцентні склокераміки для покриття світлодіодів, до складу яких входить молібдатний компонент (тобто, серед вихідних компонентів синтезу є оксид молібдену MoO_3). Зокрема, молібдатна склокераміка легована люмінесцентними іонами Eu^{3+} була одержана з вихідного скла складу $14\text{BaO-7MoO}_3\text{-34B}_2\text{O}_3\text{-28SiO}_2\text{-8NaF-8Na}_2\text{O-1Sb}_2\text{O}_3$ (мол. %) з додаванням $x\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1$ мол. %) [42]. Температура кристалізації T_g такого скла знаходиться в межах $670 - 700\text{ }^\circ\text{C}$, а найбільш ефективний та однорідний ріст кристалічних частинок BaMoO_4 в склокераміці відбувається при температурі $680\text{ }^\circ\text{C}$. При витримці вихідних скляних зразків при $T = 680\text{ }^\circ\text{C}$ протягом декількох годин, в їхньому об'ємі утворюються частинки кристалів BaMoO_4 , розмір яких зростає з часом витримки, досягаючи сотень нм (рис. 2.6).

Край фундаментально поглинання такої склокераміки зсувається в довгохвильову область при збільшенні часу витримки, тобто, при зростанні зерен кристала BaMoO_4 (рис. 2.7). В спектрі пропускання на Рис. 1.6 проявляються смуги поглинання іонів Eu^{3+} . Легована європієм склокераміка з частинками BaMoO_4 виявляє досить інтенсивну люмінесценцію, типову для іонів Eu^{3+} , спектр збудження якої знаходиться в області випромінювання світлодіодів УФ та синього діапазону (рис. 2.8).

Тому склокераміку цього типу можна вважати перспективним матеріалом для вирішення задачі створення світлодіодних покриттів на основі оксидів.

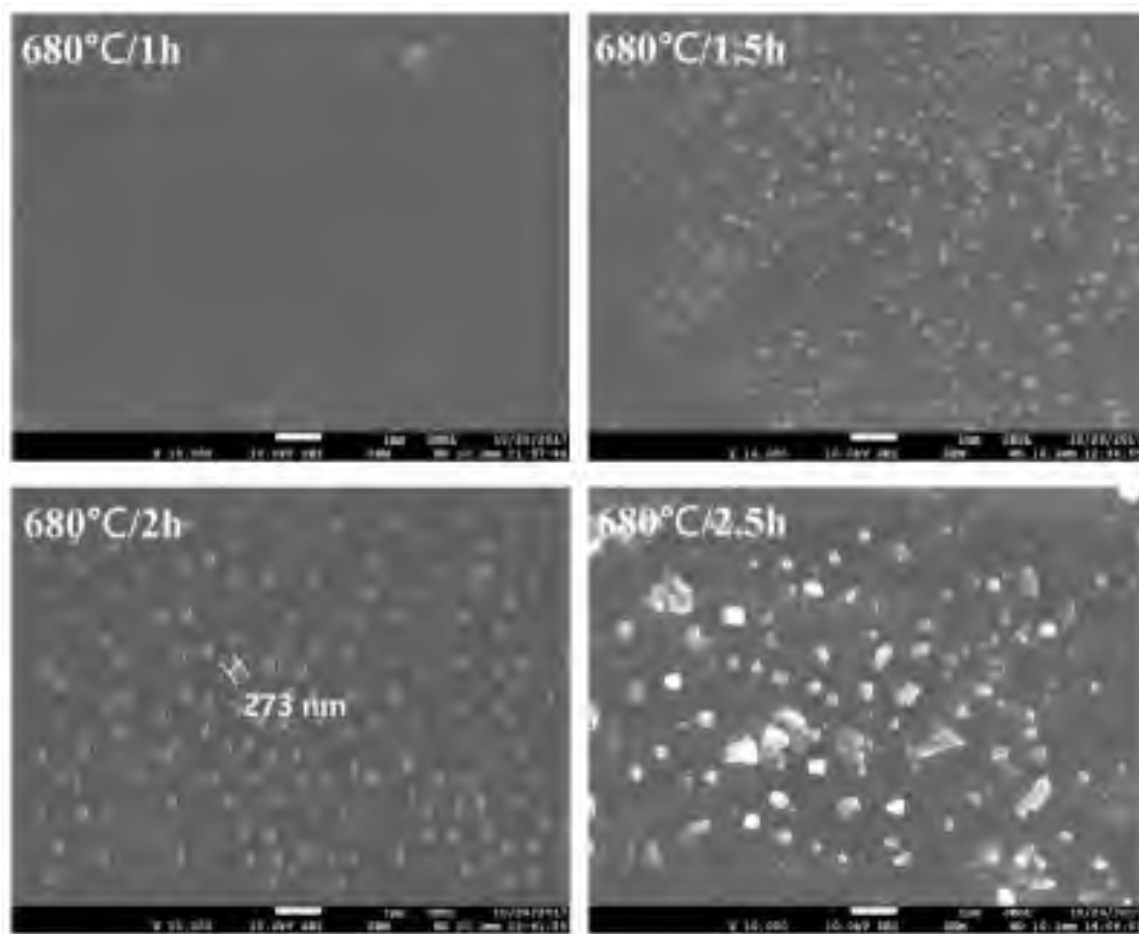


Рисунок 2.6. – SEM - зображення молібдатної склокераміки з частинками BaMoO_4 в залежності від часу витримки при $T = 680^\circ\text{C}$ [42]

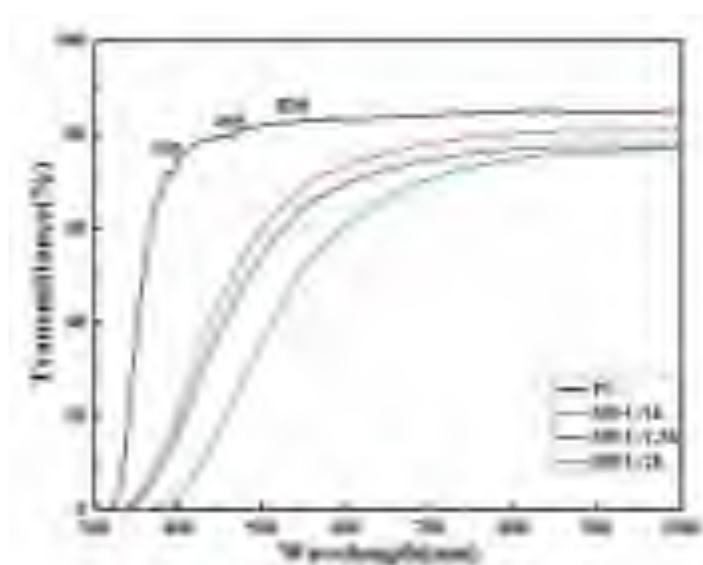


Рисунок 2.7. – Спектр оптичного пропускання молібдатної склокераміки з частинками BaMoO_4 , легованої іонами Eu^{3+} [42]

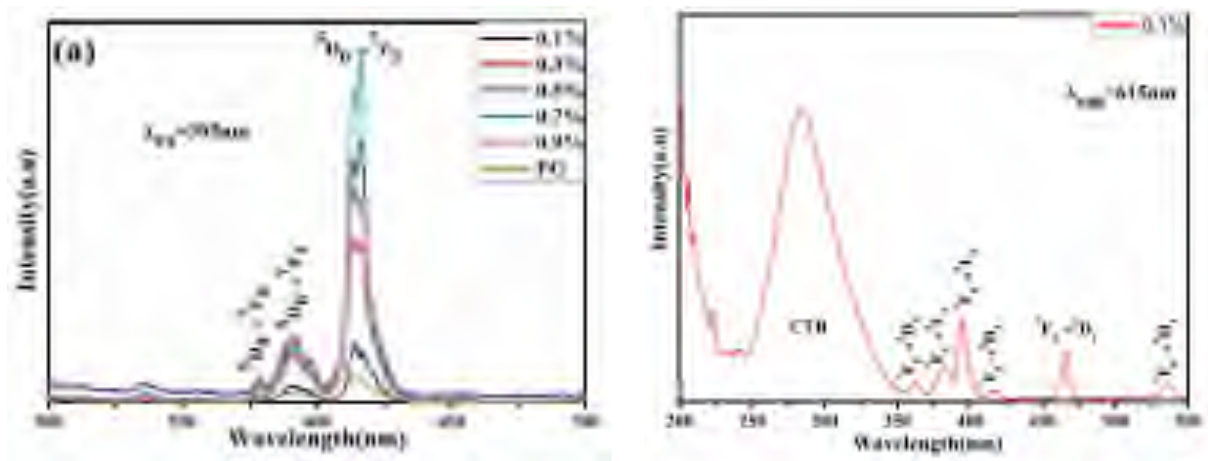


Рисунок 2.8 – Спектри фотолюмінесценції (а) та її збудження (б) зразків склокераміки з частинками BaMoO₄ з різною концентрацією Eu₂O₃ у вихідній суміші, T = 300 K [42].

Іншу методика створення молібдатної склокераміки - з вихідних компонентів V₂O₅, MoO₃ та ZnO було описано в [43]. За цією методикою, суміш компонентів загальної формули xV₂O₅-(1-x)0.05MoO₃-0.95ZnO (x = 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 0.92, 0.93, 0.95) нагрівалася в корундовому (alumina) тиглі до температур розплавлення (800 – 900 °C, в залежності від x), витримувалася 30 хв. при сталій температурі, після чого розплав розміщувався між алюмінієвими платівками для утворення склокерамічних зразків. Синтезовані таким чином зразки містили кристаліти розміром від кількох десятків до кількох сотень нм. Фазовий склад кристалітів був приблизно оцінений за допомогою рентгеноструктурного аналізу як 30% Zn_{2.5}VMoO₈, 15% Zn₃V₂MoO₁₁ та 40% Zn₂V₂O₇. Утворені зразки були лише частково прозорими, що можна можна пояснити сильним розсіяння світла на кристалітах та додатковим поглинанням кристалітів різного хімічного складу, адже відомо, що молібдати та ванадати, нехай навіть одних і тих же катіонів, мають суттєво різне положення краю фундаментального поглинання. З погляду на низьку оптичну якість зразків, методика синтезу молібдатної склокераміки у тому вигляді, як вона описана в [43], навряд чи матиме перспективу в плані розробки світлодіодних покриттів. Однак,

додаткова зміна умов синтезу може покращити прозорість склокераміки складу $xV_2O_5-(1-x)0.05MoO_3-0.95ZnO$, і така можливість варта подальших досліджень.

Таким чином, з погляду температур склування та оптичних властивостей молібдатних стекол, вони можуть бути гарними основами для склокерамік. При цьому відносно невисока температура кристалізації молібдатів дозволяє припустити, що створення таких склокерамік, усіма трьома способами зазначеними вище, має бути відносно дешевим. Що стосується кристалічної компоненти, то тут варто розглянути сполуки $ZnMoO_4$ та Li_2MoO_4 , адже ж для них показник заломлення (1,9 для $ZnMoO_4$ на $\lambda = 589$ нм) є близьким до показника заломлення молібдатних стекол.

2.4. Фосфатні системи: виготовлення та властивості

Раніше, велику кількість досліджень було присвячено вивченню структури та властивостей фосфатних стекол у зв'язку із можливістю їх використання в лазерах. В цілому температура T_g для фосфатних стекол є дещо вищою ніж для молібдатних та ванадатних. Недоліком є гігроскопічність фосфатних стекол із високим (понад 50 мол. %) вмістом P_2O_5 [44]. Іноді фосфатні стекла поділяють на ультрафосфатні (відношення вмісту $[O]/[P] < 3$), метафосфатні ($[O]/[P] = 3$) та поліфосфатні ($[O]/[P] > 3$) і кожен з цих типів має іншу структуру [45]. Серед зазначених типів скла метафосфатні та поліфосфатні стекла є стійкими до дії зовнішніх чинників, зокрема вологи [44].

Для скла $(50-x)Na_2O-xRO-50P_2O_5$ ($R = Ba, Ca$) при збільшенні x спостерігається збільшення температури склування від 280 до 380°C (Ba) та від 300 до 400 °C (Ca) [46]. В цих системах при термообробці спостерігається утворення скло-керамік, які є більш міцними ніж скло. Стосовно кристалічної компоненти, то залежно від відносного вмісту Na та Ba/Ca можуть утворюватись кристали $NaPO_3$, $(NaPO_3)_3$, $NaBa(PO_3)_3$,

$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2, \text{NaCa}(\text{PO}_3)_3$ та $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{PO}_3)_6$. Для систем $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ та $x\text{Bi}_2\text{O}_3-y\text{Fe}_2\text{O}_3-(1-x-y)\text{P}_2\text{O}_5$ температура T_g змінюється від 420 до 550 °С при зміні x від 0,15 до 0,60 (при відсутності в системі заліза) та від 610 до 753 °С при збільшенні y від 0,05 до 0,25 (при $x = 0,4$) [47].

Скло в системі $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ має температуру розм'якшення $T_g = 452$ °С [48], що вище ніж в випадках молібдатних та ванадатних стекол. Створення на базі цих стекол склокераміки з наночастинками Eu_2O_3 або $(\text{Gd}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})_2\text{O}_3$ в кількості 2 мас. %. практично не змінює T_g . Температура склування дещо зменшується при внесенні в таку систему оксиду вісмуту. Для систем $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ встановлено, що скло утворюється для випадку коли вміст P_2O_5 перевищує 10 мас. % [49]. Температура розм'якшення T_g такого скла змінюється від 396 °С ($20\text{ZnO}-20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$) до 478 °С ($70\text{ZnO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$) [50]. Для подібних систем цинк-вісмут фосфатного скла двох серій: метафосфатного $(50-2x)\text{ZnO}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(50+x)\text{P}_2\text{O}_5$ та пірофосфатного $(50-x)\text{ZnO}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0-20$ мол %) вказано, що температура T_g змінюється в межах від 430 до 461 °С [51, 52]. Збільшення вмісту вісмуту в обох серіях веде до збільшення густини скла та збільшення молярного об'єму. Цей ефект пояснювався авторами ефектами деполімеризації фосфатних ланцюгів та модифікацією структури. Крім того спостерігалось підвищення хімічної стійкості, що пояснюється заміною зв'язків слабких зв'язків $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ зв'язками $\text{Bi}-\text{O}-\text{P}$.

Для скла молярного складу $26,0\text{Na}_2\text{O}-3,1\text{MgO}-12,8\text{Al}_2\text{O}_3-58,1\text{P}_2\text{O}_5$ температура T_g становить 470 °С [53]. В цій системі іони Mg^{2+} є модифікаторами структури скла і потрібні для балансу заряду в склі типу $26,8\text{Na}_2\text{O}-13,2\text{Al}_2\text{O}_3-60,0\text{P}_2\text{O}_5$. Такою ж є температура T_g для скла типу $92\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}-(8-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ [54]. В іншій системі алюміній-вмісній системі $(61-x/2)\text{P}_2\text{O}_5-14,0\text{K}_2\text{O}-(14-x/2)\text{SrO}-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$ температура склування становить 483 °С, а температура кристалізації $T_c = 648$ °С [55]. В випадку стекол складу $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(1-x)\text{NaPO}_3$ збільшення x від 11 до 33 призводить до збільшення T_g від 471 до 708 °С [56].

Перевагами фосфатних стекол, серед інших, є прозорість в УФ та видимому діапазонах, а також великий показник заломлення. Крім того, легування різноманітними РЗЕ іонами дозволяє одержати інтенсивну видиму та ІЧ фотолюмінесценцію в цих стеклах.

В системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ внесення більшої кількості Nb_2O_5 та зменшення кількості P_2O_5 веде до збільшення показника заломлення від 1,75 до 1,85 і зменшення ширини забороненої зони від 3,75 еВ до 3,50 еВ [57]. В той же час збільшення вмісту Nb_2O_5 на 10 – 30 % в системі веде до зменшення прозорості від 90% до 80 %. Збільшення вмісту Li_2O навпаки зменшує показник заломлення та сприяє покращенню пропускання УФ та видимому діапазоні.

В системі $65\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Al}_2\text{O}_3-(20-x)\text{B}_2\text{O}_3-10\text{CaO}-5\text{Li}_2\text{O}$ ($x = 0; 5; 10; 15; 20$) при зміні бору на алюміній спочатку спостерігається зростання показника заломлення, а після $x = 10$ відбувається його зменшення [58]. Як з'ясувалося, при вмісті оксиду алюмінію ($x = 10$ мол. %) ця система характеризується мінімальним молярним об'ємом. Спостережений ефект пояснюється зміною координаційного оточення алюмінію, ~ 80% атомів якого знаходиться в оточенні 6 киснів, а решта – в оточенні 5 (близько 18 %) та 4 киснів (2 %), відповідно. Зростання кількості киснів в оточенні алюмінію веде до ущільнення структури та зростання показника заломлення. Атоми бору, при будь яких концентраціях, в найближчому оточенні мають 4 кисні. Наведені в роботі показники заломлення скла змінюються незначно і лежать в межах від 1,517 до 1,535 для всіх досліджуваних концентрацій та трьох довжин хвиль 486,1 нм (H_2F -лінія), 587,6 нм (He d -лінія), та 656,3 нм (H_2C -лінія) [58].

Для скла $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (часто позначають як $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) та склокераміки $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ спостерігається інтенсивна фотолюмінесценція при збудженні в діапазоні 235 – 398 нм. Зокрема, в чистому склі - це смуга ФЛ з максимумом на 325 нм, яка збуджується в межах 250 – 320 нм (максимум збудження на 290 нм) [48]. У випадку склокераміки

спостерігаються смуги ФЛ іонів Eu^{3+} , які збуджуються як в області поглинання скла, так і в області поглинання іонів РЗЕ. Додавання до скла $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ нанокристалів Y_2O_3 та $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ в кількості до 0,15 г на 4 г ZnO зменшує ширину забороненої зони від 4,09 до 3,25 еВ [59]. Скло є прозорим в широкому діапазоні, причому в видимій області пропускання становить більше 90 %. Спектри фотолюмінесценції та її збудження для таких систем визначаються поглинальними та випромінювальними переходами виключно в іонах Eu^{3+} . Найбільш інтенсивна смуга в спектрі збудження відповідає переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, а в спектрі випромінювання – це смуга переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в іоні Eu^{3+} .

Для систем $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ край поглинання лежить в області 4,07 еВ ($10\text{ZnO}-25\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{P}_2\text{O}_5$) і зміщується в бік менших енергій при зменшенні вмісту P_2O_5 , зокрема, область поглинання починається при 3,25 еВ у випадку скла $65\text{ZnO}-15\text{Bi}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ [50]. Згідно висновку авторів роботи [60], додавання фтору у вигляді ZnF_2 призводить до зсуву краю поглинання в бік вищих енергій, зокрема для 12 % ZnF_2 зсув становить 0,28 еВ. Коефіцієнт заломлення такого скла лежить в межах від 1,676 ($45\text{ZnO}-10\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{P}_2\text{O}_5$) до 1,966 ($45\text{ZnO}-30\text{Bi}_2\text{O}_3-25\text{P}_2\text{O}_5$). Для скла типу $(50-2x)\text{ZnO}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(50+x)\text{P}_2\text{O}_5$ збільшення кількості Bi_2O_3 від 0 до 20 мол % веде до зменшення ширини забороненої зони від 5,85 до 3,88 еВ [52]. Крім того, навіть при найменшій концентрації Bi_2O_3 в системі спостерігається зменшення прозорості в видимій спектральній області (див. рис. 2.9).

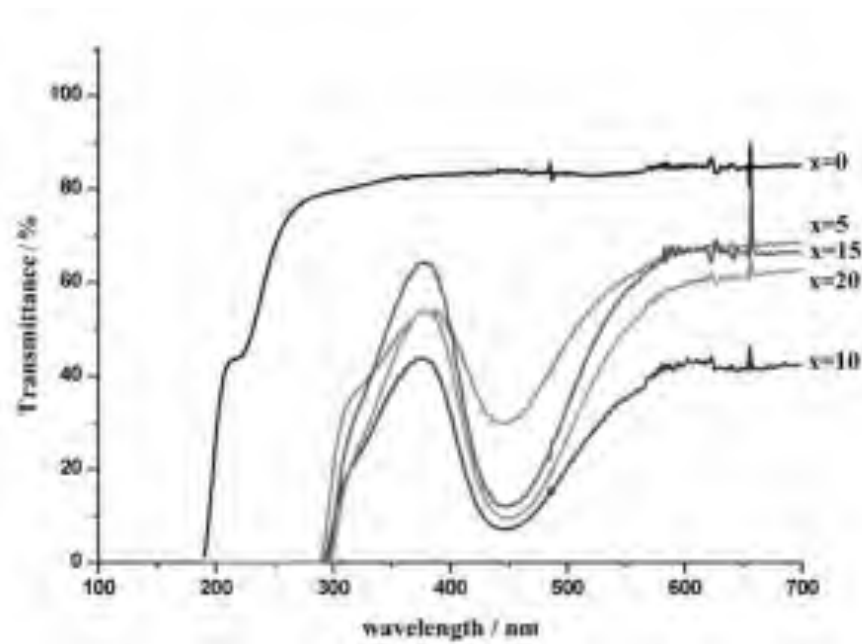


Рисунок 2.9 – Спектри пропускання системи $(50-2x)\text{ZnO}-x\text{Bi}_2\text{O}_3-(50+x)\text{P}_2\text{O}_5$ [52].

В випадку скла $33,5\text{K}_2\text{O}-14,01\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{P}_2\text{O}_5$, активованого іонами Ti^{3+} в кількості 0,1-0,9 мол/л., показник заломлення становив 1,51 для довжини хвилі 589,29 нм [61]. В спектрі поглинання такого склі в видимому діапазоні спостерігається двокомпонентна смуга з максимумами при 590 нм (поглинання іонів Ti^{3+}) та близько 700 нм. При збудженні фотолюмінесценції на 590 нм при кімнатній температурі скло виявляє широку двокомпонентну смугу свічення з основним максимумом на 889 нм. Завдяки сенсibiliзуючим властивостям іонів Ti^{3+} таке скло можна легувати іонами Ho^{3+} , Er^{3+} та Yb^{3+} .

В дещо складнішій системі $(61-x/2)\text{P}_2\text{O}_5-14,0\text{K}_2\text{O}-(14-x/2)\text{SrO}-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Eu}_2\text{O}_3$, при $x = 0,1 - 4,0$ мол. %, показник заломлення при $\lambda = 589,3$ нм становить 1,524 [55]. Поглинання матриці відбувається при $\lambda < 360$ нм, однак в видимому та ІЧ діапазонах спостерігаються лише смуги, пов'язані із поглинанням іонів Eu^{3+} . Спектри фотолюмінесценції при збудженні на 393 нм складаються виключно із смуг, які відповідають випромінювальним $f-f$ переходам в іоні Eu^{3+} . Для всіх концентрацій смуга,

яка відповідає переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ є найбільш інтенсивною, причому співвідношення інтенсивностей $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ практично не залежить від концентрації іонів Eu^{3+} . Стосовно інтегральної інтенсивності ФЛ, то вона є максимальною при концентрації Eu_2O_3 рівній 2,0 мол. %.

Показник заломлення для $26,0\text{Na}_2\text{O}-3,1\text{MgO}-12,8\text{Al}_2\text{O}_3-58,1\text{P}_2\text{O}_5$ становить 1,521 на 589,29 нм [53]. Співлегкування цього скла іонами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ веде до появи в спектрах поглинання смуг, які відповідають f-f переходам в зазначених іонах РЗЕ. В спектрах люмінесценції легованого скла при збудженні на 980 нм спостерігається інтенсивна смуга з максимумом при 1534 нм. Це скло можна також легувати іонами Pr^{3+} , Tm^{3+} and Ho^{3+} для подальшого використання в світловодах. Для скла $92\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}-(8-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ збільшення вмісту ербію веде до зростання показника заломлення від 1,52 (при $x = 0$) до 1,62 при ($x = 8$) [54]. При цьому також відбувається зростання втрат на відбивання від 4,24 % до 5,61 % для $x = 0$ та 8 мол. % Er_2O_3 відповідно. В цілому ці стекла є прозорими в видимій спектральній області за винятком ліній поглинання іонів ербію. В цих стеклах люмінесценція спостерігається як при збудженні на 532 нм (максимум випромінювання на 1536 нм), так і при збудженні на 980 нм (ур-конверсія, максимум свічення близько 550 нм за рахунок переходів з рівня ${}^4S_{3/2}$ на основний рівень ${}^4I_{15/2}$ іона ербію). Максимальний квантовий вихід люмінесценції (74 %) спостерігається при концентрації ербію 2 мас. %. В той час як для фосфоніобатних стекел $(100-x)\text{NaPO}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 11 - 33$) легованих ербієм можна досягти квантового виходу 90%, а концентраційне загасання починається при 1,1 мол. % Er^{3+} [56]. Збільшення вмісту ніобію в зазначеній системі веде до зменшення ширини забороненої зони від 3,78 до 3,41 еВ та зменшення поглинання в видимій області. Показник заломлення на довжині хвилі 632,8 нм змінюється від 1,52 до 1,62 при збільшенні x від 11 до 33.

Для барій фосфатного скла $50\text{P}_2\text{O}_5-50\text{BaO}$ легованого Eu^{3+} (вміст Eu_2O_3 – 1 мол. %) та у випадку співлегкування Sn/Eu^{3+} (вміст SnO_2 – 10 мол. % та

Eu_2O_3 – 1 %) поглинання починається при 300 нм [62]. При цьому, край поглинання стає більш різким у випадку наявності Sn, що пов'язано із поглинальними переходами $S_0 \rightarrow S_1$ в іонах Sn^{2+} . За рахунок резонансної передачі енергії збудження від іонів Sn^{2+} до іонів Eu^{3+} інтенсивність червоної ФЛ при збудженні на 290 нм є суттєво вищою у випадку співлегуювання.

Спектроскопія з часовим розділення для системи $50\text{P}_2\text{O}_5$ - 50BaO з 10 мол. % SnO_2 та Eu_2O_3 – 1 % показала, що після припинення фотозбудження протягом $t < 100$ мкс спостерігається широкосмугова люмінесценція в діапазоні 340 – 650 нм з максимумом в зеленій області (положення максимуму рухається в бік більших λ при збільшенні t), яка пов'язана із Sn. Випромінювання іонів Eu^{3+} домінує в спектрі при $t > 150$ мкс. Співлегуювання $\text{Mn}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ скла $50\text{P}_2\text{O}_5$ - $20\text{Li}_2\text{O}$ - $(12-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ - $10\text{Sb}_2\text{O}_3$ - 8MnO - $x\text{Eu}_2\text{O}_3$ також дозволяє одержати інтенсивне червоне свічення навіть при збудженні сонячним світлом [63]. Найбільша інтенсивність фотолюмінесценції для збудження ксеноновою лампою в діапазоні 550-800 нм спостерігалась для концентрації $x = 1,5$ мол. % Eu_2O_3 . Стосовно спектрів поглинання в цій системі, то незалежно від вмісту европію край поглинання лежить на 330 нм.

Оптичні властивості скла та склокерамік в системах $66\text{P}_2\text{O}_5$ - $10,5\text{Al}_2\text{O}_3$ - $3,05\text{BaO}$ - $16,5\text{K}_2\text{CO}_3$ - $0,7\text{NaF}$ - $x\text{Eu}_2\text{O}_3$ - $0,5\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $(2,75-x)\text{La}_2\text{O}_3$ ($x = 0 - 2$ мол. %) досліджувались в роботі [64, 65]. Встановлено, що скло є прозорим в видимій області, в той час як склокераміка - є непрозорою. В спектрі поглинання скла в області 350 – 900 нм спостерігаються смуги переходів в іонах РЗЕ, а поглинання матриці відсутнє. Спектри люмінесценції як скла, так і склокераміки при збудженні на 396 нм містять смуги випромінювання, які пов'язані із переходами в іонах Eu^{3+} (найбільш інтенсивною є смуга переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). При цьому інтенсивність ФЛ для склокераміки є приблизно в 1,8 рази вищою ніж для скла.

В системах $(45-x)\text{P}_2\text{O}_5-25\text{CaO}-15\text{SrO}-15\text{BaO}-x\text{RE}_2\text{O}_3$ (де $\text{RE} = \text{Pr}^{3+}$, Sm^{3+} або Er^{3+} , та $x = 1,0; 0,2$ та $0,5$ відповідно) спостерігається сильне поглинання в видимій та ІЧ областях (смуги поглинання РЗЕ іонів) [66]. Для скла, легovanого празеодимом, при збудженні ФЛ на 480 нм (перехід ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$) спостерігається інтенсивна червона люмінесценція, а її спектр містить набір смуг при 608 нм (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6 + {}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$), 640 нм (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$), 686 нм (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$) та 723 нм (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$). Також червона ФЛ спостерігається в випадку скла, легovanого іонами Sm^{3+} при збудженні на 400 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$). Найвищої інтенсивності смуги в спектрі ФЛ мають максимуми при 560 нм (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), 600 нм (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) та 645 нм (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$). У випадку скла, легovanого іонами ербію та при збудженні ФЛ на 486 нм, спостерігається інтенсивна жовто-зелена ФЛ, в спектрі якої присутня трикомпонентна смуга з основним максимумом при 546 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Концентраційне загасання люмінесценції у випадку легування празеодимом та ербієм пов'язане із багатофононними крос-релаксаційними процесами. Саме з наявністю цього загасання пов'язано невеликий квантовий вихід ФЛ для скла із празеодимом ($\eta = 0,29$). Квантовий вихід ФЛ у випадку скла із самарієм є суттєво вищим ($\eta = 0,52$).

Оптичні властивості систем $70\text{P}_2\text{O}_5-15\text{CdO}-15\text{ZnO}-0,5\text{RO}$ (де $\text{RO} = \text{Dy}_2\text{O}_3$, Pr_6O_{11} та Sm_2O_3) досліджувались в роботі [67]. Для всіх трьох типів стекол спектри поглинання містять смуги на видимій та ІЧ ділянках, які пов'язані із РЗЕ іонами. Крім того, спостерігається поглинання самого скла, яке різко зростає при $\lambda \sim 370$ нм. Стосовно спектрів фотолюмінесценції, то при збудженні на 348 нм (скло з Dy), 441 нм (Pr) та 400 нм (Sm) в них спостерігаються смуги випромінювання, які пов'язані із іонами Dy^{3+} , Pr^{3+} та Sm^{3+} відповідно. Розраховані координати колірності показали, що скло з диспрозієм має білий колір фотолюмінесценції ($x = 0,32$; $y = 0,36$), у випадку празеодиму спостерігається оранжево-червоне ($x = 0,52$; $y = 0,26$) та для Sm^{3+} – червоне свічення ($x = 0,56$; $y = 0,23$).

В Pr^{3+} - вмісних системах $(69-x)\text{P}_2\text{O}_5+15\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{MCO}_3+x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ (де $x=1,0$ мол. % та $\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) спостерігається поглинання у видимій та ІЧ спектральних ділянках, яке пов'язане як із іонами празеодиму так і скла [68]. При збудженні ФЛ на 445 нм для всіх зазначених систем спостерігається червона ФЛ. Найбільш інтенсивні смуги відповідають переходам ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{H}_5$, $({}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6) + ({}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4)$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$, ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^3\text{F}_3$, ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_3$ та ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ з максимумами випромінювання при 523, 608, 638, 681, 701 та 722 нм відповідно. Найвища інтегральна інтенсивність свічення, як і найбільше поглинання, спостерігалася для випадку системи складу $(69-x)\text{P}_2\text{O}_5+15\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{LiCO}_3+x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$.

Цікаво, що додавання празеодиму в фосфатне скло не завжди призводить до фотолюмінесценції, а іноді - до модифікації спектра свічення матриці смугами поглинання цих РЗЕ іонів. Зокрема, при співлегуванні $\text{SnO}_2/\text{Pr}^{3+}$ систем $75\text{P}_2\text{O}_5-25\text{SrO}$ в спектрах їх фотолюмінесценції (при збудженні на 267 нм) спостерігаються широкі смуги, на яких чітко видно смуги поглинання, які відповідають переходам ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ в іонах Pr^{3+} [68, 69]. При збільшенні концентрації празеодиму за постійної кількості SnO_2 (1,5 мол. %), колірні координати рухаються від синьої до білої області на діаграмі. Найбільш близьким до білого стандарту є свічення зразка із 1,0 мол % Pr_2O_3 та 1,5 мол. % SnO_2 ($x = 0,33$; $y = 0,27$).

В цілому фосфатні стекла мають гарні термічні та оптичні властивості. В порівнянні із молібдатними та ванадатними стеклами температура склування є дещо вищою, однак більшою є й різниця T_c-T_g , тобто фосфатне скло є більш термічно стабільним. Фосфатні стекла мають гарну прозорість в видимій спектральній області, а при легуванні іонами РЗЕ характеризуються ще й інтенсивною фотолюмінесценцією в видимому та інфрачервоному діапазоні. Що стосується випромінювання в червоному спектральному діапазоні, то тут гарні властивості мають фосфатні стекла леговані іонами Eu^{3+} , Pr^{3+} та Sm^{3+} . Як було показано вище, цинк-вісмутові фосфатні стекла дозволяють варіювати показник заломлення в межах 1,6 –

2,0 і є перспективними для створення склокерамік. Як кристалічну компоненту варто використовувати ортофосфат вісмуту, оскільки цей матеріал має гарні люмінесцентні властивості при легуванні різними РЗЕ іонами. Зокрема, це стосується ортофосфату бісмуту - BiPO_4 , легованого іонами Pr^{3+} та Eu^{3+} .

2.5. Керамічні та скло-керамічні композити із бісмут-оксидом та їх оптичні властивості

З урахуванням аналізу літературних даних щодо властивостей молібдатних, ванадатних і фосфатних систем та результатів дослідження процесів затвердіння (склування, кристалізація) в таких системах (див. вище) нами було синтезовано ряди зразків керамік/склокерамік. Склад типової серії із таких зразків наведено в табл. 2.4.

В процесі виготовлення склокерамік, наважки відповідних вихідних компонент були ретельно перетерті в фарфорових ступках та витримувалися в платинових тиглях при температурі $950\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 – 1,5 год. Для запобігання формування кристалітів та появи гетерогенності системах розплави далі різко охолоджувалися, для чого розплави виливали на товстий мідний лист.

В ході подальших досліджень, зразок КРМо (№6) було нагріто до $1100\text{ }^\circ\text{C}$, витриманий протягом 1 годин при цій температурі, та різко охолоджений на повітрі до кімнатної температури (зразок КРМо-т: №7). Зразки були охарактеризовані за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та оптичної спектроскопії: електронно-коливальне відбивання та люмінесценція.

Як видно із рис. 2.10, одержані кераміки містять велику кількість кристалічних частинок нанорозмірного масштабу. Кристалічною складовою, очевидно, можуть бути димолібдати натрію ($\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) або калію ($\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$) – голчасті та прямокутні кристаліти, а у випадку

ванадатно-молібдатної системи - додатковою є можлива кристалізація V_2O_5 – у вигляді голчастих кристалітів. (рис. 2.10д). Також видно, що переплавлення склокераміки КРМо веде до утворення подовжених кристалітів, якими є $K_2Mo_2O_7$ (рис. 2.10ж).

Таблиця 2.4 – Склад та позначення зразків тестових керамік/склокерамік

№	Склад	Позначення
1	$30Na_2CO_3-10Bi_2O_3-60MoO_3$	NaMo1
2	$50Na_2CO_3-10Bi_2O_3-40MoO_3$	NaMo2
3	$30K_2CO_3-10Bi_2O_3-60MoO_3$	KMo1
4	$50K_2CO_3-10Bi_2O_3-40MoO_3$	KMo2
5	$30K_2CO_3-10Bi_2O_3-40MoO_3-10V_2O_5$	KVMo
6	$20KH_2PO_4-20K_2CO_3-10Bi_2O_3$	KРМо
7	$20KH_2PO_4-20K_2CO_3-10Bi_2O_3$	KРМо-m

Спектри відбивання зразків склокерамік наведено на рис. 2.11. Як бачимо із рис. 2.11б, всі зразки починають відбивати світло при $\lambda > 350$ нм ($h\nu < 3,5$ еВ). При цьому зразок із фосфором має більш короткохвильовий край відбивання. Така ситуація є зрозумілою з огляду на типову ширину забороненої зони бісмут-вмісних кристалів молібдатів та фосфатів, а також відповідних стекол (див. вище).

Як видно із рисунку 2.11 зміна вмісту лужних металів та заміна Na на K веде до суттєвих змін спектрів відбивання бісмут-молібдатної композиції. Причому, зростання вмісту натрію веде до зростання відбивання в довгохвильовій області, а зменшення Na призводить до зростання відбивання в УФ та синій спектральних ділянках. Подібна ситуація реалізується і для зразків з калієм.

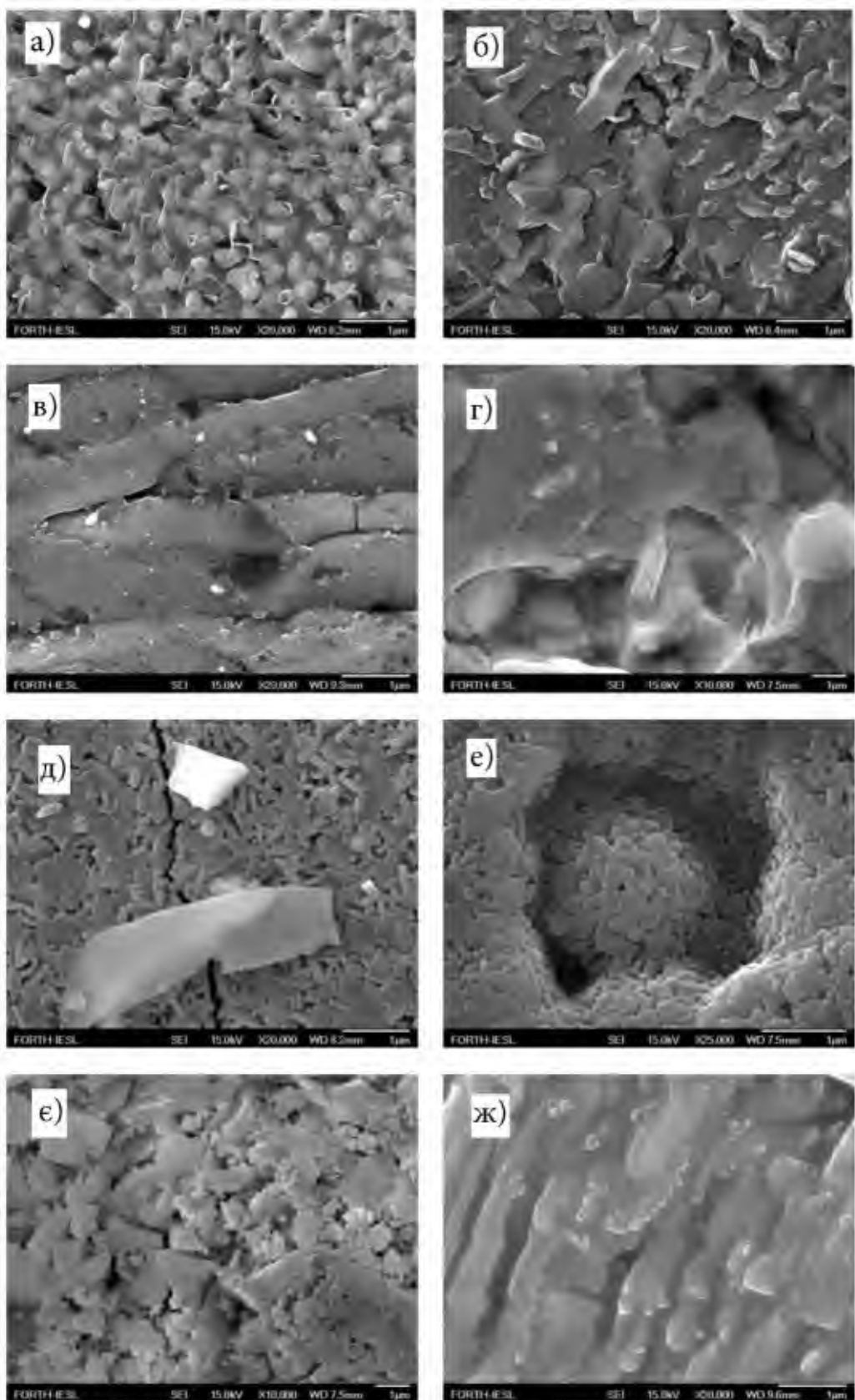


Рисунок 2.10. – СЕМ зображення поверхні зразків NaMo_1 (а), NaMo_2 (б), KMo_1 (в), KMo_2 (г), KVMo (д), KPMo (е, е) та KPMo-m (ж).

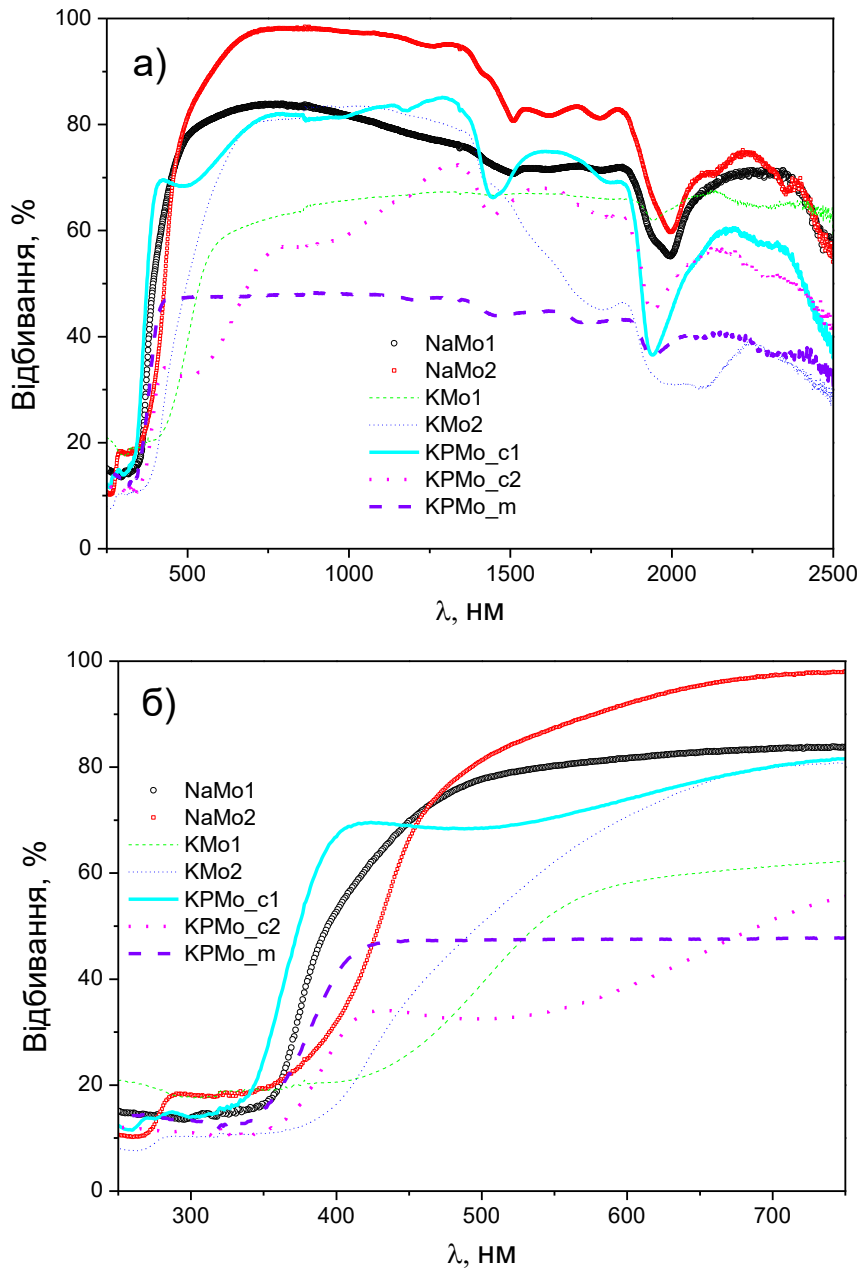


Рисунок 2.11. – Спектри відбивання зразків склокерамік в діапазоні 250-2500 нм (а) та 250-750 нм (б).

Що стосується впливу фосфору, то можна зазначити, що для цих систем спектри були одержані для двох сторін зразків: як гладкої, так і більш рельєфної. Як бачимо, для випадку гладкої сторони, відбивання КРМо-с1 в видимій спектральній області зростає - порівняно із зразками КМо1 та КМо2. Для іншої сторони (крива КРМо-с2) спостерігається зменшення відбивання в видимій області у порівнянні із зразками без фосфору. Край відбивання стає більш різким і зміщується в бік коротших λ

для обох сторін зразка КРМо, якщо порівнювати із іншими дослідженими зразками. Зразок КРМо-т (КРМо переплавлений при більш високій температурі) має спектр відбивання, який у видимій області можна розглядати як усереднений між спектрами для КРМо-с1 та КРМо-с2. Якщо ж брати до уваги ще й ІЧ діапазон, то є очевидним, що переплавлення веде до зменшення інтенсивності відбивання.

Спектри фотолюмінесценції для всіх досліджуваних керамік/склокерамік при збудженні $\lambda_{зб} = 405$ нм та кімнатній температурі наведено на рис. 2.12. Як бачимо, найбільш інтенсивною є фотолюмінесценція зразка КРМо, а найменш інтенсивною – КVМо. В цілому спектри всіх зразків, за винятком NaMo1, є дуже подібними і містять двокомпонентну смугу із максимумами при 570 та 650 нм.

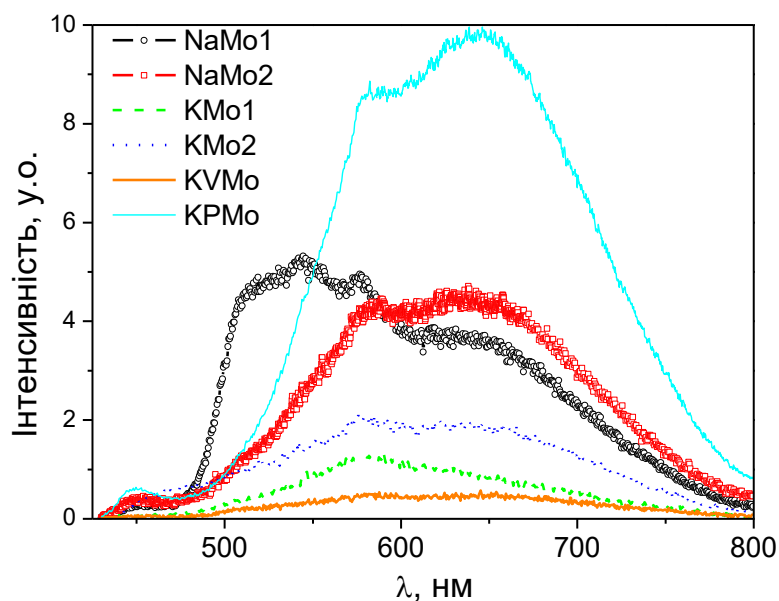


Рисунок 2.12. – Спектри фотолюмінесценції зразків керамік/склокерамік, одержані при $\lambda_{зб} = 405$ нм та при $T = 300$ К.

Подібні спектри є характерними для Ві - вмісних кристалів молібдатів, а саме, їх короткохвильова люмінесценція є пов'язаною із центрами люмінесценції, які утворюються на основі Vi^{3+} в кисневому оточенні, а більш довгохвильова – із екситонами, локалізованими на

молібдатних групах MoO_4^{2-} . Стосовно короткохвильової люмінесценції NaMoO_4 , можна припустити, що вона є пов'язаною із іонами Bi^{3+} в дещо іншому кисневому оточенні ніж для решти досліджених зразків. Таким чином, морфологія та оптичні властивості вісмут-молібдатних керамік/склокерамік суттєво залежать від кількості та типу лужних іонів. Для цих систем характерним є утворення кристалічних компонентів $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ та $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, а у випадку додавання ванадату - ще й V_2O_5 .

Зразки керамік/склокерамік із ванадієм мають гірші оптичні властивості з погляду люмінесценції, тому їх варто виключити з розгляду в подальшій роботі. В той же час оптичні властивості вісмут-молібдатних керамік/склокерамік можуть бути покращені додаванням фосфору і цей шлях є перспективним для подальших досліджень. Крім того, є очевидним, що оптичні характеристики (пропускання та розсіювання світла) подібних гетерогенних систем мають сильно залежати від розмірів і оптичних характеристик індивідуальних складових та їх взаємодії.

2.6. Функціоналізація фосфатно-молібдатних стекол оксидом бісмуту: структура, морфологія та результати досліджень їх оптичних властивостей

З урахуванням аналізу літературних даних щодо властивостей молібдатних і фосфатних систем та результатів дослідження процесів затвердіння (склування, кристалізація) в таких системах (див. вище) нами було синтезовано зразки стекол функціоналізованих іонами бісмуту, шляхом додавання оксиду бісмуту до складу згаданих стекол. Склад та позначення виготовлених зразків наведено в табл. 2.5.

В процесі виготовлення, наважки вихідних компонент були ретельно перетерті в фарфорових ступках та витримувалися в платинових тиглях при температурі $950\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 – 1,5 год. Для запобігання формування кристалітів та появи гетерогенності системах розплави далі різко

охолоджувалися, для чого розплави виливали на товстий мідний лист. Одержані таким способом зразки стекол є прозорими в жовто-червоній спектральній ділянці та поглинають світло синій та фіолетовій областях спектра. Фотографії зразків стекол St1 та St3 наведено на рис. 2.13. Збільшення вмісту оксиду бісмуту та молібдену веде до меншого пропускання зразків. Цей результат не є несподіваним, адже відомо, що молібдати та сполуки з бісмутом мають широкі смуги в спектральній області від ультрафіолету до синього світла. При подальшій розробці склокерамік на основі цих стекол ми очікуємо, що частина поглинутої енергії буде передаватись до люмінесцентно-активних центрів, таких як іони РЗЕ в кристалітах.

Таблиця 2.5 – Вміст вихідних компонентів в зразках стекол (в мол. %)

Назва скла	K ₂ O	P ₂ O ₅	MoO ₃	Bi ₂ O ₃
St1	26,85	23,01	46,02	4,12
St2	48,41	34,45	13,55	3,60
St3	41,68	40,31	16,53	1,48
St4	34,87	29,89	29,89	5,35
St5	31,71	27,18	36,24	4,86
St6	37,09	31,79	25,43	5,69

Для перевірки того, що в результаті синтезу було одержано скло, було застосовано метод дифракції рентгенівських променів на порошках. Для цих досліджень, зразки стекол були ретельно перетерті в агатових ступках. На рис. 2.14 наведено рентгенограми для зразків St1 та St5, як таких, що мають найменший вміст склоутворюючого оксиду – P₂O₅, тобто тих, які повинні бути найбільш схильними до кристалізації.



Рисунок 2.13 – Фотографії зразків St1 (а) та St3 (б)

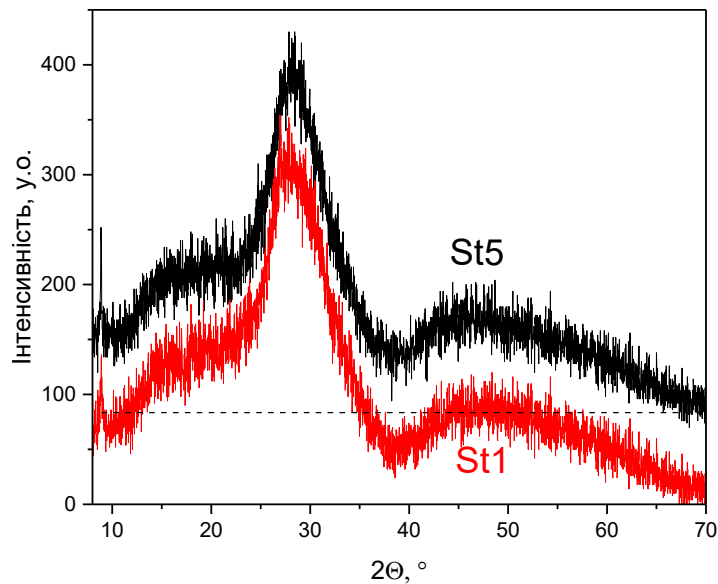


Рисунок 2.14 – Рентгенограми зразків стекол St1 та St5.

Як видно із рис. 2.14, рентгенограми містять лише широкі смуги з максимумами приблизно на $2\Theta = 18^\circ$, 28° та 48° . Вигляд рентгенограм вказує на те, що зразки мають деяку кристалічність, яка за оцінками згідно формули $k = I_{cr}/(I_{cr}+I_a)$ [70] для зразка St1 становить 63 %, а для зразка St5 – 54 %. Цей результат може вказувати на те, що збільшення вмісту молібдену в вихідній суміші сприяє утворення мікрочастінок K_2MoO_4 в одержаних зразках скла.

Спектри фотолюмінесценції зразків стекл було одержано при збудженні на довжині хвилі 405 нм при кімнатній температурі. Всі зразки виявляють ФЛ, яку видно неозброєним оком; при цьому випромінювання більшості зразків є «на око» білим, із жовтуватим відтінком. Як видно з рис. 2.15, для всіх зразків характерною є широкосмугова фотолюмінесценція. При цьому можна виділити смуги з максимумом при 580 нм (жовта) та при 660 нм (червона). Червона смуга практично відсутня для зразків St4, St5 та St6, а найбільш вираженою вона є для зразка St3. Особливість хімічного складу зразка St3 полягає в найменшому вмісті Bi_2O_3 та майже мінімальному вмісті MoO_3 . При цьому вміст P_2O_5 є найбільшим саме для зразка St6. Зваживши на те, що поглинання фосфатів та й люмінесценція спостерігається переважно в УФ та фіолетовій ділянці спектра, можна зробити висновок, що довгохвильова смуга пов'язана із складними центрами ФЛ на основі фосфатних груп з дефектами.

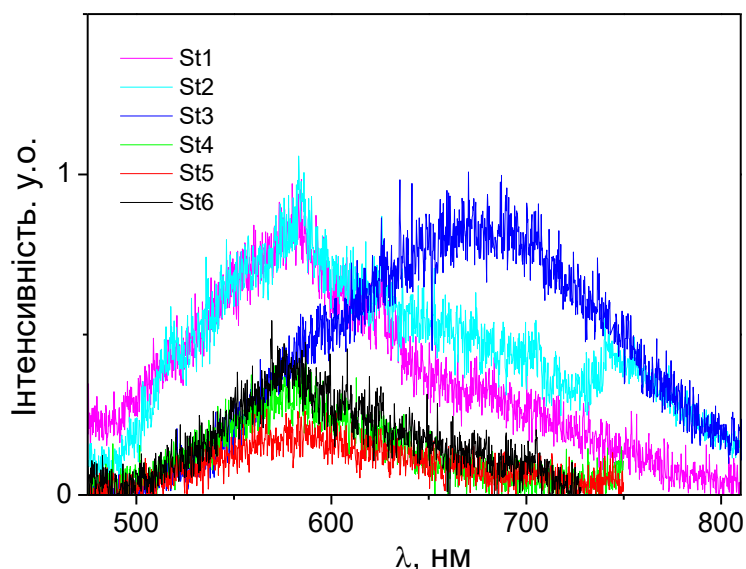


Рисунок 2.15 – Спектри фотолюмінесценції зразків серій St1 – St6, одержані при кімнатній температурі зразків та $\lambda_{36} = 405$ нм.

Жовта смуга найбільш виражена для зразків з великим вмістом бісмуту та молібдену (зразки St1, St2, St5 та St6). При цьому зменшення концентрації молібдену в три рази слабо вплинуло на інтенсивність цієї

смуги (спектри зразків St1 та St2), що свідчить про зв'язок цієї смуги з іонами Bi^{3+} . Зважаючи на те, що іони Bi^{3+} в «бездефектному» оточенні, як правило, виявляють ФЛ в синій та УФ спектральних ділянках [71], то можна припустити, що центри жовтої ФЛ в досліджуваних стеклах пов'язані із іонами бісмуту, які знаходяться поблизу кисневих вакансій в речовині.

Результати калориметричних досліджень виготовлених зразків наведено на рисунках 2.16 та 2.17, відповідно. Аналіз зміни маси зразків при нагріванні показав, що при нагріванні до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ маса зразків зменшується на величину до 4 %. Ця зміна пов'язана, в першу чергу, із певною гігроскопічністю синтезованих стекол. Підтвердженням цього твердження може бути той факт, що найбільша зміна маси спостерігається для зразка St3, для якого є найбільшим відношення Р/О, а як відомо збільшення цього відношення в фосфатних стеклах веде до збільшення їх гігроскопічності [44]. Після відпалу зразка St3 при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ та повторних термогравіметричних дослідженнях маса зразка практично не змінюється, що також може бути підтвердженням висновку щодо ролі зволоження.

Як показують результати ДТА, температура склування для зразків St1, St3 та St6 становить 424, 469 та $392\text{ }^{\circ}\text{C}$, відповідно. Температури кристалізації в стеклах St1, St3 та St6 становлять відповідно 443, 498 та $425\text{ }^{\circ}\text{C}$. При цьому для стекол St1 та St6 можливою є кристалізація кількох фаз, в той час як для зразка St3 характерним є кристалізація однієї фази при температурах до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

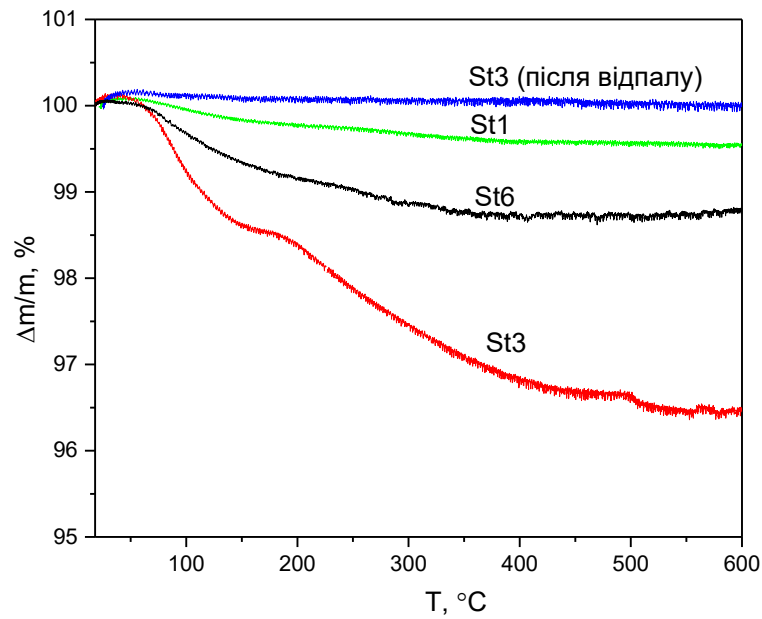


Рисунок 2.16 – Термогравіметричні криві для зразків St1, St3 та St6.

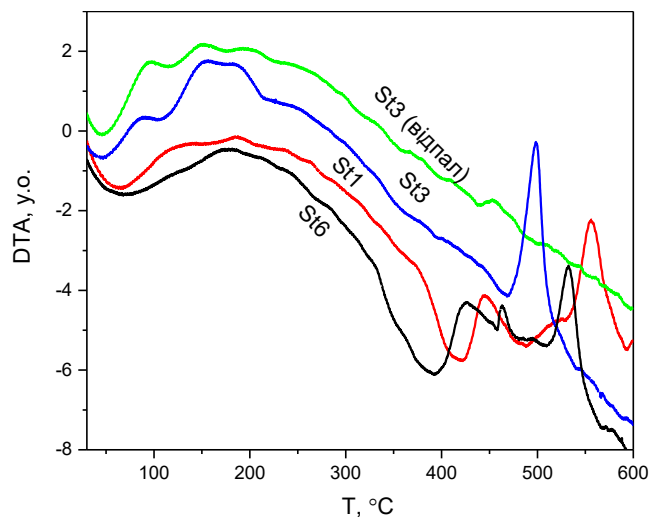


Рисунок 2.17 – Криві диференціального термічного аналізу.

Особливу зацікавленість викликало скло складу $37,09\text{K}_2\text{O}-31,79\text{P}_2\text{O}_5-25,43\text{MoO}_3-5,69\text{V}_2\text{O}_3$. Це скло була використане як вихідне для розробки люмінесцентної склокераміки. Варто зауважити, що оптичні властивості молібдатних стекел та склокерамік визначаються головним чином наявністю будівельних одиниць MoO_6 , MoO_4 та Mo_2O_8 , які можуть бути активними в процесах поглинання світла. Іони V^{3+} мають смуги поглинання, які пов'язані з переходами $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_{1,2}$ в УФ- або синій області спектра та можуть мати смуги люмінесценції у видимому спектральному

діапазоні. За певних умов може відбуватися ефективна передача енергії від іонів Bi^{3+} до інших центрів люмінесценції в матеріалі. Таким чином, наявність MoO_3 та Bi_2O_3 дозволяє розглядати досліджувані стекла як активний компонент склокераміки. Що стосується кристалічної складової, то в роботі використано мікро/нанокристалічний люмінофор $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$, оскільки очікується невелика різниця між показниками заломлення скла та кристалічного компонентів через подібність їх хімічного складу. Як результат, може бути реалізований низький рівень розсіювання світла всередині досліджуваної склокераміки. Для порівняння були вивчені зразки легованого Eu^{3+} скла вищезазначеного складу.

Стартове скло $37.09\text{K}_2\text{O}-31.79\text{P}_2\text{O}_5-25.43\text{MoO}_3-5,69\text{Bi}_2\text{O}_3$ (зразок, позначений далі як G10) готували за допомогою звичайної процедури загартування розплаву (melt quenching). Як вихідні матеріали використовували аналітично чисті KH_2PO_4 , MoO_3 та Bi_2O_3 . Ретельно подрібнену суміш плавили в платиновому тиглі при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ і витримували при цій температурі протягом 2 годин. Отриманий однорідний розплав виливали на мідний лист (кімнатної температури), щоб уникнути кристалізації. Зразки скла, легованого Eu^{3+} , отримували таким же чином з додаванням 1 мас. % аналітично чистого Eu_2O_3 до вихідної суміші G10 (зразок скла позначався як G11Eu). Зразки склокераміки отримували додаванням порошку $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ у розплав скла при $T = 680\text{ }^\circ\text{C}$ при перемішуванні та витримці протягом 5 хвилин (зразки позначали як GC1Eu). Синтез $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ був описаний у роботі [72].

XRD дослідження початкових та легованих Eu^{3+} стекел, а також склокерамік проводили на подрібнених в порошок зразків. Порошкова рентгенограма зразка GL0 показана, наприклад, на рис. 2.18. Наявність лише широких смуг (максимуми близько 17 , 28 та $47\text{ }^\circ 2\theta$) на рентгенограмах вказує на наявність у зразках лише аморфної фази. Таким чином, будь-які кристалічні компоненти (наприклад, фосфати вісмуту або

молібдати) не утворювались при охолодженні в кількостях, що дозволяють їх виявити.

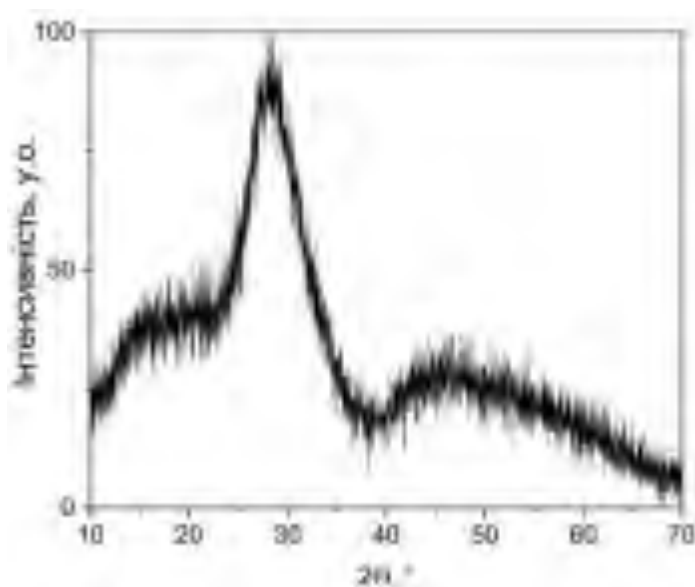


Рисунок 2.18 – Рентгенограма зразка G10.

Зміни маси (криві TG) та теплового потоку через досліджувані зразки (криві DTA) із збільшенням температури показані на рис. 2.19. Втрати маси для всіх досліджуваних зразків у діапазоні температур 50 - 350 °С можна пояснити випаровуванням молекул води. Відомо, що фосфатні стекла з високим вмістом (понад 50 мол.%) P_2O_5 в системі можуть бути гігроскопічними [44]. Можна зробити висновок, що досліджувані стекла поглинають молекули води в кількості, менші 2 % від загальної маси зразків. Випаровування молекул H_2O відповідає ендотермічним процесам з мінімумами близько 100 °С на кривих DTA на рис. 2.19. Температури склування пов'язані із спадами на кривих DTA при 333, 340 та 327 °С для зразків G10, G11Eu та GC1Eu відповідно. Два екзотермічні піки зразка G10 при 464 і 531 °С можуть бути пов'язані з кристалізацією деяких фосфатів або молібдатів вісмуту [73].

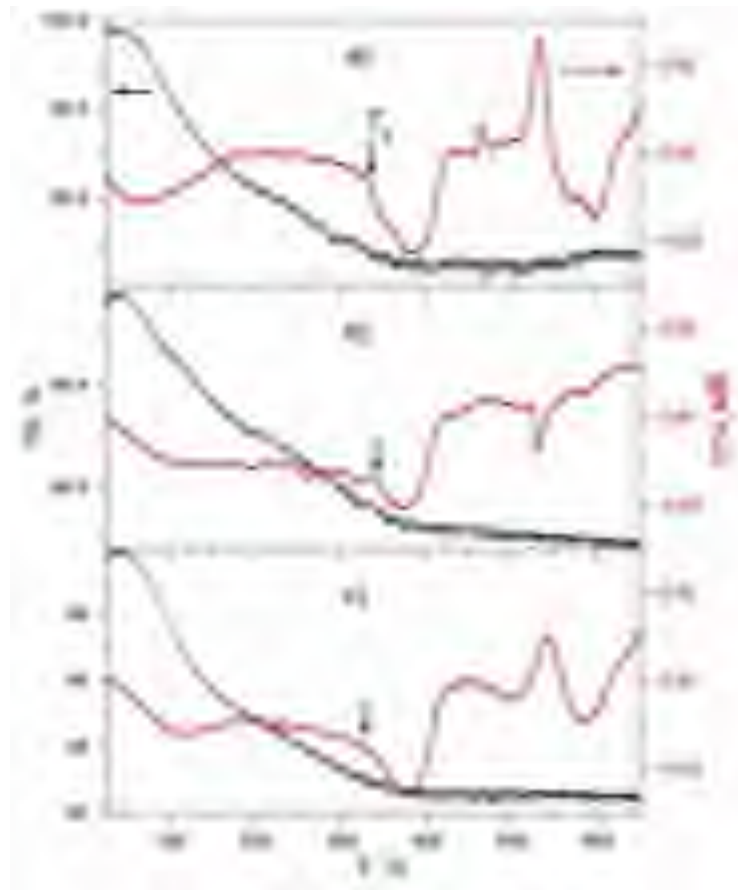


Рисунок 2.19 – Криві TG (чорний) та DTA (червоний) для зразків G10 (a), G11Eu (b) та GC1Eu (c).

У випадку скла, легованого 1 мас. % Eu_2O_3 спостерігається дещо відмінна ситуація від G10 (криві DTA на рис. 2.19a та 2.19б, 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 G11Eu високий вміст оксидів-модифікаторів в склі (K_2O , MoO_3 , V_2O_5 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. Таким чином, екзотермічний процес на кривій DTA скла G11Eu при 531°C відповідає плавленню деякої сполуки фосфату або молібдату вісмуту. З погляду DTA-аналізу випадок склокерамічного зразка більше схожий на випадок початкового G10. Як бачимо, низький вміст

кристалічного компонента у досліджуваній склокераміці призвів до незначних змін ДТА порівняно із зразком G10.

Деякі SEM-зображення для досліджуваних зразків показані на рис. 2.20. Гомогенні області, зображені на рис. 2.20, очевидно, відповідають аморфній фазі. На хвилеподібних утвореннях і гребенях зображені сколи скляних областей. Включення, які можна побачити на рис. 2.20в та 2.20г, відповідають кристалічній фазі склокераміки $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$. Два можливі процеси відбуваються при включенні кристалітів до скляної матриці і ці процеси визначають морфологію отриманої склокераміки. По-перше, можна очікувати деякого розчинення кристалітів, оскільки розплав має дещо вищу температуру, ніж температура плавлення кристалів молібдату [72]. З іншого боку, частинки $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ можуть діяти як центри кристалізації під час охолодження, що може сприяти збільшенню розмірів кристалітів. Початкові розміри зерен порошків $\text{KBi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ знаходились у діапазоні від 50 до ~ 500 нм. Як видно з рис. 2.20в та 2.20г, зерна люмінофора мали розміри приблизно від 0,2 до приблизно 20 мкм. Таким чином, більш вірогідно, що частинки молібдату діють як центри кристалізації, коли утворюється склокераміка.

Спектри ФЛ стекол та склокераміки вивчали при кімнатній температурі зразків. У разі збудження лазерним випромінюванням при 473 нм як нелеговані, так і леговані Eu^{3+} стекла мають суттєву люмінесценцію (рис. 2.21). Легування скла $37.09\text{K}_2\text{O}-31.79\text{P}_2\text{O}_5-25.43\text{MoO}_3-5.69\text{Bi}_2\text{O}_3$ лише 0,5 мас. % Eu_2O_3 призводить до різко збільшеної інтенсивності люмінесценції (інтегральна інтенсивність в діапазоні 500-735 нм збільшується приблизно в 10 разів). При цьому, інтенсивність люмінесценції зростає майже в 4 рази коли збільшити вміст європію до 1 мас. % Eu_2O_3 в системі.

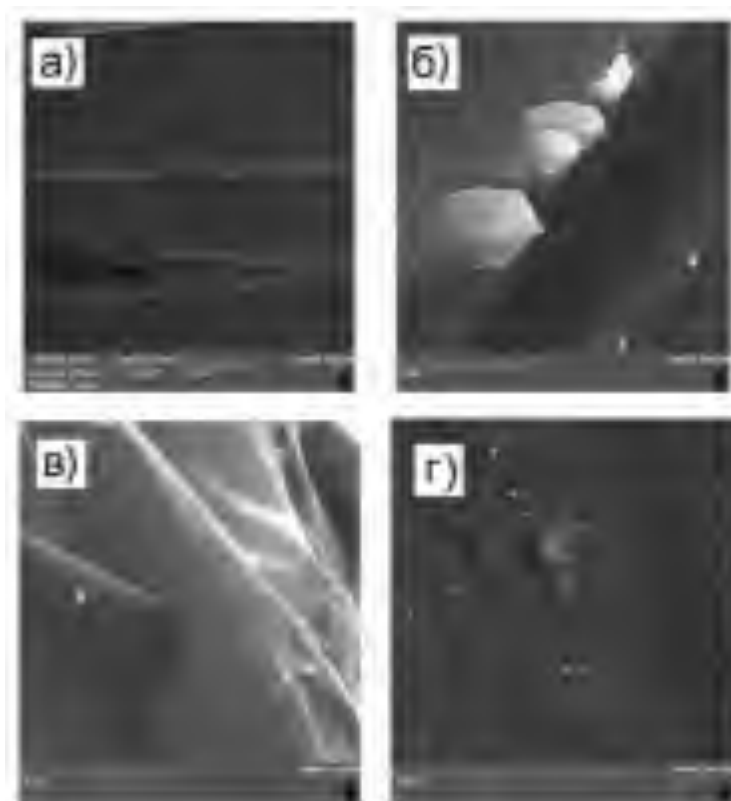


Рисунок 2.20 – SEM зображення зразків G10 (а), G11Eu (б), та GC1Eu (в,г).

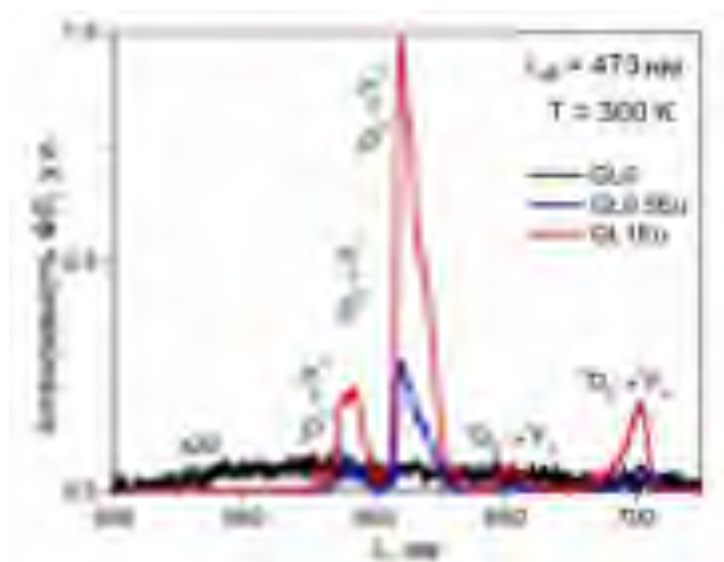


Рисунок 2.21 – Спектри ФЛ чистих та легованих європідом зразків скла, $\lambda_{ex} = 473 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

Детальний аналіз спектра ФЛ зразка G11Eu показав лише люмінесценцію іонів Eu^{3+} за однакових умов збудження ФЛ. Імовірно, що

відбувається передача збудженої енергії від скляної матриці до іонів Eu^{3+} . Наявність смуги, пов'язаної з електронним переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, вказує на те, що Eu^{3+} у зразку G11Eu займає позицію для якої відсутня операція симетрії інверсія. Домінування надчутливої смуги переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ у спектрах з високим коефіцієнтом асиметрії, $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1) = 4,2$, також дозволяє припустити низьку симетрію локального оточення іонів Eu^{3+} . Цікаво, що смуги переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1-4}$ є досить широкими без штарківського розщеплення, що є типовим для Eu^{3+} у скляних матрицях. У той же час смуга переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ є досить вузькою, що більше властиве іонам Eu^{3+} в кристалічній фазі. Це може бути вищезазначена фаза, яка плавиться при $531\text{ }^\circ\text{C}$ у зразку G11Eu.

Нормовані спектри ФЛ для зразків GC1Eu, а також вихідних порошків $\text{KVi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ показані на рис. 2.22. Штарківське розщеплення ліній чітко спостерігається для спектрів ФЛ вихідного кристалічного компонента, але не для склокерамічного.

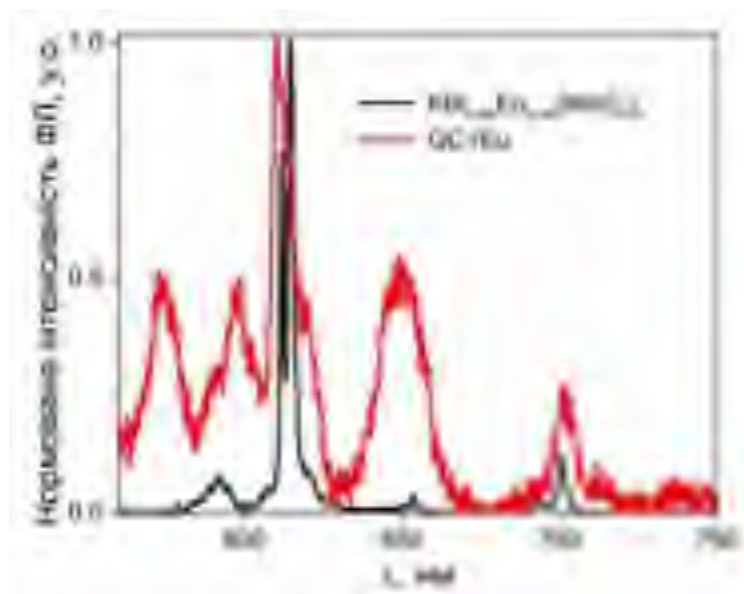


Рисунок 2.22 – Спектри ФЛ вихідних $\text{KVi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ та склокерамічних зразків, $\lambda_{\text{ex}} = 473\text{ нм}$, $T = 300\text{ К}$.

Враховавши загальний вигляд спектрів ФЛ, можна припустити, що деяка частина іонів Eu^{3+} мігрує з кристала в області скла під час

склокерамічного синтезу. Цікавою особливістю спектрів ФЛ спектрів GC1Eu є інтенсивні смуги поблизу 575 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) та 650 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$), які за інтенсивністю можна порівняти зі смугами переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Існує дуже мало даних щодо систем, які містять Eu^{3+} , де мала б місце подібна ситуація. Зокрема, смуга сильно забороненого переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ має відносно високу інтенсивність для оксифторидної нано-склокераміки, що містить іони Eu^{3+} [74]. Інтенсивна смуга PL електронних переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ спостерігалась для нанокристалічної силікатної склокераміки після відпалу при 950 °C [75]. В обох зазначених роботах особливості ФЛ приписували іонам Eu^{3+} у кристалічній частині наносклокераміки. Схоже, що під час виготовлення склокераміки кристалічний компонент зазнає часткового плавлення з подальшим утворенням, під час охолодження, певних оксидних (наприклад, фосфату вісмуту або молібдату) мікро/наночастинок.

Досліджена склокераміка є досить прозорою в синій спектральній області і, в той же час, вона виявляє оранжево-червоне світіння. Тому, вона може розглядатися як потенційний матеріал для заміщення люмінесцентних конвертерів світла на основі силікону у потужних білих світлодіодах. Координати колірності CIE1931, розраховані за спектрами фотолюмінесценції GC1Eu на рис. 2.22, дорівнюють $x = 0,60$ та $y = 0,40$ і відповідають помаранчевому кольору. Збільшення вмісту $KBi_{0,95}Eu(MoO_4)_2$ у склокераміці, а також деякі модифікації процедури синтезу (наприклад, зміна температури та часу витримки розплаву) можуть призвести до покращення оптичних характеристик такої склокераміки.

2.7. Ванадатні системи: виготовлення та властивості

Щодо можливості виготовлення скла на основі власне ванадатних сполук, то слід зазначити, що скло, отримане на основі оксидів VO_2 та V_2O_5 активно досліджувалось в 50 - 80-х роках 20 ст [76-78] як

перспективний напівпровідниковий матеріал. Але комерційним напівпровідником ванадатне скло так і не стало через існування низькотемпературних фазових переходів у VO_2 та гідрофобність багатьох сполук на основі V_2O_5 [76, 77]. Для поліпшення стабільності його характеристик доводилось вводити до ванадатного складу оксиди свинцю або заліза, що негативно впливало на оптичні характеристики одержаного матеріалу. Найбільш дослідженими є склади $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-PbO-V}_2\text{O}_5$, $\text{MoO}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$, тощо [79-84].

Електрична провідність у ванадатних стеклах відбувається за допомогою переходів малих поляронів між двома різними валентними станами іонів ванадію, а саме V^{4+} і V^{5+} , хоча в літературі існує дискусія щодо характеру стрибкового механізму в різних температурно-композиційних областях [80-82]. Існують також суперечливі повідомлення про вплив додаткових домішок і модифікаторів на стрибкоподібну провідність. Підставою для інтересу до ванадатних стекол стало також те, що на їх основі можуть бути отримані однофазні аморфні матеріали з випадковою структурою для широкого діапазону складів, в яких оксид V_2O_5 діє як унікальний скляний базис для домішок. Під час дослідження залежності електричних властивостей магнієвих ванадатних стекол від складу в широкому температурному діапазоні було виявлено багатофонові електронні переходи з сильною взаємодією як з оптичними, так і з акустичними фононами. Ці переходи є домінуючим транспортним механізмом в стеклах магнієвих ванадатів, що різко контрастує з результатами, які спостерігаються для ванадатних стекол, сформованих з використанням традиційних компонентів [63, 78, 83, 84]. Тому, при спробах виготовлення ванадатних склокерамік доцільним може бути додавання домішок оксиду магнію до основних компонентів скла V_2O_5 . Така домішка викликає подвійний інтерес, оскільки домішки

лужноземельних елементів успішно застосовуються для поліпшення люмінесцентних характеристик ванадатних кристалічних наночастинок.

Для отримання ефективних складів склокерамічних композитів бажаним є досягнення максимального зближення коефіцієнтів склооснови та нанокристалічних включень з метою зменшення світловтрат на межах поділу фаз, що мають різні показники заломлення. З'ясування експериментальним шляхом коефіцієнтів заломлення для кристалічних ванадатних наночастинок, які існують у вигляді порошків, є надзвичайно складною задачею. Тому доцільним є звертання до літературних джерел за інформацією щодо показників заломлення аналогічних сполук. В літературі не так багато джерел з інформацією щодо коефіцієнтів заломлення ванадатів різних складів, тому далі в таблиці 2.6 наводимо доступні дані щодо показників заломлення як для базового складу, так і його для його аналогів.

Нижче наведено дані щодо комерційного скла та інших матеріалів з близькими значеннями показників заломлення. Підбір комерційного скла придатного для створення скло-кераміки є непростим завданням, оскільки більшість складів комерційного скла має низьке пропускання в області близького ультрафіолету (табл. 2.7), а отже є, в принципі, непридатним для вирішення згаданих завдань.

Оскільки комерційне скло в своїй більшості виявилось мало сприятливим для досягнення поставленої мети, то було проаналізовано дані щодо деяких інших популярних комерційних сполук, які мають близькі до ванадатів значення показників заломлення і можуть бути використані для створення склокерамічних композитів, що містять нанокристаліти ванадатних сполук (табл. 2.8).

Таблиця 2.6 – Показники заломлення сполук ортованадатів різного складу.

№	Сполука	Кристалічна структура	Коефіцієнт заломлення	λ , нм	Джерело
1.	LaVO ₄ :Nd	Monoazite monoclinic	$n_e = 2.21$ $n_o = 2.05$	644	[85]
2.	YVO ₄	Zircon tetragonal	$n_e = 2.2154$ $n_o = 1.9929$	630	[86]
3.	YVO ₄	Zircon tetragonal	$n_o = 1.993$	635	[87]
4.	YVO ₄ :Nd	Zircon tetragonal	$n_e = 2.17$ $n_o = 1.96$	1064	[88]
5.	BiVO ₄	Monoazite monoclinic	$n_o = 2.45$		[87]

Таблиця 2.7 – Деякі характеристики комерційного скла, що має близькі до ванадатів значення показників заломлення [89].

№	Скло	Склад скла	Коефіцієнт заломлення	λ , нм	Примітка
1.	Schott LASF9 (є ціле сімейство такого скла з подібними характеристиками)	Lanthanum dense flint	$n = 1.852$	630	(низьке пропускання: при 380 нм - 0,5 %)
2.	Fused silica	(fused quartz)	$n = 1.471$	630	
3.	Schott N-SF11 Hikari E-SF11 Sumita K-SFLD11 CDGM ZF13	Аналогічні склади, різні виробники	$n = 1.7789$	630	(низьке пропускання: при 380 нм 0,4 %)

Таблиця 2.8. – Комерційні оксиди із показниками заломлення близькими до значень для ванадатів

	Речовина	Склад	Коефіцієнт заломлення	λ , нм	Джерело
1.	YAG	$Y_3Al_5O_{12}$	$n = 1.8297$	630	[90]
2.	Lead molybdate	$PbMoO_4$	$n = 2.3873$	630	[91]
3.	Al-doped zinc oxide)	Al:ZnO	$n = 1.7995$ $n = 2.0169$	630 400	[92]
4.	(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)	$ZrO_2-Y_2O_3$	$n = 2.1521$ $n = 2.2229$	630 400	[93]
5.	(Nb-doped Rb-Ti phosphate, Nb:RTP)	$Nb:RbTiOPO_4$ $Rb_{0.955}Ti_{0.955}Nb_{0.045}O_4$	$n = 1.8023$	630	[94]

Оптичні характеристики самого ж ванадатного скла великою мірою залежать від складу додаткових компонентів. Так, наприклад, навіть для такої відносно простої системи, як скло $V_2O_5 - P_2O_5$, край поглинання змінюється від 425 до 520 нм при зменшенні вмісту P_2O_5 від 50 до 10 % (табл. 2.9, рис. 2.23), а додавання TeO_2 дозволяє зменшити вміст P_2O_5 при досягненні того ж результату (рис. 2.24).

Таблиця 2.9 – Величини деяких параметрів стекол складу V_2O_5 - P_2O_5 – TeO_2

Composition (mol %)	Glass number	E_{opt} (eV)	E_{ef} (eV)	$A \times 10^3$ ($cm^{-1} eV^{-1}$)	C	ΔE (eV)
$V_2O_5 - P_2O_5$						
50-50	101	2.43	0.98	3.70	0.44	0.39
60-40	103	2.32	0.88	3.44	0.28	
70-30	105	2.21	0.76	3.33	0.18	
80-20	107	2.12	0.68	3.10	0.08	0.54
90-10	109	2.02	0.62	2.80	0.00	0.61
$V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2$						
60-30-5	201	2.44	0.86	4.95	0.33	0.41
60-30-10	202	2.38	0.84	4.82	0.29	
60-20-20	204	2.30	0.78	4.67	0.24	0.35
60-10-30	206	2.13	0.74	4.56	0.21	
60-5-35	207	2.10	2.22	4.38		0.31

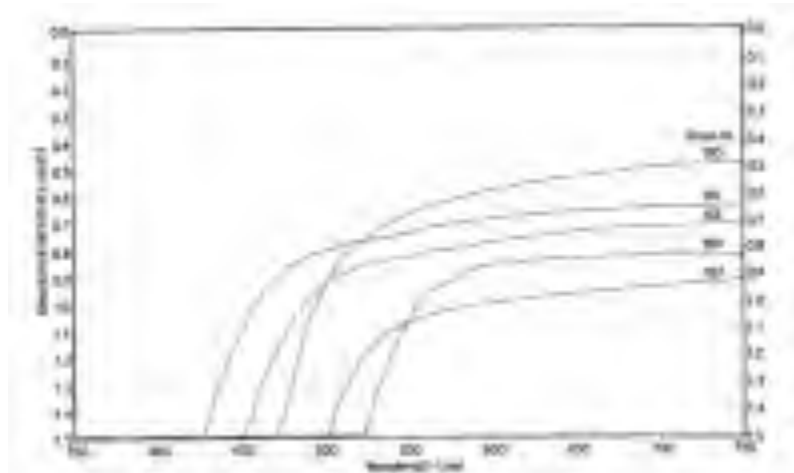


Рисунок 2.23 – Спектри краю поглинання стекол складу V_2O_5 - P_2O_5 (табл. 2.9) в залежності від вмісту компонентів [83].

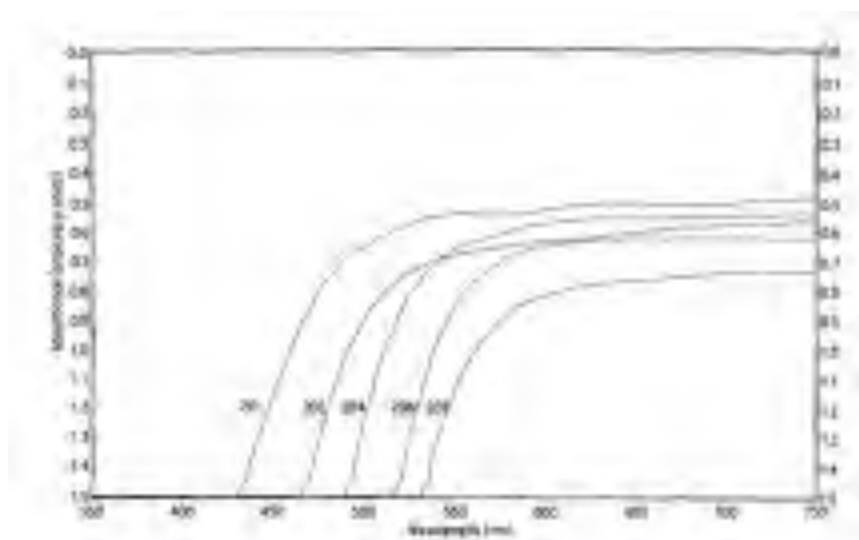


Рисунок 2.24 – Характеристики краю поглинання стекол складу V_2O_5 - P_2O_5 - TeO_2 із табл. 2.9 в залежності від вмісту компонентів [83].

Проаналізувавши можливі перспективні склади, можна окремо виділити клас ванадатно-боратного скла, який розглядається останнім часом як перспективний для оптичних застосувань. Скло системи $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 30-47,5$ мол. %) отримують методом закалювання розплаву між стальними пластинами. В таблиці 2.10 наведено дані щодо температур склування та кристалізації, а також термічної стабільності такого скла. Як видно із даних таблиці 2.10, характеристичні температури склування мають тенденцію до збільшення в міру зростання концентрації оксиду ванадію, в той час як температура кристалізації змінюється незначним чином.

Таблиця 2.10. Температури склування (T_g) і кристалізації (T_{c1} і T_{c2}), а також термічна стабільність скла системи $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ [63]

x, мол. %	T_g , °C	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	$T_{c1}-T_g$, °C	ρ , г/см ³	$V_{\text{мол}}$, см ³ /моль
30,0	184	215	–	31	2,552	35,8
32,5	189	215	–	26	2,58	36,4
35,0	188	211	294	23	2,62	37,0
37,5	193	214	300	21	2,64	37,7
40,0	194	213	291	19	2,663	38,53
42,5	199	216	290	17	2,70	38,9
45,0	202	217	296	15	2,747	39,4
47,5	210	223	299	14	2,751	40,36

Температури склування знижуються в міру зменшення концентрації оксиду ванадію. Це пов'язано із заміщенням міцних O-B-O зв'язків слабкими O-V-O зв'язками, що веде до зниження величини активаційного бар'єру для перебудови структури. Відомо також, що концентрація оксидів

лужних металів впливає на характеристичні температури: зростання концентрації оксидів лужних металів призводить, як правило, до зміщення температури склування в низькотемпературну область, що пов'язано з розривами в сітці скла, викликаними лужними іонами. В цьому випадку концентрація оксиду літію залишається постійною, тому її вплив на зміну характеристичних температур можна виключити. При високих концентраціях V_2O_5 є склоутворюючим оксидом і бере участь у формуванні сітки скла, утворюючи одиниці $[VO_4]$, які є структурними аналогами фосфатних тетраедричних угруповань, і / або групи $[VO_6]$. В останньому випадку може відбуватися ущільнення сітки скла за рахунок збільшення її пов'язаності і, як наслідок, спостерігається зсув температур склування і кристалізації в високотемпературну область. Крім збільшення характеристичних температур досліджених стекол, слід звернути увагу на зменшення термічної стабільності стекол. Як відомо, термічна стабільність стекол характеризує їх здатність залишатися в склоподібному стані при температурах вище температури склування: чим менше отримана різниця температур, тим більш схильне до девітріфікації скло, і тим вищі швидкості охолодження потрібні для його отримання [63].

2.8. Вплив температури на характеристики розроблених джерел білого випромінювання. Порівняння із характеристиками комерційних «білих» світлодіодів

Нами були проведені тестові дослідження теплової стабільності випромінювання джерела «білого» світла, скомбінованого нами із комерційного світлодіода «монохроматичного» випромінювання та розробленого нами люмінесцентного конвертора світла (ЛКС), що покривав випромінювальну поверхню світлодіода.

Для тестових досліджень застосовано промислові світлодіоди InGaN/AlGaN/GaN марки TWUV365P1WE10, виготовлені методом

МОСVD на сапфіровій підкладці з максимумом довжини хвилі випромінювання (за даними виробника) $\lambda = 365$ нм та електричною потужністю $P_{\text{ел}} \approx 1$ Вт, площа структури 1 мм^2 . Детально із структурою СД такого типу можна ознайомитися в роботах в [95-97]. Зокрема, це: *n*-область легована Si, *p*-область Mg, квантова яма – шар $\text{In}_{0,02}\text{Ga}_{0,98}\text{N}$ товщиною $\approx 30 \text{ \AA}$.

Як люмінесцентне покриття (ЛКС) використано розроблену нами склокераміку складу $46,7\text{K}_2\text{O} - 30,9\text{WO}_3 - 15,9\text{P}_2\text{O}_5 - 0,9\text{V}_2\text{O}_5 - 5,6\text{Eu}_2\text{O}_3$. Так як спектри та інтенсивність випромінювання комерційних СД залежать від струму, що проходить через пристрій, то для їх живлення використовувалося стабілізоване джерело струму. При вимірюваннях температурної залежності спектрів та інтенсивності випромінювання комбінованих систем «СД+ЛКС» величина струму складала 257 мА. Для порівняння проведено також дослідження теплової стабільності комерційного «білого» світлодіода, де покриття виготовлено із силікону, інкорпорованого порошком YAG, леговано іонами церію. В інтервалі температур $21 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$ струм через такий «білий» світлодіод зростав від 104 мА до значення 113 мА. Спектри випромінювання зазначених джерел світла вимірювалися за допомогою спектрометра ДМР-4 із фотопомножувачем ФЕП-106.

На рис. 2.25 наведено спектри випромінювання «білого» СД, одержані при різних його температурах. На цьому рисунку спектри для зручності їх перегляду зміщено по вертикальній осі.

«Білим» кольором свого випромінювання цей СД завдячує суперпозиції електролюмінесценції, власне, самого СД: спектральний діапазон $420 - 480$ нм та люмінесценції конвертора, яким покрито світлодіод: діапазон $450 - 750$ нм.

З підвищенням температури, в діапазоні $21 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$, спектральний розподіл випромінювання цього «білого» СД змінюється не дуже сильно. Разом із тим, детальний розгляд показує, що з підвищенням температури

смуга електролюмінесценції зміщується в довгохвильовий бік, а її інтенсивність падає (рис. 2.26). Зміщення максимуму цієї смуги в діапазоні температур 21 – 105 °С є близьким до лінійного і складає близько 3,5 нм (рис. 2.27). При зростанні температури спостерігається падіння інтенсивності свічення і в довгохвильовій смугі, також (рис. 2.28). Як показують дані рис. 2.29, падіння інтенсивності обох смуг відбувається із близькою швидкістю, а тому відношення інтенсивності цих смуг з температурою майже не змінюється (див. рис. 2.29, крива 3).

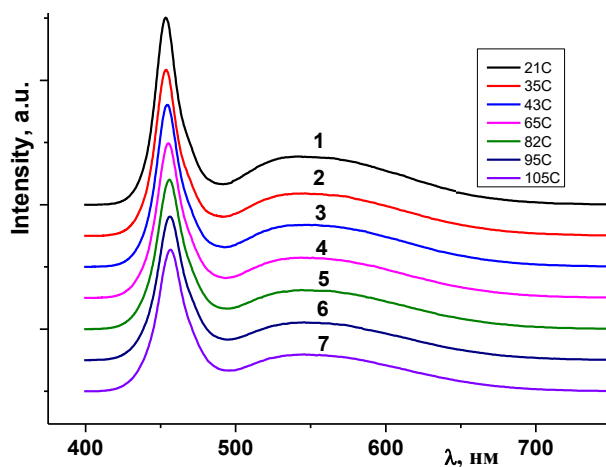


Рисунок 2.25 – Спектри випромінювання «білого» СД при різних температурах: 21 (1), 35 (2), 43 (3), 65 (4), 82 (5), 95 (6) та 105 °С (7).

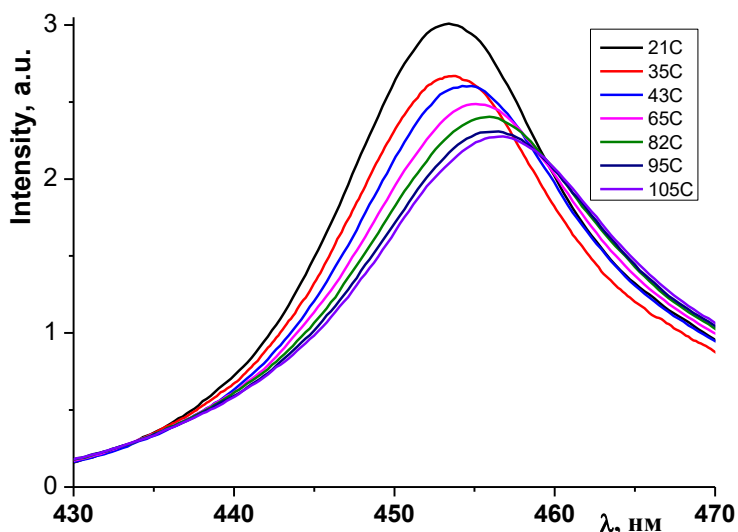


Рисунок 2.26 Короткохвильова частина спектрів випромінювання «білого» СД при різних температурах. Температури зазначено на рисунку.

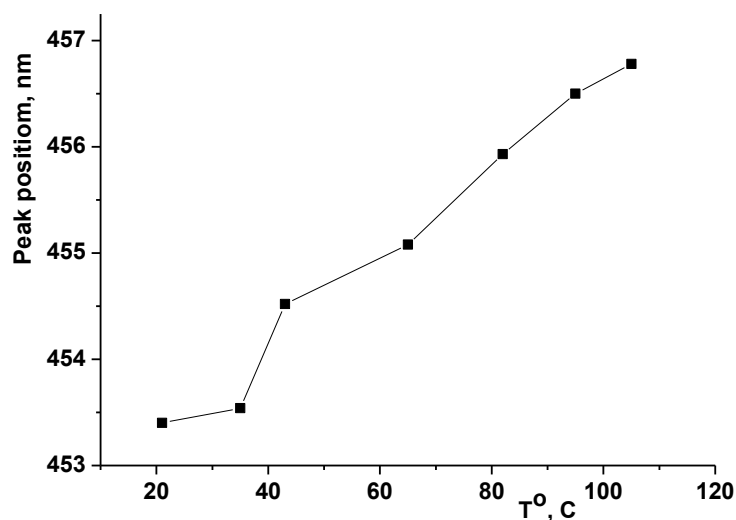


Рисунок 2.27 Положення максимуму короткохвильової смуги в спектрах випромінювання «білого» СД в залежності від температури

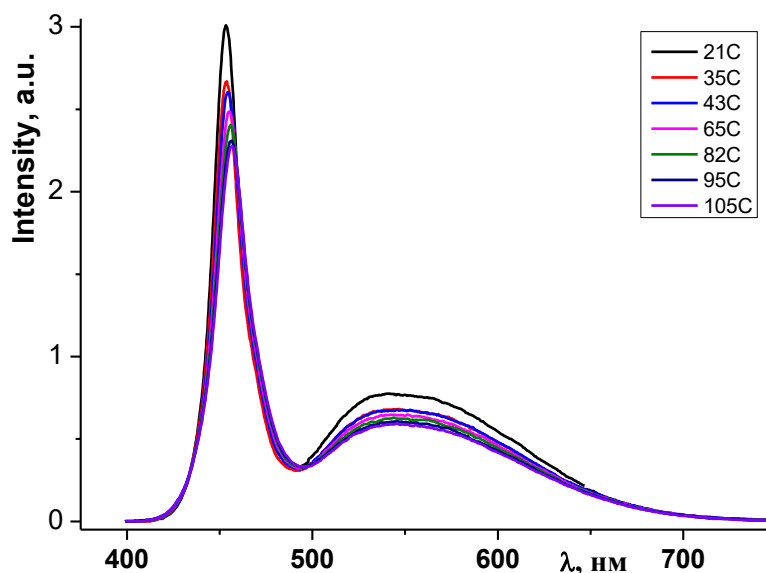


Рисунок 2.28 Спектри випромінювання «білого» СД при різних температурах. Температури зазначено на рисунку.

Такого ж типу тестові вимірювання впливу температури на характеристики свічення було виконано і для модельного «білого» СД, виготовленого нами. Так, спектри випромінювання модельного СД в усьому діапазоні можна бачити на рис. 2.30.

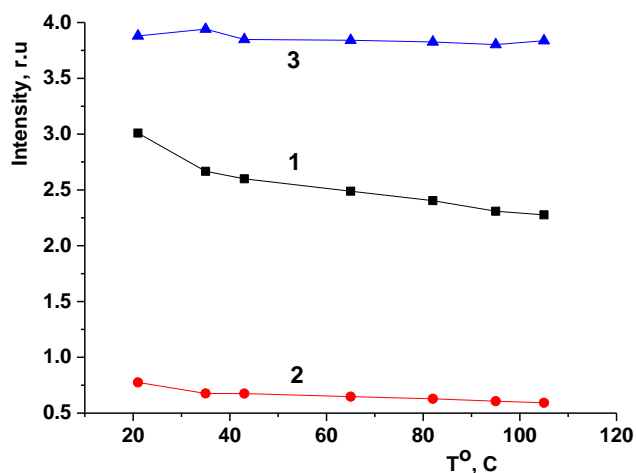


Рисунок 2.29 Залежність від температури пікової інтенсивності короткохвильової (1) та довгохвильової смуг (2) випромінювання та їх відношення для «білого» СД (3)

Як і для випадку комерційного «білого» СД, тут спостерігається дві смуги випромінювання: короткохвильова - в діапазоні 350 – 450 нм та довгохвильова – в діапазоні 465 - 750 нм. Обидві смуги є складнішими за структурою, якщо порівнювати із комерційним «білим» СД, Неважко зрозуміти, що спектральні деталі, спостережені в діапазоні 360 – 460 нм, обумовлено особливостями поглинання УФ свічення базового СД в склокерамічному покритті. В першу чергу, це поглинання обумовлено $f-f$ переходами в РЗЕ іонах Eu^{3+} . Вузькі лінії в спектрі довгохвильової смуги на рис. 2.30, навпаки, обумовлено радіаційними $f-f$ переходами в РЗЕ іонах Eu^{3+} . Широку ж смугу люмінесценції в діапазоні 465 - 750 нм обумовлено люмінесценцією скляної матриці.

Подібно до випадку комерційного «білого» СД, смуга свічення базового СД зазнає довгохвильового зміщення, а її інтенсивність зменшується при підвищенні температури (рис. 2.31 та 2.32).

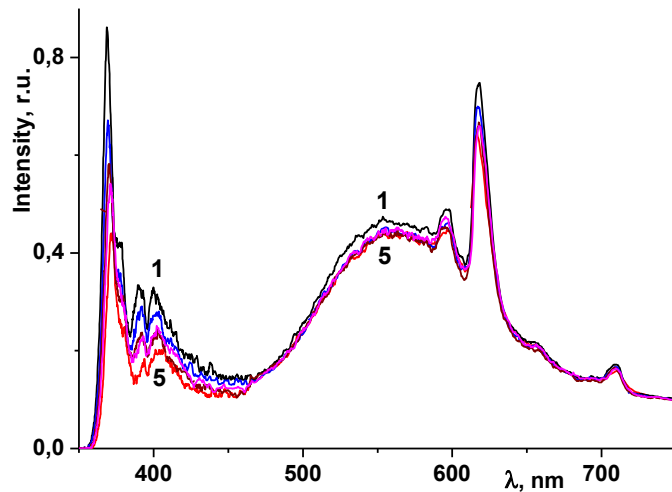


Рисунок 2.30 – Спектри випромінювання комбінованої системи «СД+ЛКС» при температурах від 22 (1) до 96 °С (5)

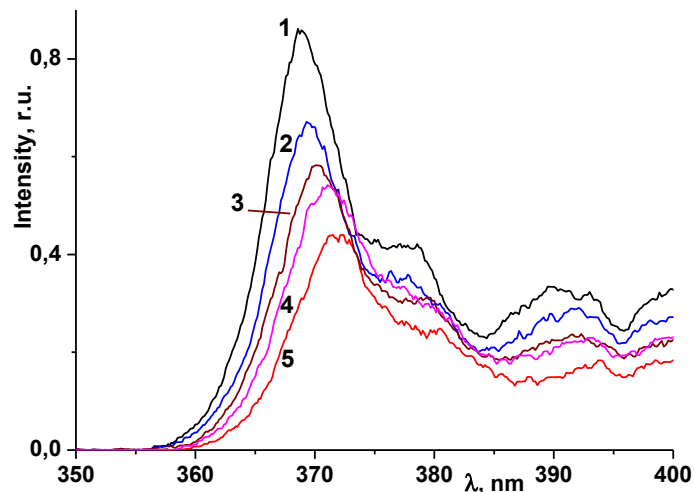


Рисунок 2.31 Область спектра випромінювання базового СВД в спектрі свічення комбінованої системи «СВД+ЛКС» в залежності від температури; $T = 22$ (1), 35 (2), 58 (3), 80 (4) та 96 °С (5)

На відміну від аналізу спектрів комерційного «білого» СД, тут, оцінювання впливу температури на випромінювання комбінованої системи «СВД+ЛКС» ми виконуємо з урахування інтегральної за спектром інтенсивності випромінювання на двох, згаданих вище, ділянках спектра: 35- 0450 та 465 – 750 нм, а також, у повному спектральному діапазоні: 350 – 750 нм (рис. 2.32).

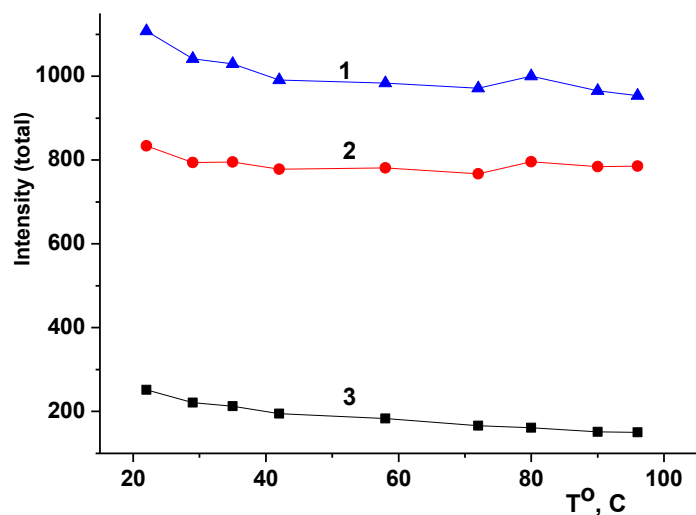


Рисунок 2.32 – Температурна залежність інтенсивності випромінювання комбінованої системи «СВД+ ЛКС»: 1 – інтегральна за спектром, 2 – область випромінювання покриття ЛКС (465 – 750 нм), 3 – область випромінювання базового світлодіода (350 – 450 нм)

Легко бачити, що як і у випадку комерційного СД, інтенсивність випромінювання базового СД (діапазон 350 – 450 нм) помітно зменшується із підвищенням температури (рис. 2.32, крива 3). Разом із тим, спостерігається і відмінність, як полягає в тому, що інтенсивність свічення виготовленого нами покриття (рис. 2.32, крива 2) зменшується повільніше, ніж інтенсивність свічення базового СД. Останнє є перевагою покриття, виконаного нами на основі оксидного скла, порівняно із покриттям, виготовленим на основі полімерної матриці (комерційний «білий» світлодіод).

Цей висновок підтверджується наведеним нижче рисунком 2.33, де порівнюються температурні залежності інтегральної інтенсивності випромінювання комерційного «білого» СД та розробленої нами системи.

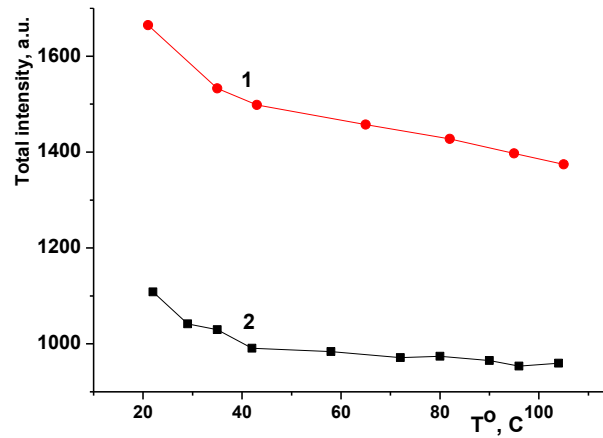


Рисунок 2.33 – Залежність інтегральної за спектром інтенсивності випромінювання СВД (1) та комбінованої системи «СВД+ЛКС» (2) від температури.

Для зручності порівняння, на рис. 2.34 наведені вище дані пронормовано в найнижчій температурній точці.

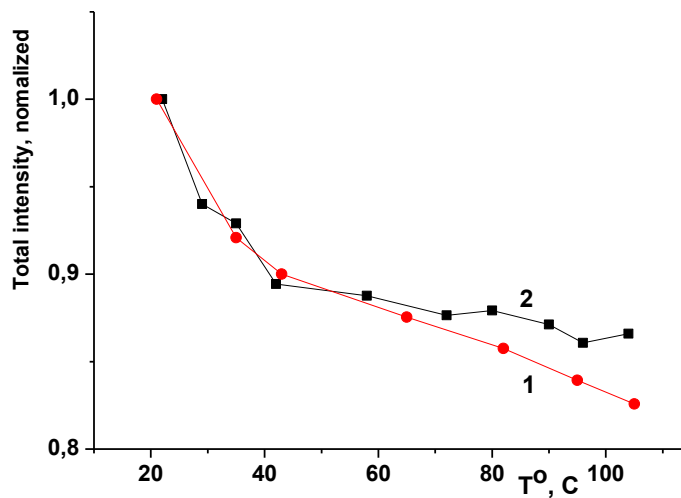


Рисунок 2.34 – Нормована залежність від температури інтегральної за спектром інтенсивності випромінювання СВД (1) ($\lambda_{ex} = 365$ нм) та комбінованої системи «СВД+ЛКС» (2)

Очевидною перевагою, розробленої системи, як це впливає із рис. 2.34, є те, що, для температур вищих за 50 °С, інтенсивність нашої системи зменшується помітно повільніше із підвищенням температури, ніж для

випадку комерційного «білого» СД (4 % різниці в точках з найвищою температурою).

Слід зазначити, що ми використовувала не дуже потужні світлодіоди (~ 1 Вт), і розігрівання досліджених систем відбувалося не за рахунок внутрішнього тепла, що виділяється внаслідок проходження струму, а за рахунок зовнішнього нагріву. Ця обставина може зменшити прояв теплових ефектів. Підтвердженням цього міркування є той факт, що різниця в нормованій інтенсивності зростає втричі (~ 12%), якщо досліджені джерела витримувати при температурі 105 °С протягом однієї години. Отже, для одержання більш коректних результатів з описаного питання слід було би провести додаткові експерименти з використанням потужних світлодіодних джерел світла.

2.9. Боратні стекла як основа скло-керамічних композитів

Боратні матеріали різного типу уже давно знаходять широке застосування як в науці, технологіях, так і техніці. Тим не менше, активні дослідження матеріалів на основі боратів продовжуються весь час, що обумовлено складністю їх структур і властивостей. В результаті таких перманентних досліджень весь час змінюються концепції щодо структури боратних стекел, ролі окремих компонентів тощо. Сприяє збагаченню уявлень щодо структури і властивостей боратних матеріалів залучення до досліджень новітніх експериментальних та теоретичних підходів, серед яких, зокрема, широко використовується порівняння характеристик стекел із такими ж для кристалічних сполук подібного складу.

Структура боратних стекел. Боратне скло структурно складається з борокисневих груп (тетраборатних, триборатних і т.д.), які, за аналогією до кристалічних боратів, об'єднуються містковими атомами кисню [84, 98, 99].

Теорію структури боратного скла було побудовано Ян Крог-Мое [99], і вона є широко, якщо не універсально, прийнятою і дотепер. Хоча багато деталей все ще є спірними, теорія Крога-Мое є такою, з якою порівнюють нові дані і поняття. З цієї причини, стисло викладено основні її положення і висновки.

Крог-Мое стверджував, що основою боратів є не просто випадкова мережа VO_3 трикутників і VO_4 тетраедрів, з'єднаних в кутах, а вони «фактично містять чітко визначені і стабільні боратні угруповання, як сегменти неупорядкованої структури». Ті боратні групи, які входять до складу скла, повинні бути ідентичні із групами, які зустрічаються в кристалічному бораті із складом, що є близьким до складу такого скла. Однак у зв'язку з можливими термодинамічними або кінетичними міркуваннями не всі поліборатні аніони, наявні в кристалічних матеріалах, повинні бути присутніми у склі.

Можливо, найзагальнішим твердженням теорії Крог-Мое є те, що боратне скло має містити кількість поліборатних угруповань співмірну із їх кількістю у споріднених кристалічних матеріалах. Із теоретичних міркувань випливає, що в інтервалі композиції до 34 мол. % лужного або срібного оксидів існують лише чотири різні види структурних угруповань. Це бороксол, пентаборат, триборат, і диборатні групи. Більш конкретні теорії розвивають це питання далі і стверджують, що пентаборатні і триборатні групи завжди зустрічаються парами. Такі пентаборат – триборатні групи, разом називають «тетраборатними», навіть якщо вони не завжди є зв'язаними.

Таким чином, теорія Крога-Мое щодо лужних і срібних боратних стекол стверджує, що первинними структурними угруповання в склі при ~ 34 моль % оксиду - модифікатора є: бороксольні кільця, тетраборатні і диборатні групи. Відносну кількість цих груп, як функції складу, теорія Крога-Мое не передбачає.

Теоретичні розрахунки складних систем типу боратного скла, є потужним інструментом розуміння їх просторової і електронної та коливальної структур.

Для розрахунків, як правило, довжину боро-кисневого зв'язку беруть рівною 1.37 Å. Довжина киснево-водневого зв'язку становить при цьому 0.96 Å; кут між зв'язками з бором і воднем з одним і тим же киснем: (\angle ВОН) - 120°. Кут \angle ОВО) є 120°, а кут \angle ВОВ) є 120° у бороксольному кільці та 130° - зовнішній до нього.

«Чисті» заряди, обчислені за Малікеном, складають для В, О та Н: +0,60, -0,4, та 0,2 відповідно, при використанні базису STO-3G. Використання більш гнучкого базису 4-31G, дає такі значення зарядів для В, О та Н: +1,25, - 0,84 та +0,43 відповідно.

Фазовий склад і фазове розділення в боратних системах. Існування декількох фаз та їх розділення можуть суттєвим чином визначати властивості боратних стекол. Виникнення поділу фаз в стеклах, які зазвичай, вважаються однорідними, може, призвести до неправильних інтерпретацій результатів структурно - чутливих вимірювань. Тому, вивченню цього питання завжди приділялося багато уваги. Тим не менше, виникнення метастабільної (субрідинної) незмішуваності в масштабі 5 – 500 нм в гарно вивченій лужно-боратній системі було підтверджено лише у 1958 році. Згодом це явище було досліджено в системі боратів свинцю, в системі $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, в натрієвій боросилікатній системі та для всіх п'яти лужно-боратних систем.

Поділ фаз є інтересним також з погляду структури скла в шкалі ≤ 20 Å. Вважається, що кластеризація іонів модифікатора є власною структурною властивістю багатьох однорідних стекол. Таким чином, метастабільне розділення фаз можна розглядати як стадію розвитку цього внутрішнього явища кластеризації (рис. 2.35).

Флуктуації структури лужно- боратного скла (лужні оксиди: літію, натрію, калію, рубідію та цезію). Не було знайдено доказів

субмікрогетерогенної структури у склоподібному тілі оксиду V_2O_5 : тут спостерігалися тільки теплові коливання густини. Навпаки, лужноборатне скло показувало субмікрогетерогенну структуру з великими і малими областями неоднорідності та структуру густини і флуктуації концентрації. Розміри великих областей неоднорідності були оцінені як 20 – 30 нм.

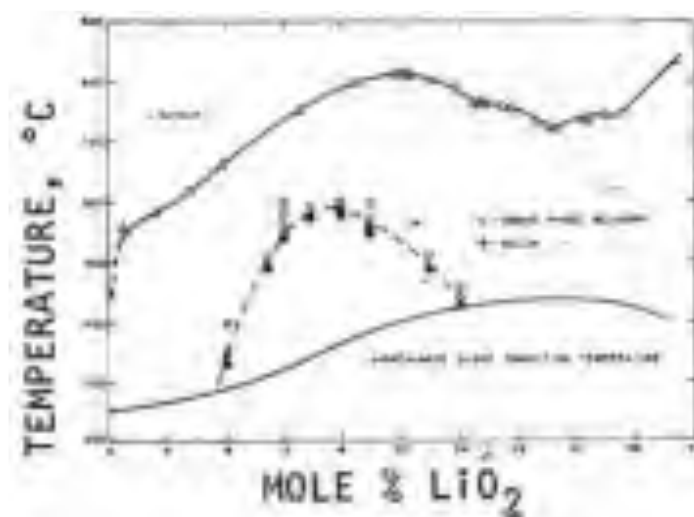


Рисунок 2.35. - Фазові діаграми, що показують субліквідус межі змішуваності в системі $Na_2O-V_2O_5$.

Для стекел із низьким вмістом лужного оксиду спостерігалось утворення неоднорідних областей невеликих розмірів: від 15 до 20 А. Ці області є проявом як групування іонів лужних металів, так і зміна структури ближнього порядку.

Характер зміни кривої ліквідусу натрієво-боратного скла дозволяє можливе існування суб-ліквідусного фазового поділу.

Електронно-мікроскопічні дослідження нагрітих зразків стекел, що містять від 6 до 26% Na_2O , також виявили структури, які були пояснені як обумовлені процесами фазового поділу. Области значної неоднорідності в лужноборатних стеклах менше виражені, ніж для силікатних: їх розміри є в околі 20 – 30 нм [84].

Структура боратних стекел та їх оптичні властивості.

Характеристики коливань фундаментальних поліборатних груп можуть бути виявлені в інфрачервоних спектрах гідратованих боратних сполук та відповідних безводних сполук. Дослідження Раман – розсіювання та ІЧ - поглинання боратних та боросилікатних стекел показали присутність бороксолу, тетраборату і диборатних груп в лужноборатних стеклах, що, в цілому, узгоджувалося із прогнозами Круга-Мое. Дані Раман – розсіювання також показали, що невелика кількість "вільних" VO_3 і VO_4 одиниць також є присутньою в стеклах.

Спектроскопічні методи, зокрема, лазерно-індуковане звуження ліній люмінесценції (FLN), може бути потужним інструментом вивчення особливостей структури і ефектів упорядкування/розупорядкування в твердих тілах. У склі лужних боратів відносна кількість одиниць VO_3 та VO_4 залежить від мольної частки оксиду лугу. Структурні зміни пов'язані із цими властивостями, в принципі, можуть бути виявлені із використанням явища звуження лінії флуоресценції. Парамагнітні іони зазвичай входять до скла як міжвузлові катіони, що модифікують мережу, а не як іони заміщення.

Тому, внаслідок відмінності у взаємодії із найближчими сусідами та в багатокомпонентному склі локальні поля для окремих парамагнітних іонів відрізняються. Це призводить до відмінностей між положеннями енергетичних рівнів і імовірностей випромінювальних та безвипромінювальних переходів. При широкосмуговому збудженні ці особливості очевидним чином виявляються у великих ширинах смуг оптичного поглинання та ліній випромінювання, а також, через неекспоненціальність розпаду збуджених станів. Одночасне спостереження даних із багатьох позицій перешкоджає аналізу зміни структури боратного скла в залежності від зміни його складу. Ця перепона може бути подолана за допомогою вузькосмугового збудження. У цьому випадку збуджуються тільки ті іони, що знаходяться у резонансі із

довжиною хвилі збудження в межах однорідної ширини ліній поглинання. В умовах відсутності переносу енергії збудження між іонами ширина лінії флуоресценції дається виразом $\delta = 2\gamma_{\text{homo}} + \gamma_{\text{instr}}$. Тут γ_{homo} - є однорідна ширина лінії, що виникає внаслідок розширення початкового та кінцевого станів, а γ_{instr} - інструментальна ширина лінії, обумовлена спектральною роздільною здатністю джерела і система реєстрації.

Звуження ліній флуоресценції в цілому, а для Eu^{3+} у лужноборатних стеклах - зокрема, є відомим із кінця 60-х. Пізніше, для збудження було використано лазерні джерела, що дозволило дослідити розподіл іонів за неоднорідними локальними позиціями. За отриманими лініями звужених спектрів були розроблені координатні моделі, які дають кореляцію спотворення структури із відносною величиною і знаком вимірних параметрів кристалічного поля.

Тривалентний європій використовується як зонд-іон, оскільки він має відносно просту схему енергетичних рівнів, переходи між якими знаходяться у зручній для експериментальних досліджень області довжин хвиль. Крім того, FLN для Eu^{3+} вивчали в силікатних і фосфатних стеклах і, таким чином, їх поведінку у боратному склі можна порівняти з тим, що спостерігаються в інших оксидних стеклах.

Для зменшення однорідної ширини всі спектри реєстрували при 2 К. Так як однорідна ширина при переході ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ є $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, то спостережувана ширина є мірою неоднорідного розширення. Три і п'яти компонентні спектри свічення на переходах ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ та ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ розділяються при FLN експериментах, а отже симетрія позицій іонів Eu^{3+} є достатньо низькою, щоби повністю знімати виродження.

Сила кристалічного поля на позиціях Eu^{3+} змінюється із зростанням вмісту Li_2O , оскільки бор, із трьома оксигенами координації, заміщується бором із чотирма оксигенами і модифікованою мережею Li^+ - катіонів.

Зростання ковалентності зменшує параметри Racah , що, в свою чергу, зменшує ${}^5\text{D} - {}^7\text{F}$ енергетичне розділення: нефелоксетический ефект. Тому

низькоенергетична сторона неоднорідно розширеного переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ відповідає позиціям із сильною Eu-O взаємодією та ковалентністю. Протилежне стосується високо-енергетичної сторони. Це показує, що високо-енергетична сторона спектрів збудження відповідає позиціям, де переважають трикутники VO_3 .

Оскільки вимірювання FLN є досить структурно-чутливими, то спостережені додаткові лінії можуть бути наслідком фазового розділення, однак, це питання потребує подальшого вивчення [84].

В літературі повідомлялися дані щодо коефіцієнтів заломлення, дисперсії, краю УФ поглинання боратних стекел. Так, коефіцієнт заломлення виявляє сильну зміну в межах концентрацій Na_2O між 12 та 20 мол. %. Загально прийнятим є вважати, що край УФ поглинання визначається силою зв'язку між атомами кисню. Край поглинання відповідає переходу електрона, що належить до атома кисню, в збуджений стан. Будь-яка зміна кисневого зв'язку в мережі скла, наприклад, утворення не-місткового кисню шляхом введення лужного оксиду, змінює характеристики поглинання до більших довжин хвиль. При зміні кількості Na_2O між 0 та 15 % край УФ поглинання зміщується тільки на 6 нм, тоді як між 15 та 20 % в системі $Na_2O - B_2O_3$ край поглинання зміщується на 27 нм. Цей ефект пов'язують із зростанням кількості незв'язаного кисню.

Вимірювання ближнього інфрачервоного поглинання скла надають структурну інформацію конкретно щодо кількості води, що міститься в структурі скла. Імовірність існування великої кількості OH груп є високою, особливо коли скло було розплавлено в умовах відкритої атмосфери [84].

Люмінесценція скла, як інших діелектричних матеріалів і речовин, часто визначається структурними дефектами різних видів, а отже подібна «власна» люмінесценція здатна надати інформацію стосовно структури матеріалу [99, 100]. Це твердження узгоджується із даними щодо катодолюмінесценції деяких боратних стекел [98]. Автори цієї роботи прийшли до висновку, що має бути кореляція між інтенсивністю

катодолюмінесценції лужноборатних стекол та кількістю немісткових атомів кисню (NBO) в їх структурі.

Спектри реєстрували в діапазоні оптичних довжин хвиль (390 - 800 нм). Було виявлено, що для всіх експериментальних боратних стекол спектри характеризується асиметричною смугою з максимумом близько 445 - 450 нм. При збільшенні вмісту оксиду металів у склі, інтенсивність цієї смуги зростає. Її інтенсивність в спектрах натрієвої системи є вищою, порівняно зі спектрами для літієвої системи, а максимум зміщено до довгохвильової частини спектра.

Розклад отриманих спектрів на гаусові криві показав, що вони можуть бути представлені суперпозицією трьох компонентів. Низькочастотна складова є вузькою лінією із максимумом поблизу 395 - 405 нм. Основний внесок робить смуга із максимумом в районі 440 - 450 нм. Високочастотна складова представлена смугою при 500 нм із плечем близько 560 нм. У літієвому склі це плече має більш високу інтенсивність, ніж у системі оксиду натрію. Основна зміна інтенсивності пояснюється збільшенням інтенсивності центрального компонента групи. Сама ж зміна інтенсивності корелює зі зміною частки нез'єднаних зв'язків М - О - В у структурі цих стекол.

Автори вважають, що кожен немістковий атом кисню в структурі склоборатів може діяти як іон-люміноген і формувати центр люмінесценції. Спостережена різниця в інтенсивності і формі домінуючої смуги в спектрах натрієвих і літієвих стекол показує, що вони мають різний вплив на формування немісткових зв'язків М - О - В в структурі боратних стекол, що, імовірно, пояснюється різницею іонних радіусів літію і натрію.

Кристалічний компонент композитів на основі боратів. Характерною рисою макробудови кристалів кисневих сполук бору є її існування у вигляді борокисневих комплексів, які можуть утворювати аніонну підґратку у вигляді острівків, ланцюгів, шарів та каркасу. Як і всі оксиди,

борати характеризуються значною делокалізацією електронної щільності, великою поляризованістю аніонів, мають велике електростатичне поле кристалічної ґратки в області вакансії. У залежності від типу аніонної підрешітки кристалічна структура боратів буде відзначатися щільним пакуванням кристалічної решітки або відносною "пухкістю" і, відповідно, буде характеризуватися різною сукупністю кристалофізичних параметрів та параметрів електронної будови.

Протягом останніх десятиліть накопичено значний досвід досліджень люмінесценції кристалічних боратів [101-106]. Тому, нижче дамо тільки короткий огляд опублікованих даних, із намаганням згадати різного типу боратні кристали. Внаслідок великої ширини забороненої зони, борати є гарною матрицею для люмінесцентних іонів. Так, активований європієм ортоборат, $(Y, Gd)VO_3: Eu^{3+}$, знайшов застосування як червоний люмінофор в плазмових дисплеях (PDP). Недоліком цього люмінофора є наявність інтенсивного випромінювання ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ при 593 нм у помаранчевій області видимого спектра.

В роботі [101] нещодавно досліджували люмінесцентні властивості нових типів боратних кристалів: оксиборати $LiLa_2O_2VO_3$, $LiLn_6O_5(VO_3)_3$ ($Ln = Y, Gd$) та $Li_2Lu_5O_4(VO_3)_3$ у порівнянні із даними щодо давно відомих боратів $Li_6Y(VO_3)_3$ і $Li_3La_2(VO_3)_3$; $LnVO_3$ ($Ln = La, Y$) та оксиборатів " Ln_3VO_6 " ($Ln = La, Gd$). У всіх розглянутих фазах атоми бору трикратно координовані з атомами кисню. Спільною особливістю оксиборатів є, подібно до оксидів Ln_2O_3 ($Ln =$ рідкісноземельні іони), існування підрешітки, побудованої на тетраедрах OLn_4 . РЗЕ іони лежать у високоасиметричних ділянках із зв'язками з атомами кисню тетраедрів OLn_4 значно коротшими, ніж до атомів кисню.

Перехід ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ має магнітно-дипольний характер. Його висока інтенсивність у $(Y, Gd)VO_3$ є наслідком малої імовірності $4f-4f$ електричних дипольних переходів у цій матриці. Існування останнього вимагає відсутності центру симетрії в околі РЗЕ. В структурі $(Y, Gd) VO_3$

іони РЗЕ перебувають у восьмикратній координації: шість атомів кисню складають регулярну трикутну антипризму, а відсутність центра симетрії обумовлено лише двома останніми атомами кисню. Сильноасиметричне розташування атомів кисню навколо РЗЕ в оксиборатах є сприятливим для високої імовірності електричних дипольних переходів і, отже, спектрального розподілу випромінювання Eu^{3+} із переважною червоною емісією на переході ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$: близько 620 нм.

Спектри відбивання представників кожного сімейства рідкісноземельних сполук літію показують виражене поглинання по всьому видимому діапазону, походження якого не визначено. Спектри містять широку смугу в УФ і деякі лінії, які відповідають $4f-4f$ переходам в Eu^{3+} . Смуга поглинання в УФ - це смуга переносу заряду (СТВ), що відповідає переносу електрона із 2р орбіталі кисню до порожньої орбіталі європію. Смуга збудження лежить до 300 нм, а далі хвіст - до 330 – 350 нм. Для одного із складів – смуга тягнеться аж до 350 нм.

При збудженні в смузі СТВ спостерігається досить інтенсивна червона люмінесценція, обумовлена переходами в іонах європію. Ймовірність електричних дипольних переходів $f-f$, зазвичай, для оксоборатів значно вища, ніж для боратів. Це пов'язано із сильно анізотропним середовищем іонів РЗЕ і низьким положенням станів переносу заряду. Отже, Eu^{3+} - активовані оксиборати характеризуються більш глибоким червоним випромінюванням і швидшим розпадом часу життя збуджених станів.

Цікавими із погляду оптичних, зокрема спектральних характеристик, на нашу думку, є орторомбічні кристали $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$, леговані іонами празеодиму, Pr^{3+} . В літературі також описано полімерні композити на основі полівінілового спирту, що містять нанокристаліти такого борату [102].

Інкорпорування кристалів боратів іонами важких елементів призводить до суттєвих змін їх оптичних характеристик. Зазначене,

зокрема, підтверджують результати досліджень боратних сполук $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, легованих іонами Eu^{3+} , при їх додатковому легуванні іонами Al^{3+} , La^{3+} , або ж Y^{3+} [103]. Спектр збудження цих кристалів показує смугу поглинання в області VUV із краєм поблизу 200 нм і дуже низької інтенсивності смугу переносу заряду Eu^{3+} при 226 нм (рис. 2.36). Спектр люмінесценції демонструє сильне випромінювання при 615 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) і незначне випромінювання при 594 нм (перехід $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) у $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2$, з хорошою чистотою червоного кольору. Іntenсивність ФЛ збільшується при додаванні Al^{3+} . Іntenсивність ФЛ також збільшувалася шляхом введення La^{3+} в решітку, однак чистота червоного кольору, при цьому, погіршується. Іntenсивність червоної люмінесценції є найвищою, з хорошою чистотою кольору при додаванні як Al^{3+} (10%), так і La^{3+} (0,5%).

На жаль, як видно із рис. 2.36, спектри збудження інтегрального за спектром свічення лежать тільки в діапазоні УФ світла. А отже співлегування описаного тут боратного кристала домішками іонів Y^{3+} , Al^{3+} та La^{3+} , не допомагає зсунути спектр збудження в область фіолетового світла.

Відносно маловивченими є такі рідкісноземельні борати як метаборат лантану LaB_3O_6 (LaBO) та змішаний літій-гадолінієвий ортоборат $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO). Аніонна підрешітка LaBO створена двомірними борокисневими комплексами, у випадку LGBO – ізольованими борокисневими трикутниками. Обидва кристали є сполуками зі змішаним іонно-ковалентним типом зв'язків. Найбільш імовірним місцем утворення дефектів у кристалах LaBO та LGBO може виступати катіонна підрешітка. Активування іонами РЗЕ, які мають декілька зарядових станів в залежності від типу кристалічної решітки та хімічного складу сполуки, може підвищувати або, навпаки, знижувати імовірність дефектоутворення.

Автори робіт [104, 105] досліджували монокристали LaBO і LGBO, як чисті, так активовані церієм. При цьому, було використано такі методи досліджень, як атомно-емісійний та рентгенівський дифракційний аналіз,

оптична спектроскопія, термостимульована люмінесценції та виконано аналіз наведеного оптичного поглинання.

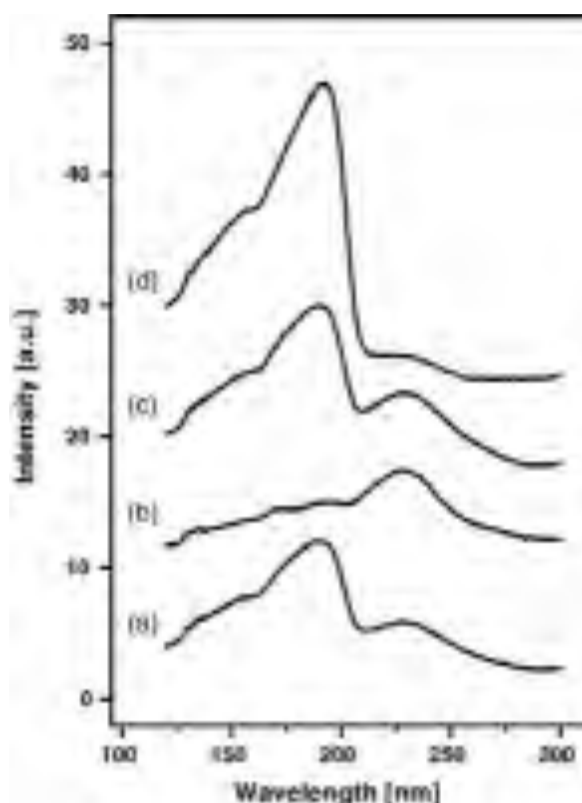


Рисунок 2.36 – Спектри збудження фосфорів: (a) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (3%); (b) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (3%), Y^{3+} (10%); (c) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$, Al^{3+} (10%); (d) $\text{BaZr}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{3+}$ (3%), La^{3+} (10%) отримані при реєстрації інтегральної за спектром люмінесценції

Було вивчено вплив умов вирощування на структурну досконалість монокристалів LGBO. Показано, що розплав LGBO схиляється до розшарування, що призводить до виникнення в монокристалах дефектів (областей, збіднених Gd). Цей ефект пов'язаний з присутністю в шихті домішкових фаз літієвих боратів, що мають температуру кристалізації близьку до температури плавлення LGBO.

Метаборат лантану LaBO належить до моноклінної сингонії, просторова група $C2/c$. Аніонна підгратка створена полімерними шарами, побудованими з двомірних борокисневих комплексів $(\text{B}_6\text{O}_{12})_\infty$, з'єднаних між собою катіонами металу за рахунок іонного зв'язку з найближчими

атомами О (рис. 2.37). Основні параметри кристалічної ґратки складають: $a = 9.946(1) \text{ \AA}$, $b = 8.163(1) \text{ \AA}$, $c = 6.4965(5) \text{ \AA}$, $\beta = 127.06(1)^\circ$. Відстані у десятикутниках La–О складають 2.416–2.823 \AA , відстані В–О в трикутнику - 1.335–1.417 \AA , в тетраедрі - 1.455–1.491 \AA .

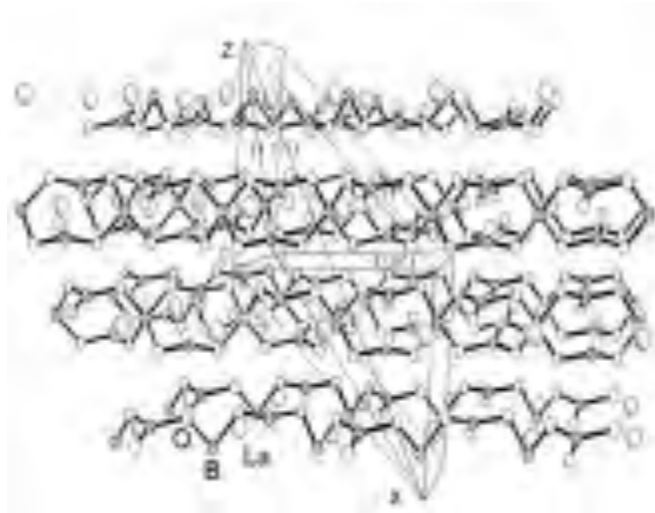


Рисунок 2.37 – Фрагмент кристалічної структури кристала LaB_3O_6 .

Кристали літій-гадолінієвого ортоборату, LGBO, належать до моноклінної сингонії, просторова група – $P2_1/c$ (рис. 2.38). Параметри елементарної комірки: $a = 7.2261(3)\text{\AA}$, $b = 16.5117(6)\text{\AA}$, $c = 6.6905(2)\text{\AA}$, $\beta = 105.361(3)^\circ$. Атоми Gd координовані вісьмома атомами О, атоми Li координовані чотирма та п'ятьма атомами О. Межатомні відстані складають: 2.351-2.556 \AA для Gd-O, 1.875-2.428 \AA для Li-O і 1,369-1,398 \AA для В-О. У кристалах LGBO атоми Gd утворюють зігзагоподібні ланцюги уздовж осі у. Відстані Gd-Gd в ланцюгу складають 3.88 \AA , а між ланцюгами - 6.65 \AA . Кристали LGBO мають спайність уздовж площин (102), (010) і (121). З'ясовано, що сколювання кристалів уздовж (102) площини відбувається внаслідок розриву зв'язків Gd-O. Сколювання уздовж площин (010) и (121) відбувається внаслідок розриву найдовших Li(3)-O (2,234 \AA) та Li(5)-O (2,419 \AA) зв'язків в Li-поліедрах.

При активуванні Ce^{3+} кристалів LaBO і LGBO виконується правило Гольдшміта ($r(\text{La}^{3+}) = 0,132 \text{ нм}$, $r(\text{Gd}^{3+}) = 0,12 \text{ нм}$, $r(\text{Ce}^{3+}) = 0,128 \text{ нм}$. Разом

з цим, церій може мати більш високий зарядовий стан «4+». Зарядовий стан буде обумовлений різницею електронегативності церію та катіону, який він заміщує.

У випадку LaBO $\chi_{\text{Ce}}(1,08) \approx \chi_{\text{La}}(1,08)$, найбільш імовірно, що активатор в кристалічній решітці буде знаходитися у стані «3+» і буде утворювати активаторний центр - $\text{Ce}_{\text{La}}^{3+}$.

У випадку LGBO , $\chi_{\text{Ce}}(1,08) \leq \chi_{\text{Gd}}(1,11)$, тобто високою є імовірність входження церію у гратку у вищому зарядовому стані «4+». Надлишковий позитивний заряд може бути компенсований катіонними вакансіями, зокрема, $\text{Li}(3)$ і $\text{Li}(5)$, як найменш зв'язаними у кристалічній гратці. Таким чином, в кристалах $\text{LGBO}:\text{Ce}$ імовірним є співіснування двох типів активаторних центрів за участю Ce^{3+} і Ce^{4+} : $\text{Ce}_{\text{Gd}}^{3+}$ - центр I типу та $\text{Ce}_{\text{Gd}}^{4+}\text{V}_{\text{Li}}^-$ - центр II типу, при створенні якого надлишковий позитивний заряд може бути скомпенсований вакансією літія V_{Li} . Але, у підсумку, співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ буде визначатися умовами вирощування кристала та його термообробкою.

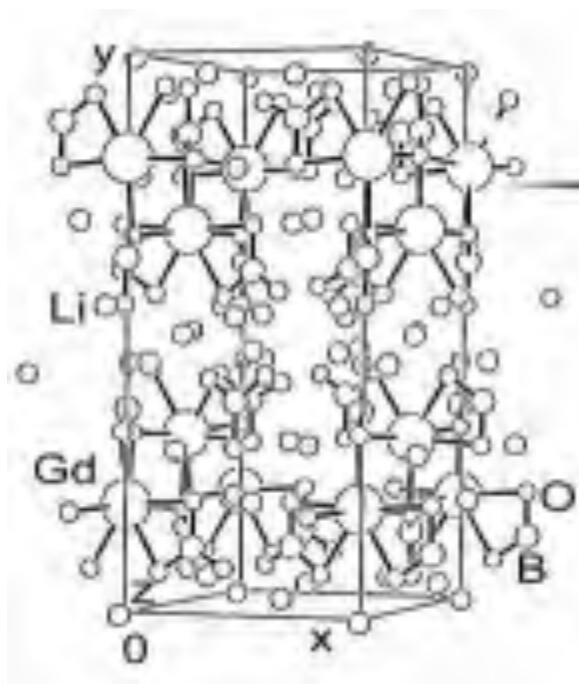


Рисунок 2.38. - Елементарна комірка кристала $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$.

Кристали LaVO є оптично прозорими в області 280 - 900 нм. Було виявлено рентгенолюмінесценцію неактивованих кристалів LaVO з максимумом при $\lambda = 342$ нм. В кристалах LaVO:Ce емісія Ce^{3+} ($\lambda=360$ нм) збуджується в області $\lambda=230 - 275$ нм. При рентгенозбудженні кристалів LaVO:Ce відбувається загасання власної емісії $\lambda = 342$ нм та спостерігається тільки активаторне свічення при $\lambda = 360$ нм.

Неактивовані кристали LGBO є оптично прозорими в області $\lambda = 330 - 900$ нм. В області $\lambda = 240 - 280$ нм знаходяться групи ліній, що відповідають переходам з основного стану $^8S_{7/2}$ іона Gd^{3+} на збуджені 6D_j і 6I_j стани. Максимум фотолімінесценції неактивованих кристалів LGBO знаходиться в області 313 нм (випромінювальна релаксація 6P_j станів іону Gd^{3+}). При активуванні LGBO церієм у спектрі поглинання з'являються максимуми $\lambda = 320$ і 350 нм, що відповідають $4f-5d$ переходам в іоні Ce^{3+} і максимум $\lambda = 300$ нм, обумовлений переносом заряду $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}^-$. Інтенсивність максимуму з $\lambda = 300$ нм залежить від співвідношення $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ і може змінюватися технологічними режимами вирощування кристала.

У спектрі фотолімінесценції опромінених кристалів LGBO:Ce спостерігалось значне зростання інтенсивності максимуму $\lambda = 395$ нм, як при збудженні в області $\lambda = 320, 350$ нм (збудження іону Ce^{3+}), так в області $\lambda = 245 - 250, 270 - 280$ нм (збудження матричного іона Gd^{3+}). ТСЛ кристалів пов'язується з розпадом F^+ - центра у кисневому оточенні активаторних центрів I типу, який стимулює випромінювальну релаксацію іонів активатора $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + e^+ + h\nu$. Показано, що при опроміненні, також, відбувається перерозподіл заряду за участю активаторного центра II типу $\text{Ce}_{\text{Gd}}^{4+} \text{V}_{\text{Li}}^- \rightleftharpoons \text{Ce}_{\text{Gd}}^{3+} \text{V}_{\text{Li}}^- \text{O}^-$.

Наведений короткий огляд структурних та оптичних властивостей складних оксидів бору, в цілому, демонструє непогані перспективи

використання подібних систем в пристроях люмінесцентної трансформації світла. Основну увагу, на наш погляд, слід приділити сполукам, що містять іони важких ртутеподібних елементів (бісмут та свинець), як такі, що забезпечують зсув поглинання та збудження люмінесценції у довгохвильовому напрямі.

Вище ми зазначили, що певні склади боратних стекел можуть бути досить перспективними для вирішення питань трансформації світла короткохвильових діапазонів (Ближній ультрафіолет та фіолет). Зокрема, за нашими спостереженнями прийнятні оптичні властивості повинно мати боратно-ванадатне скло загальної формули $yM_2O-(70-x-y)V_2O_3-xV_2O_5$, де М – лужний метал (Li, Na, K). Характеристичні температури склування такої системи, як відомо, мають тенденцію до росту в міру зростання концентрації оксиду ванадію, в той час як температура кристалізації змінюється незначним чином.

Разом з тим, сучасні технології дозволяють отримувати композиційні структури на основі складнооксидних сполук і іншими методиками [15, 107-110]. Зокрема, тут ми описуємо перші спроби застосування методу імпульсного лазерного нанесення (ІЛН) для отримання тонких плівок композиційних структур і склокерамічних покриттів, що містять ванадати лантанної дії.

Синтезовані композиційні структури були активовані люмінесцентними мікро/наночастинками складу $La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$, де домішки катіонів кальцію було використано для модифікації їх структури та функціоналізації і, як наслідок, впливу на характеристики люмінесценції, а саме, для зсуву краю спектрів збудження люмінесценції в довгохвильову сторону.

Спочатку ми опишемо властивості концентраційного ряду простих ванадато-боратних стекел, а потім перейдемо до стекел з найкращими оптичними характеристиками та склокерамічних композитних структур, де до скляної матриці додано кристалічні мікро/наночастинки.

Ванадатно-боратне скло та склокерамічні композити на його основі отримували шляхом спільного розплаву розрахованих співвідношень борної кислоти та оксиду ванадію. Концентрації аморфної ванадатної компоненти в отриманих зразках становили від 40 % до 3%. До тих складів скла, які мали найкращі оптичні властивості, потім додавалися люмінесцентні ванадатні наночастинки складу $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$. Деталі синтезу наночастинок можна знайти в роботах [111-114]. Використані склади є мультифазними, так як містять водночас фази структурних типів циркону та моноциту.

Таблиця 2.11 Склади синтезованих зразків

Назва	Склад, %		Примітка
	B_2O_3	V_2O_5	
VBG#1	60	40	
VBG#2	75	25	
VBG#3	96	4	
VBG#4	96	4	Збільшена в 5 разів вага вихідних компонентів
VBG#5	97	3	
VBG#0	100	0	
VBG#6	94	3	+ 3% $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$; вихідний ангідрид
VBG#7	94	3	+ 3% $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$
VBG#8	90	3	+ 3% $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$; + 4% ZnO

Структурні характеристики отриманих зразків досліджувались за допомогою методу рентгенофазової дифракції (РФА) з використанням дифрактометра Shimatsu 2000. Отримані результати підтвердили, що синтезовані зразки, активовані ванадатними наночастинками, мають

структуру склокераміки. Так, в спектрах РФА (рис. 2.39) спостерігаються чітко виражені широкі смуги в околі 20 і 40°, що однозначно вказує на те, що зразки сформовані боратною і ванадатною, скляними фазами, відповідно. Вузькі піки, які спостерігаються на фоні широких смуг, за своїм положенням відповідають стандарту моноклінної структури LaVO_4 (JCPDS PDF2 50-0367). Одночасний прояв в спектрах РФА як «скляної», так і кристалічної компонент підтверджує, що нам вдалось успішно синтезувати ванадато-боратні склокерамічні структури.

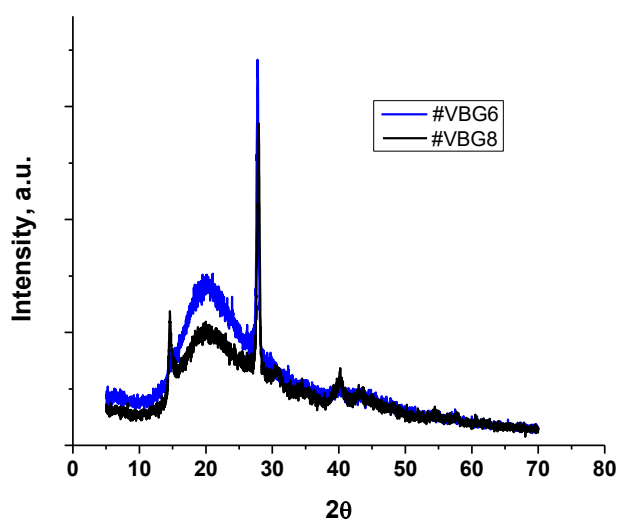


Рисунок 2.39 – Спектри РФА зразків VBG#6 і VBG#8.

Морфологічні характеристики отриманих зразків досліджувались за допомогою скануючої електронної мікроскопії. На рис. 2.40 представлено SEM зображення зразка VBG#1, зняті з різним збільшенням в трьох в точках т1, т2, т3 і т4, причому точки т1 і т2 були вибрані в центрі зразка, а точки т3 і т4 – з протилежних країв. З рис. 2.40 видно, що отримані зразки мають мозаїчну мікроструктуру, яка є добре вираженою в центрі зразка (т1 і т2). На краю зразка в отворах між мозаїками в точці т3 можна спостерігати ниткоподібні утворення. Зображення на т4 свідчить про те, що ця точка припала на скол, який демонструє щільну структуру зразка.

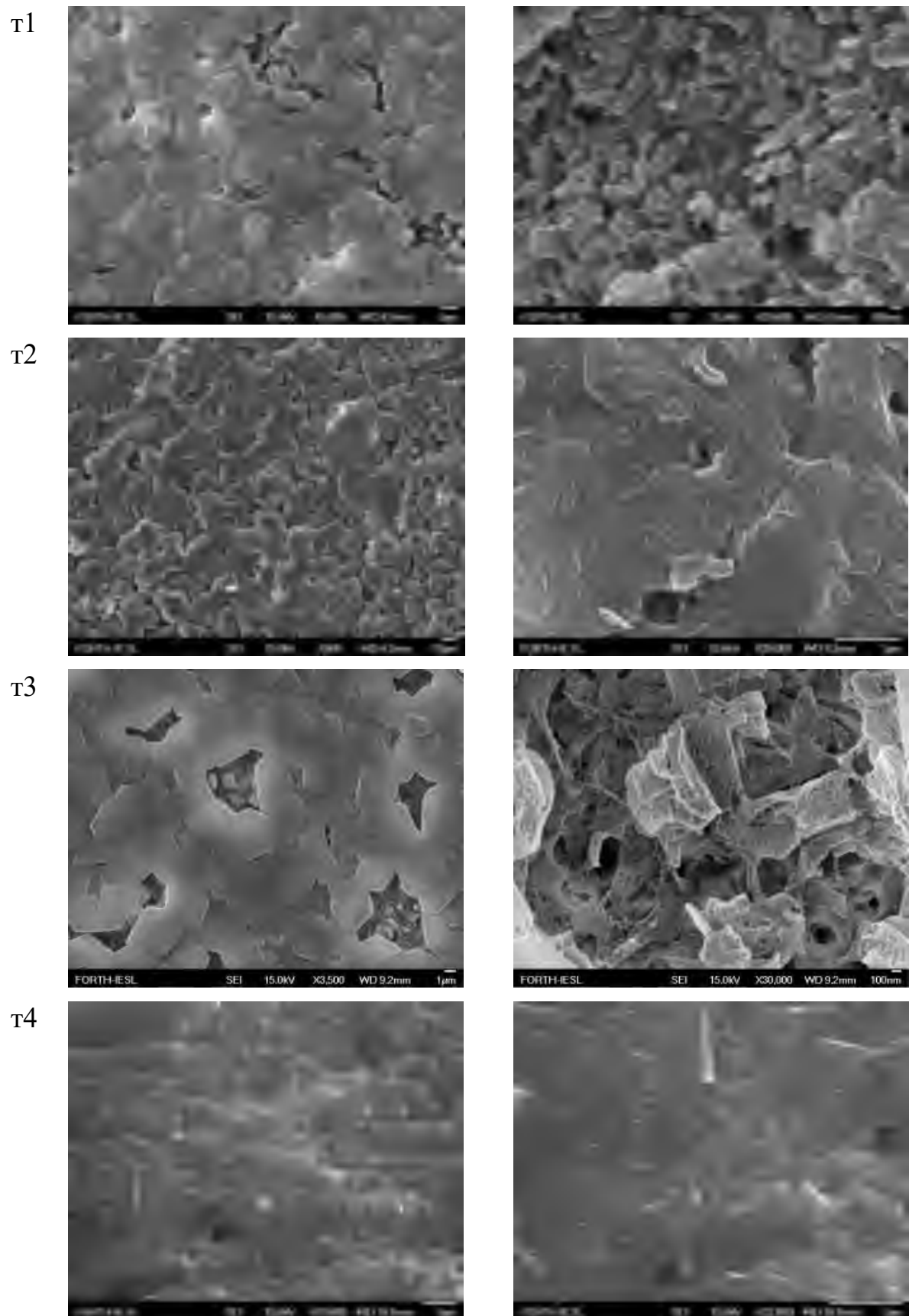


Рисунок 2.40 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла, зразок VBG#1, одержані із різним збільшенням та в різних точках: τ1, τ2, τ3 і τ4

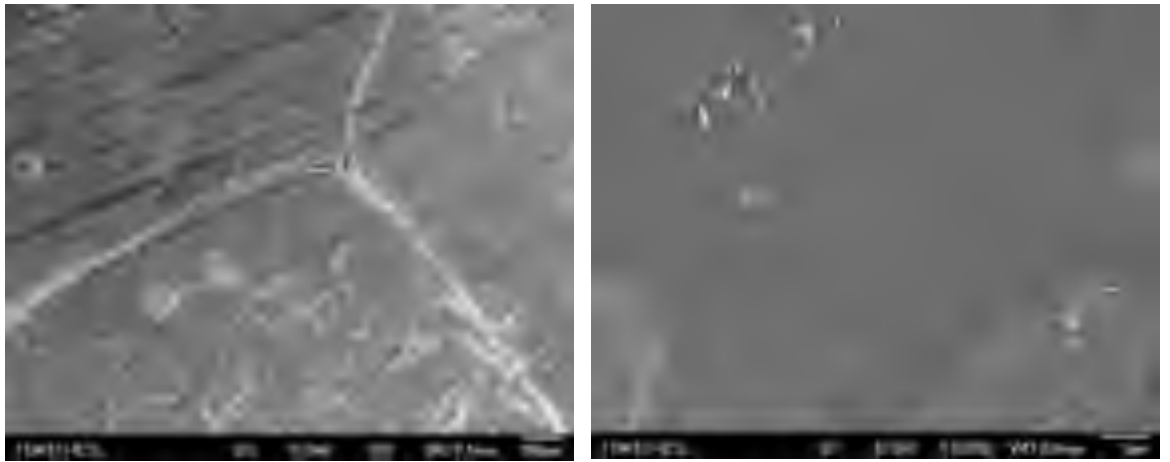
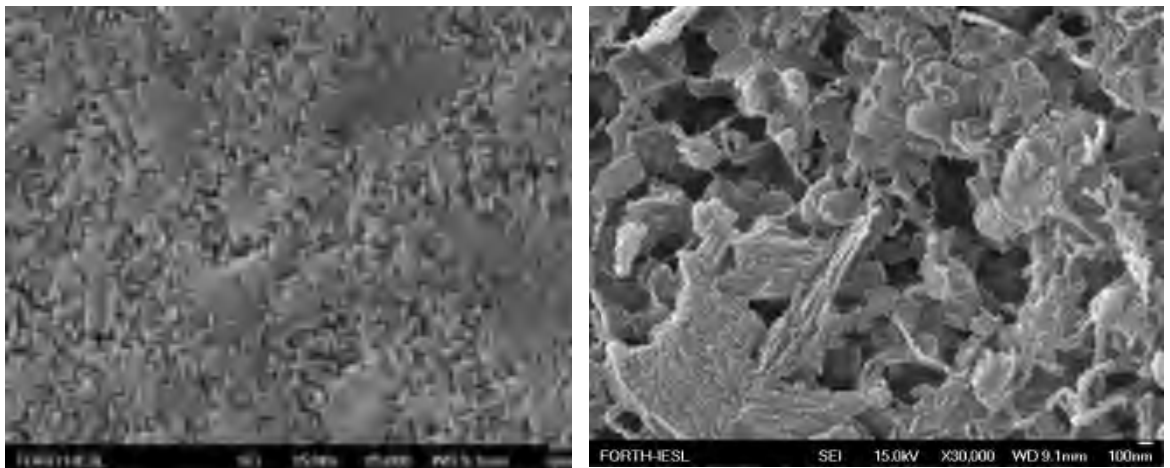


Рисунок 2.41 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла, зразок VBG#2

τ1



τ2

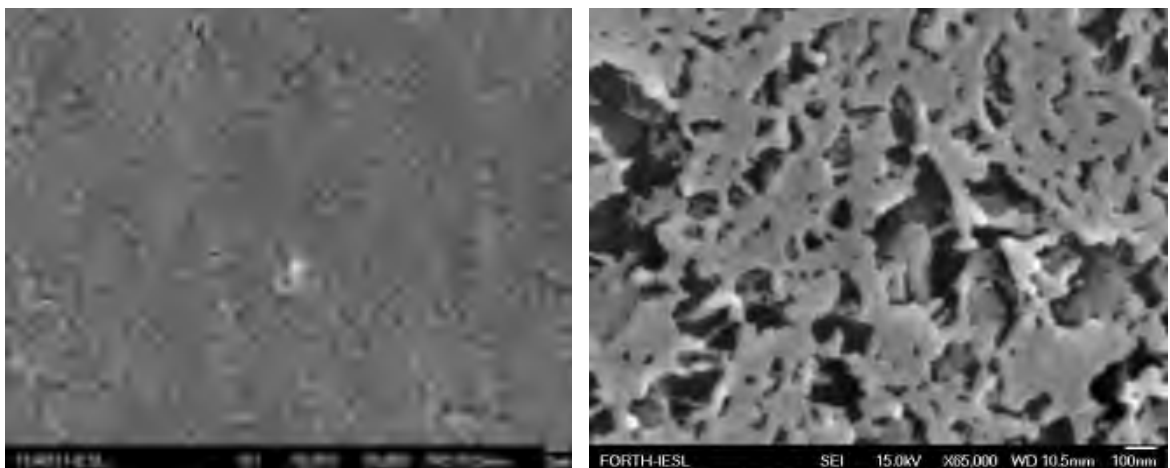


Рисунок 2.42 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла, зразок VBG#3

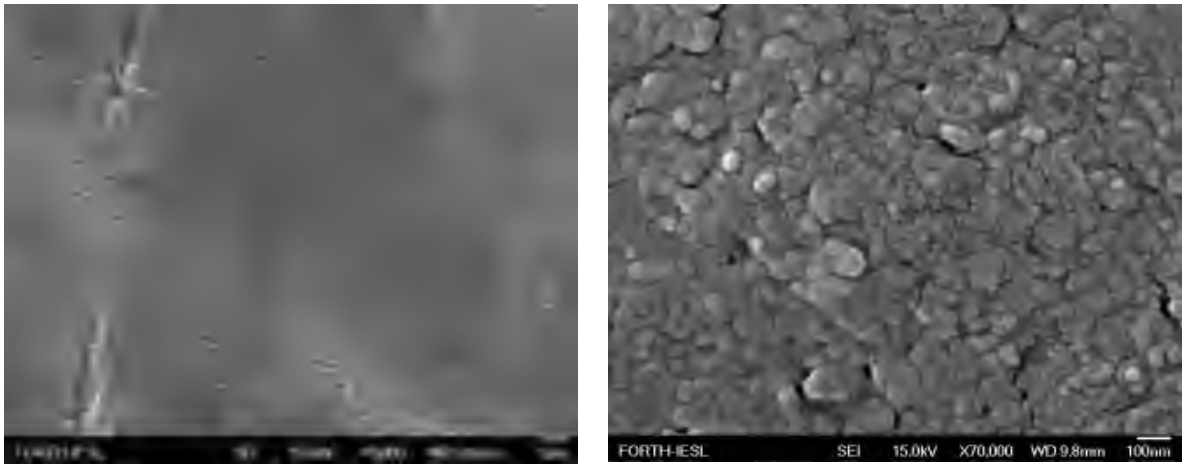


Рисунок 2.43 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла зразок VBG#4

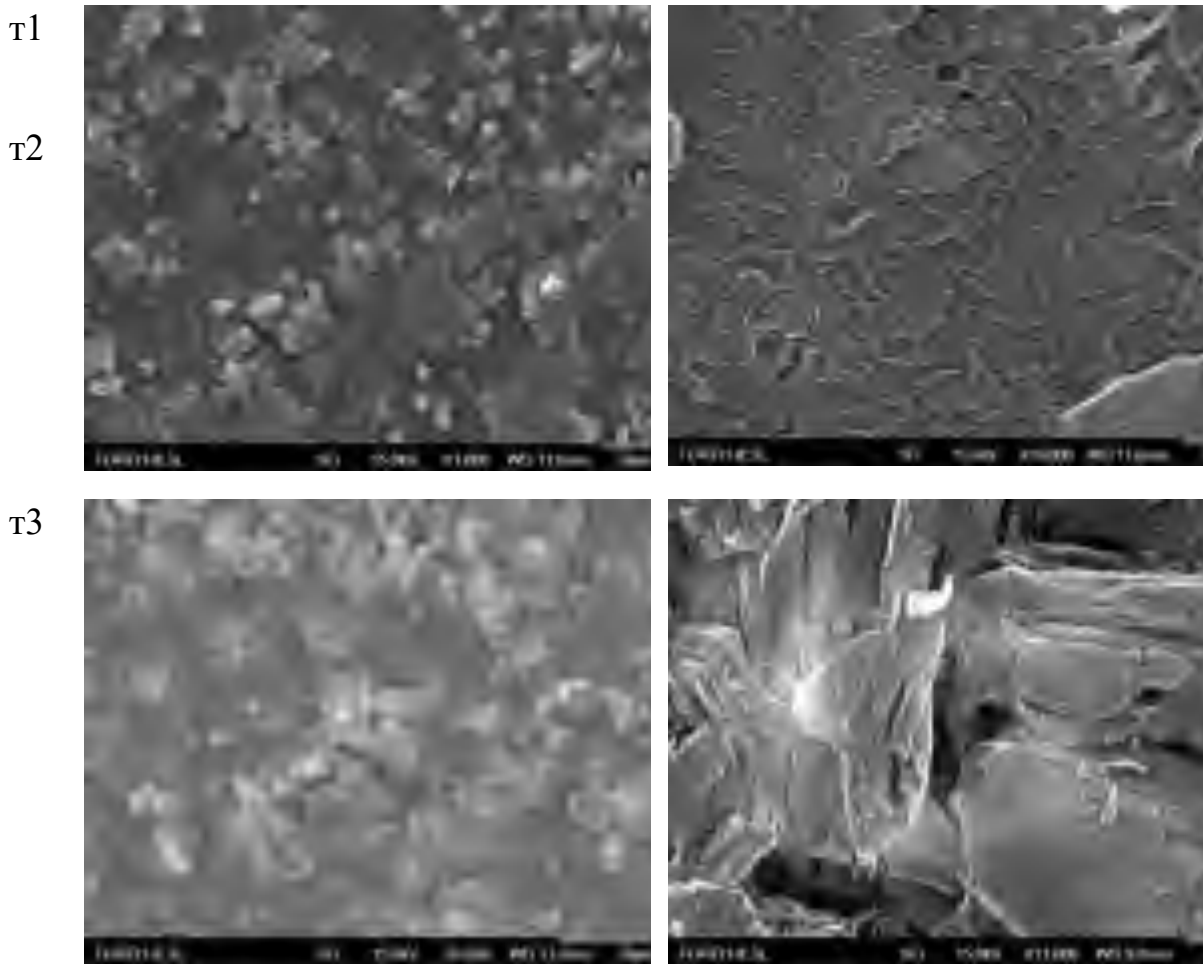


Рисунок 2.44 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла зразок VBG#5

Зменшення вмісту оксиду ванадію у скла призводить до зменшення розмірів мозаїчних зерен і до збільшення кількості пор у зразках (рис. 2.41

– 2.43). На зображеннях зразка ванадато-боратного скла з найменшим вмістом оксиду ванадію можна помітити, що зерна мозаїки сформовані щільноприлягаючими одна до одної паралельними нитками (рис. 2.44), тоді як для зразка з найбільшим вмістом оксиду ванадію зерна мали плоску поверхню (рис. 2.40). Це означає, що утворення ниткоподібних структур у зразках нашого скла пов'язане з боратною компонентою і зникає з підвищенням концентрації ванадатної компоненти.

Дійсно, дослідження виготовлених для порівняння зразків боратного скла без додавання ванадатної компоненти (зразок VBG#0) показали, що воно повністю сформоване скупченнями ниткоподібних структур, нитки розташовуються щільно і паралельно одна одній в межах одного скупчення (рис. 2.45). Між скупченнями спостерігаються пори, самі скупчення мають різні форми і орієнтації. Напрямки розташування ниток в окремих фрагментах хаотичні, деколи нитки у сусідніх фрагментах можуть бути, навіть, перпендикулярними один одному.

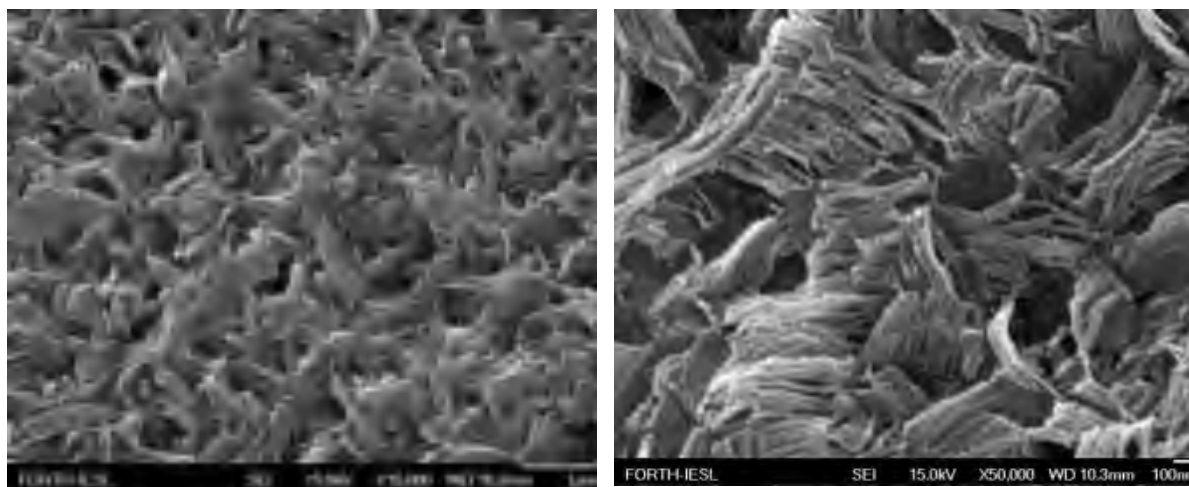


Рисунок 2.45 – СЕМ зображення ванадато-боратного скла, зразок VBG#0

Далі частину подрібненого і розтертого скла зразка VBG#0 було використано для отримання склокерамічного зразка VBG#6 з додавання кристалічних люмінесцентних наночастинок. Як видно із рис. 2.46, склокерамічний зразок, отриманий таким чином, є дрібнозернистим (зерна

10 – 20 нм, рис 2.46, т1-б), з досить однорідною основою, без ниткоподібних фрагментів, але містить вкраплення окремих фрагментів округлої форми з розмірами від 200 до 500 нм, які рівномірно розподілені по всій поверхні зразка. Ці фрагменти входять в структуру скла, деформуючи її, деколи створюючи розриви поверхні (рис. 2.46, в). На зразку можна знайти і вкраплення фрагментів з розмірами більше 1 мікрона, але такі фрагменти вже не є цілісними і розпадаються на дрібніші, у яких легко впізнати морфологію ванадатних наночастинок, які і вводилися тут до складу боратного скла. Тобто, в синтезованому нами склокерамічному зразку VBG#6 ванадатні наночастинок згруповані разом і розташовані окремими острівцями.

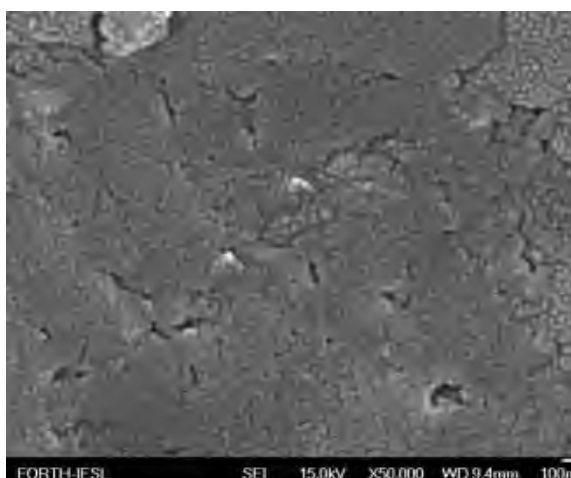
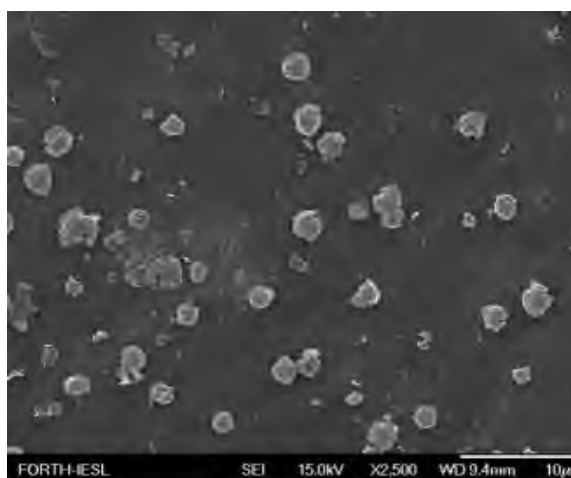
Ми припускаємо, що острівцева мікроструктура зразка VBG#6 є результатом того, що для його синтезу використовувався порошок синтезованого раніше і розтертого боратного скла. Тому, при синтезі наступних склокерамічних зразків ми додавали ванадатні частинки до початкових компонентів (борної кислоти і оксиду ванадію), щоб вони були присутні в реактивній суміші від самого початку процедури і кращу інтегрувалися в мікроструктуру скляної основи.

Дійсно, отримані таким чином зразки VBG#7 і VBG#8 характеризуються однорідною структурою (рис. 2.47 та 2.48). В них немає ниткоподібних фрагментів та включень іншого типу. Зразок VBG#7 характеризується зернистою структурою деколи з невеликим вмістом пор (рис. 2.47). Розміри зерен становлять близько 20 нм. Збільшення вмісту оксиду ванадію в склокерамічних композитах VBG#8 призводить до появи мозаїчної структури (рис. 2.48), аналогічної тій, яка спостерігалась і для скла (див. тут вище).

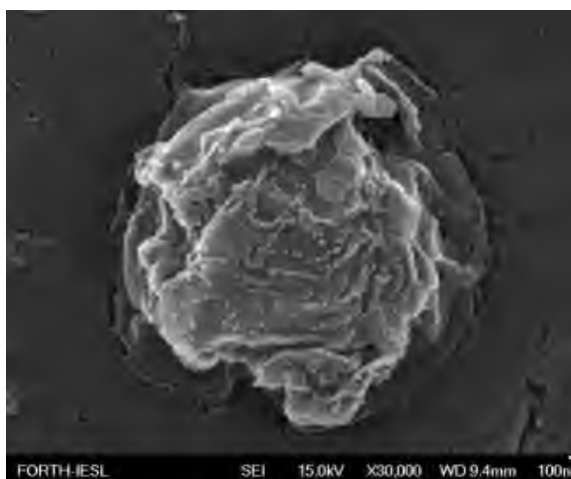
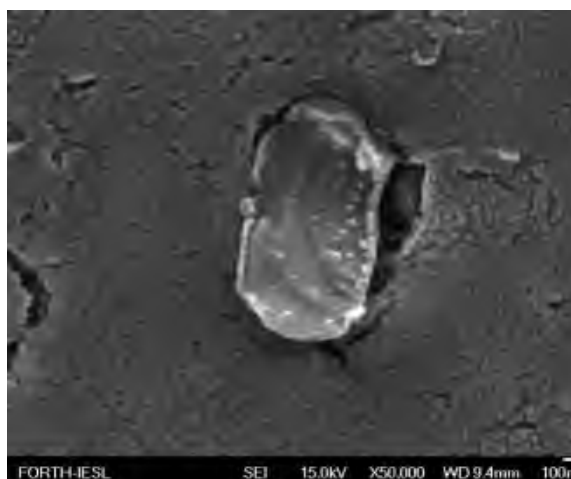
Таким чином, дослідження морфології синтезованих зразків скла та склокерамік методом СЕМ дозволили встановити, що їх мікроструктурні характеристики покращуються із підвищення вмісту сполук ванадію, а

наночастинки слід вводити до складу композитів на початковій стадії синтезу.

Г1
а,
б



Г1
в,
г



Г2
а,
б

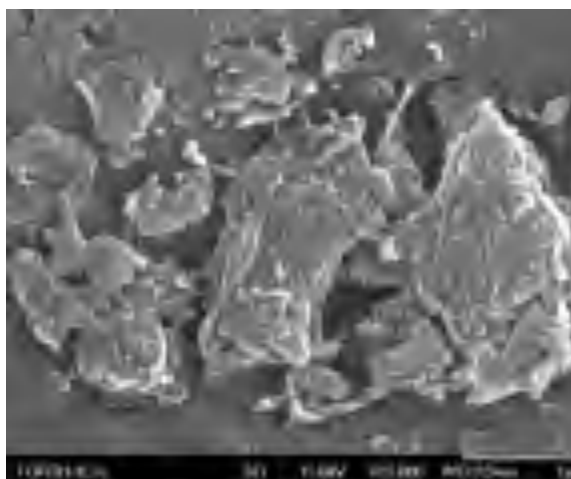
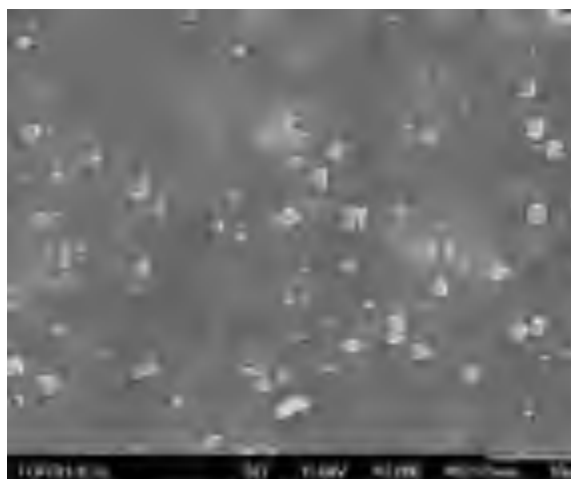


Рисунок 2.46 – СЕМ зображення ванадато-боратного склокерамічного зразка VBG#6

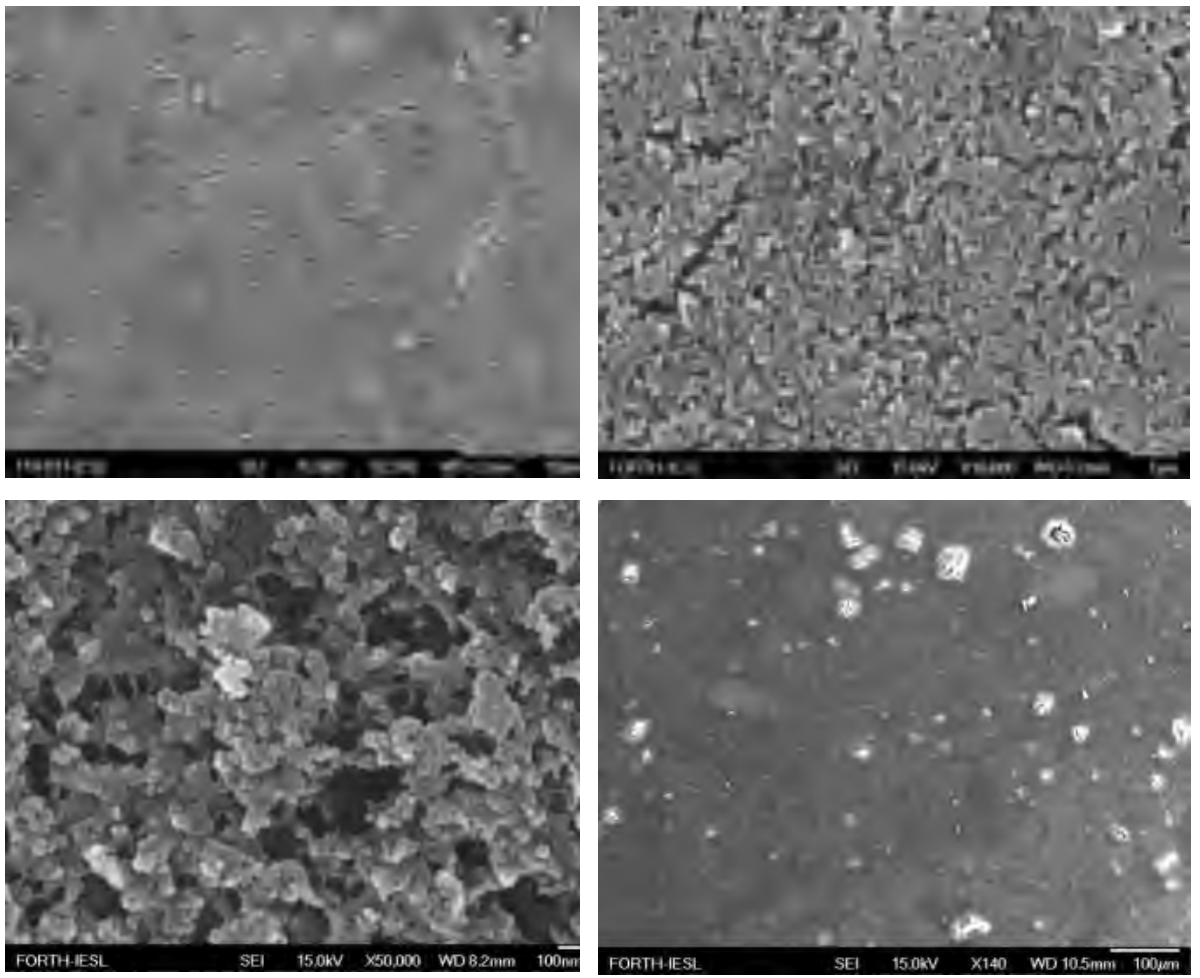


Рисунок 2.47 – СЕМ зображення ванадато-боратного склокерамічного зразка VBG#7

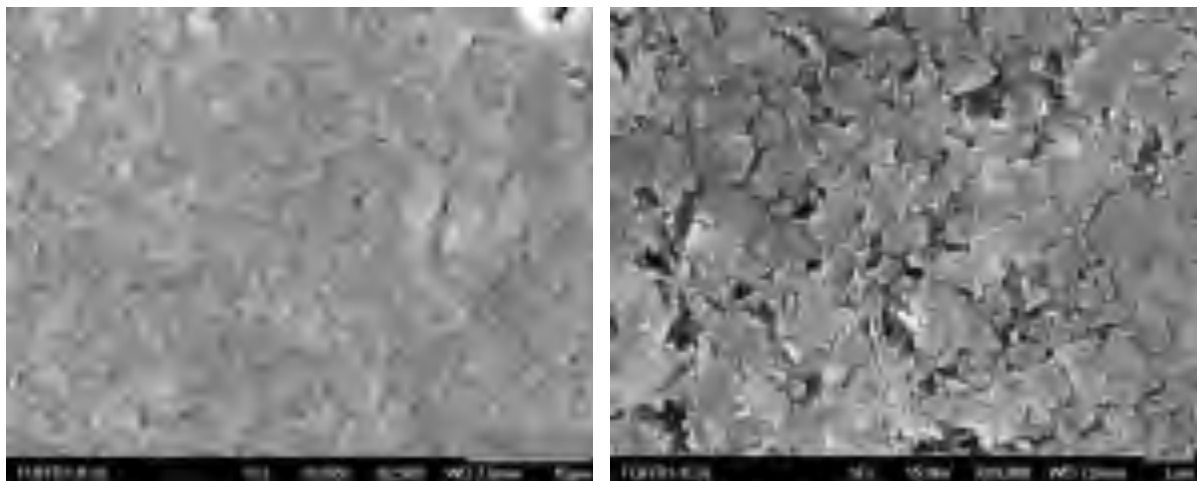


Рисунок 2.48 – СЕМ зображення ванадато-боратного склокерамічного зразка VBG#8

Збільшення кількості вихідних реагентів у 5 разів із збереженням усіх пропорцій дозволяє отримати щільніше розташування зерен у зразках (рис. 2.42 та 2.43). Разом з тим, врахувавши поставлену мету і можливі застосування, визначальними характеристиками синтезованих зразків є оптичні, дослідження яких описуються в наступному підрозділі.

Спектри дифузного відбивання зразків серії VBG# наведено на рис. 2.49 та 2.50. Зразки скла без домішок ванадатних наночастинок характеризуються відбиванням 30 – 60 % в ІЧ області спектру, яке зростає у видимій області і має різкий край в області близького УФ. Зменшення вмісту оксиду ванадію в склі призводить до зростання інтенсивності відбивання і до зміщення краю спектрів відбивання з 560 нм для зразків із вмістом оксиду ванадію 40 % в область 480 нм для зразків із вмістом оксиду ванадію 3 - 4 % (рис. 2.49).

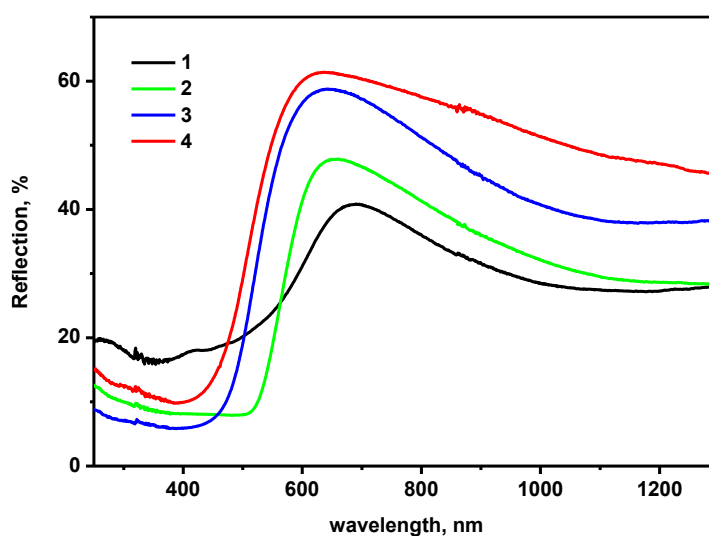


Рисунок 2.49 – Спектри відбивання зразків боратного (0) та ванадато-боратного скла (1, 2) з концентраціями ванадатної компоненти 40 (1), 25 (2), 4 (3) і 3 (4) % .

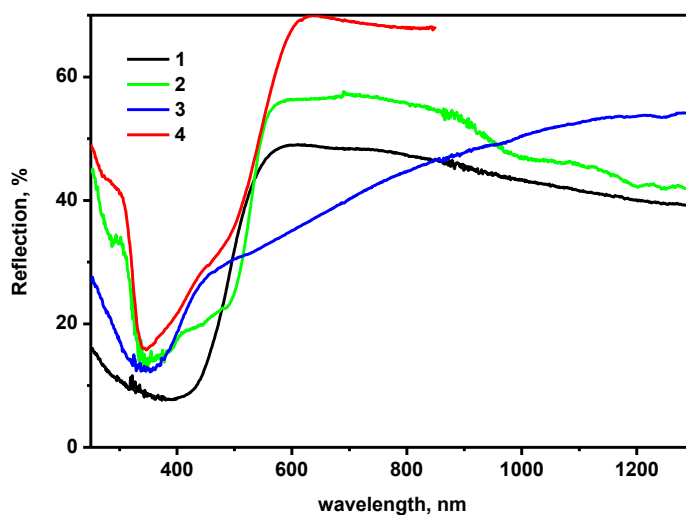


Рисунок 2.50 – Спектри відбивання зразків ванадато-боратних склокомполитних зразків активованих кристалічними ванадатними наночастинками VBG#6 (1), VBG#7 (2), VBG#8 (3) та ванадатних наночастинок $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ (4)

Ширину забороненої зони виготовлених ванадато-боратних композитів було оцінено шляхом визначення перетину з дотичної до кривої F^2 віссю абсцис (енергії фотонів), (де $F = (1-R)^2/2R$, R – вимірний спектр відбивання [115, 116]) (рис. 2.51). Отримані значення ширини забороненої зони для різних зразків наведено в табл. 2.12. З цієї таблиці видно, що скло з високим вмістом оксиду ванадію має ширину забороненої зони 1.966 еВ, воно темне (це узгоджується з літературними даними [117, 118]), а ширини забороненої зони для скла, що містить 4 і 3 % оксиду ванадію складають 2.477 і 2.542 еВ, відповідно. Ці зразки є достатньо прозорими у видимій області спектру з жовтуватим забарвленням і мають бути перспективними для оптичних застосувань. Тому надалі для склокерамічних зразків, які активувались ванадатними наночастинками, було використано саме ці концентрації оксиду ванадію.

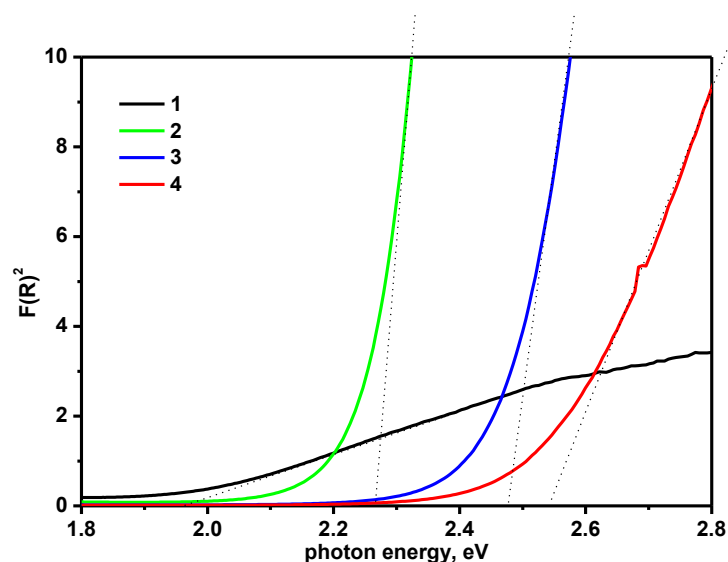


Рисунок 2.51 – Функція $[F(R)]^2$ в залежності від енергії фотонів, де $F = (1-R)^2/2R$, R – спектри відбивання склокомполімерів $B_2O_3-V_2O_5$ із різним вмістом V_2O_5 (в mol.%): 40% (1), 25% (2) 4 (3) та 3% (4).

Таблиця 2.12. Ширина забороненої зони зразків серії VBG

Назва	Склад, %		Ширина забороненої зони згідно рис. 1.13
	B_2O_3	V_2O_5	
VBG#1	60	40	1.966
VBG#2	75	25	2.265
VBG#3	96	4	2.477
VBG#5	97	3	2.542

Спектри дифузного відбивання склокерамічних композитів, легованих наночастинками ванадатів, представлені на рис. 2.50. Спектри зразків VBG#6 і VBG#7 характеризуються різкими краями біля 500 нм (криві 1, 2). Короткохвильові частини цих спектрів є складними і містять дві смуги в околі 340 нм та 475 нм. Остання є більш інтенсивною для зразків VBG#6, на відміну від випадку склокерамічних композитів VBG#8. У той же час для цього зразка характерною є додаткова широка смуга в околі 600 нм.

Спектри люмінесценції зразків серії VBG# наведено на рис. 2.52 та 2.53. Свічення скла без домішок ванадатних наночастинок є не інтенсивним, його спектри складаються із широких безструктурних смуг люмінесценції, інтенсивність яких падає із підвищенням вмісту ванадатної компоненти. Введення наночастинок $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ до їх складу призводить до появи інтенсивної лінійчастої люмінесценції в діапазоні 580 – 720 нм, яка спостерігається для всіх активованих зразків. Появу цього свічення слід віднести до відомих $f-f$ електронних переходів в іонах Eu^{3+} [119-121]. Його інтенсивність в 5 разів вища для зразків, синтезованих методом 2 (VBG#7), порівняно з таким же складом зразків, синтезованих методом 1 (VBG#6). Спектри люмінесценції склокерамічних композитів $90\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5-3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4-4\text{ZnO}$ містять також широкі смуги випромінювання на 385 нм або 430 і 550 нм, залежно від позиції акумулювання свічення на зразку. Для цих зразків помітно знижується інтенсивність вузькосмугового свічення.

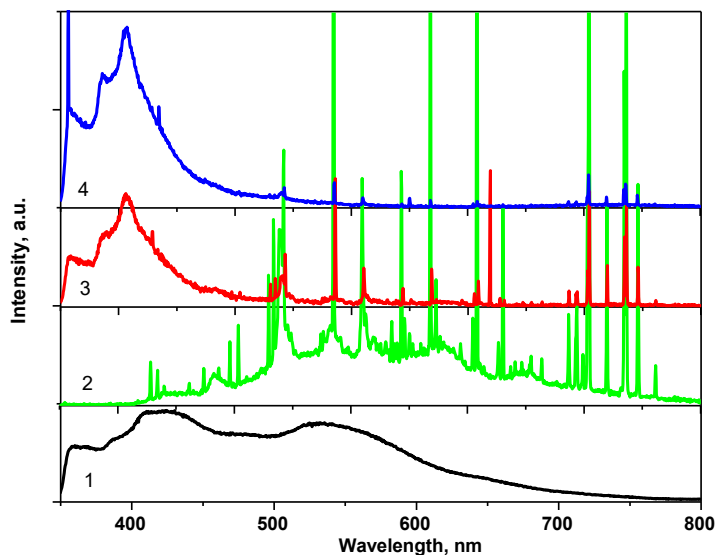


Рисунок 2.52 – Спектри люмінесценції зразків боратного (1) та ванадато-боратного скла (2-4) з концентраціями ванадатної компоненти 3 (2), 4 (3) і 25 % (4)

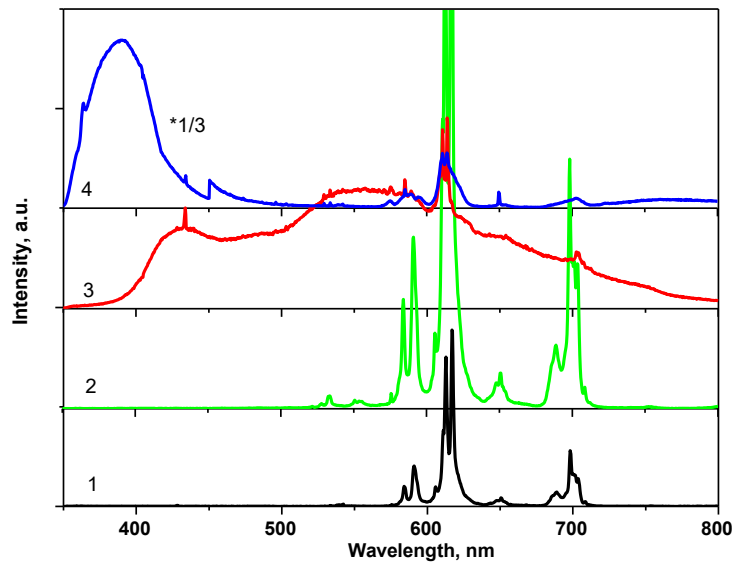


Рисунок 2.53 – Спектри люмінесценції зразків ванадато-боратних склокерамічних композитів зразки VBG#6 (1), VBG#7 (2) та VBG#8 (3, 4).

Описані особливості спектрів відбивання зразків, активованих ванадатними наночастинками, узгоджуються із описаними раніше властивостями ванадатних наночастинок (рис. 2.50, крива 4, [114]), які використовувались для активації синтезованих скляних композитів. У такому випадку смуги 340 і 475 нм у спектрах відбивання склокерамічних композитів, легованих наночастинками ванадатів, повинні бути віднесені, відповідно, до переходів у групах VO_4^{3-} та Ca-індукованих дефектів у наночастинках $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ [112-114]. Спектри відбивання склокерамічних композитів $94\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5-3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$, синтезованих методом 2, найбільш близькі до спектрів відбивання початкових наночастинок. Взявши до уваги, що зазначений зразок характеризується також найвищою інтенсивністю вузькосмугового випромінювання, слід припустити, що метод 2 дозволяє отримати кращі спектральні характеристики виготовлених композитів.

Для зразків, отриманих з ангідриду, інтенсивність свічення, при тому ж вмісті наночастинок, є в 5 разів нижчою. Згідно описаних вище структурного-морфологічних досліджень, ванадатні наночастинки в

такому зразку розташовуються у вигляді скупчень, тоді як для зразків, отриманих із використанням безпосередньо борної кислоти, вони розподілені рівномірно по всьому об'єму. Отже, другий метод є більш оптимальним з погляду інтенсивності свічення. Спостережені відмінності в інтенсивностях свічення, на нашу думку, є результатом підвищення ефективності збудження ванадатних наночастинок при їх рівномірному розподілі в об'ємі за рахунок процесів передачі поглинутої енергії збудження від різних елементів синтезованих композитних структур до центрів свічення.

Появу додаткової широкої смуги в околі 600 нм в спектрах відбивання та додаткових широких смуг випромінювання в спектрах люмінесценції зразків $90\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{V}_2\text{O}_5\text{-}3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4\text{-}4\text{ZnO}$, очевидно, слід відносити до електронних переходів в центрах, пов'язаних із компонентою ZnO, що присутня в цих зразках. Зокрема, смуга люмінесценції на 385 нм відповідає за своїм положенням відомому екситонному випромінюванню кристалічних сполук ZnO [122], смуги на 430 та 550 нм зазвичай пов'язують з дефектами кристалічної структури ZnO [118, 122, 123]. Сильне зниження інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} у зразках, що містять ZnO, може бути пов'язано з передачею поглиненої енергії збудження до центрів свічення ZnO. Таким чином, додавання компоненти ZnO до складу ванадато-боратних склокерамічних композитів, активованих наночастинами ванадатів, може спричинити небажані зміни їх спектральних властивостей в плані зниження інтенсивності червоного свічення іонів Eu^{3+} . Разом з тим, широкосмугова компонента свічення також може бути корисною для деяких практичних застосувань. Отже, маємо зробити висновок щодо необхідності продовження цих досліджень з метою визначення ролі компоненти ZnO в реалізації механізмів люмінесценції мультискладових структур типу $y\text{M}_2\text{O}\text{-}(100\text{-}x\text{-}y)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{V}_2\text{O}_5\text{-La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$, де M – лужний метал (Li, Na, K).

2.10. Оптимальні умови синтезу та оптимальний вміст компонентів ванадато-боратних склокерамік

Описані особливості спектрів відбивання зразків, активованих ванадатними наночастинками, узгоджуються із описаними раніше властивостями ванадатних наночастинок, які використовувались для активації синтезованих скляних композитів. У такому випадку смуги 340 і 475 нм у спектрах відбивання склокерамічних композитів, легованих наночастинками ванадату, повинні бути віднесені, відповідно, до переходів у групах VO_4^{3-} та Ca-індукованих дефектах у наночастинках $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ [113, 114, 122]. Спектри відбивання склокерамічних композитів $94\text{B}_2\text{O}_3-3\text{V}_2\text{O}_5-3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$, синтезованих методом 2, найбільш близькі до спектрів відбивання початкових наночастинок. Беручи до уваги, що зазначений зразок характеризується також найвищою інтенсивністю вузькосмугового випромінювання, слід припустити, що метод 2 дозволяє отримати кращі спектральні характеристики для синтезованих композитів.

Для зразків, отриманих з ангідриду інтенсивність свічення, при тому ж вмісті наночастинок, є в 5 разів нижчою. Згідно описаних вище структурного-морфологічних досліджень, ванадатні наночастинки в такому зразку розташовані у вигляді скупчень, тоді як для зразків з наночастинками, отриманих із борної кислоти, вони розподілені рівномірно по всьому об'єму. Отже, для отримання вищої інтенсивності свічення краще підходить другий метод. Спостережені відмінності в інтенсивностях свічення на нашу думку є результатом підвищення ефективності збудження ванадатних наночастинок при їх рівномірному розподілі в об'ємі за рахунок процесів передачі поглинутої енергії збудження від різних елементів синтезованих композитних структур до центрів свічення.

Поява додаткової широкої смуги в околі 600 нм в спектрах відбивання та додаткових широких смуг випромінювання в спектрах

люмінесценції зразків $90\text{B}_2\text{O}_3\text{-}3\text{V}_2\text{O}_5\text{-}3\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4\text{-}4\text{ZnO}$, очевидно, слід відносити до електронних переходів в центрах, пов'язаних із компонентою ZnO, що присутня в цих зразках. Зокрема, смуга люмінесценції на 385 нм відповідає за своїм положенням відомому екситонному випромінюванню кристалічних сполук ZnO [123], смуги на 430 та 550 нм зазвичай пов'язують з дефектами кристалічної структури ZnO [115, 122, 123]. Сильне зниження інтенсивності свічення іонів Eu^{3+} у зразках, що містять ZnO, може бути пов'язано з передачею поглиненої енергії збудження до центрів свічення ZnO. Таким чином, додавання компоненти ZnO до складу ванадато-боратних склокерамічних композитів, активованих наночастинками ванадатів, може спричинити небажані зміни їх спектральних властивостей в плані зниження інтенсивності червоного свічення іонів Eu^{3+} . Разом з тим, широкосмугова компонента свічення також може бути корисною для деяких практичних застосувань. Отже, за таких умов, слід зробити висновок щодо необхідності додаткового дослідження щоби знайти кращі співвідношення кількості обох компонентів.

Оскільки виготовлені зразки ванадато-боратного скла не виявили власної люмінесценції такого складу і інтенсивності, які би могли бути використані на практиці, то було вирішено виготовити ще одну серію склооснови із введенням додаткової склоутворюючої компоненти до її складу, а саме – оксиду літію. Концентраційну серію будували на зміні концентрацій літійової і боратної складової, а ванадатну складову було взято у пропорції 2 мол.%. Такий вибір був зроблений тому, що отримані на попередньому етапі зразки ванадато-боратного скла з високим вмістом ванадатної компоненти мали порівняно малу ширину забороненої зони і, як результат, характеризувались коричневим забарвленням скла, що не є бажаним для оптичних застосувань.

Для приготування зразків літій-ванадато-боратного, як і у попередньому випадку, брались необхідні розраховані кількості вихідних

компонентів, якими були борна кислота H_3BO_3 , карбонат літію Li_2CO_3 , пентоксид ванадію V_2O_5 (всі марки ХЧ). Далі всі процедури проводились за тією ж схемою, що і для ванадато-боратного скла.

Отримані зразки мали гарну якість. Це прозоре скло, яке має легке забарвлення, що плавно змінює свій колір від світло-коричневого до жовтуватого при зміні концентрації Li_2O в склі від 8 % до 58 %. Також, з підвищенням концентрації Li_2O скло стає світлішим і прозорішим. Склади синтезованих зразків скла можна описати загальною формулою $xLi_2O-2V_2O_5-(98-x)B_2O_3$, де x – вміст Li_2O , всі отримані зразки літій-ванадато-боратного скла перераховані в таблиці 2.13.

Таблиця 2.13 – Склад компонент літій-вмісних боратно-ванадатних стекол

Зразок	Вміст компонентів в синтезованих зразках (мол. %)		
	B_2O_3	V_2O_5	Li_2O
№1	90	2	8
№2	80	2	18
№3	70	2	28
№4	60	2	38
№5	50	2	48
№6	40	2	58



Рисунок 2.54 – Фотографія зразка скла $xLi_2O-2V_2O_5-(98-x)B_2O_3$, де $x = 48$, зроблена відразу після його охолодження з розплаву

Люмінесценція неактивованих зразків $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{B}_2\text{O}_3$ візуально має жовтий колір, вона досить інтенсивна, при збудження лазерним випромінюванням всередині скла добре видно потовщений трек від лазерного променя, який інтенсивно світиться жовтим. Спектри цього випромінювання представлені широкими смугами в діапазоні від 450 нм до 750 нм, які покривають майже весь видимий спектр. Ці смуги комплексні і містять декілька спектральних складових, відносні внески яких у загальний спектр залежать від довжини хвилі збуджуючого світла (рис. 2.55 - 2.57).

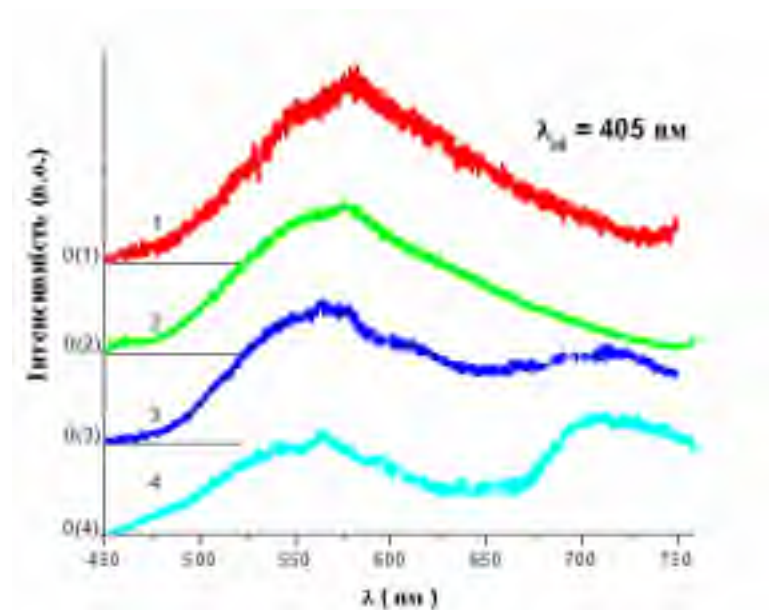


Рисунок 2.55 – Спектри люмінесценції зразків $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{B}_2\text{O}_3$ $x = 8$ (1), 28 (2), 48 (3), 58 (4) при $\lambda_{365} = 405$ нм.

На рис. 2.55 представлено спектри люмінесценції при збудженні $\lambda_{365} = 405$ нм. При цьому збудженні загальний максимум основної смуги випромінювання знаходиться на 540 - 570 нм, але за формою довгохвильового крила можна припустити, що в околі 600 – 700 нм знаходиться внесок ще однієї або, навіть, двох широких смуг. Положення загального максимуму основної смуги залежить від концентрації і змінюється для зразків $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{B}_2\text{O}_3$ від 570 для $x = 8$ до 540

для $x = 58$. Така зміна положення загального максимуму може бути результатом перерозподілу внесків різних смуг в загальний спектр із зміною концентрації. В такому випадку, слід припустити, що максимум найбільш короткохвильової смуги знаходиться в околі 540 нм. Для виділення окремих смуг із загального спектру потрібно порівняти ці результати зі спектрами свічення, отриманими при інших збудженнях.

На рис. 2.56 представлено спектри люмінесценції зразків $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{V}_2\text{O}_3$ при збудженні $\lambda_{36} = 473$ нм. Для цих спектрів уже добре видно, що внесок у їх свічення дають три смуги, що сильно перекриваються, і розташовані в діапазонах 500 – 620, 600 – 700 (найменш інтенсивна) та 670 – 820 нм. Ці смуги мають максимуми в районі 540, 650 і 720 нм, відповідно. Внески цих смуг у загальні спектри змінюються з концентрацією. Так, інтенсивність смуги на 540 нм падає з підвищенням вмісту Li_2O , а інтенсивність смуги на 720 нм навпаки – зростає. Тому, відмінності між спектрами при різних збудженнях найкраще помітні для зразків з високим вмістом Li_2O (рис. 2.57).

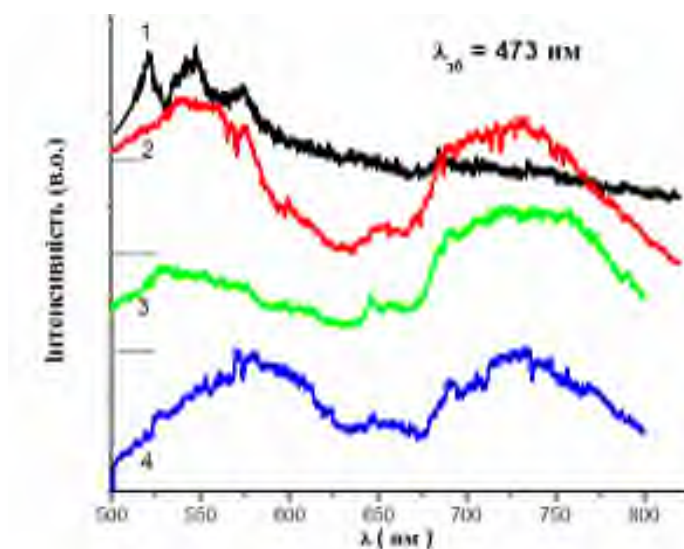


Рисунок 2.56 – Спектри люмінесценції зразків $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{V}_2\text{O}_3$ $x = 8(1) 28(2), 48(3), 58(4)$ при $\lambda_{36} = 473$ нм

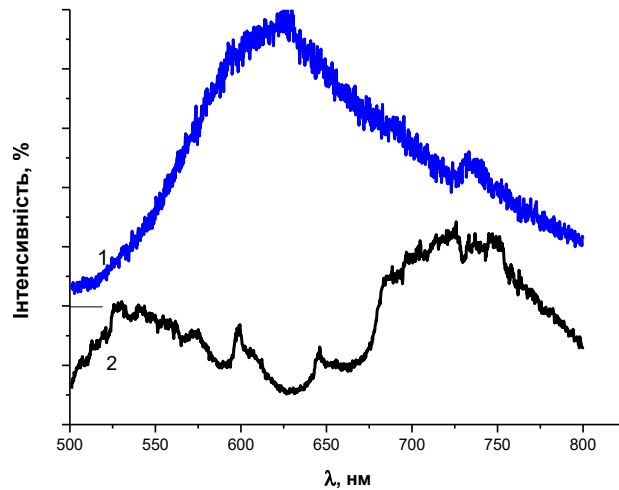


Рисунок 2.57 – Спектри люмінесценції зразків $38\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-60\text{B}_2\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{зб}} = 405$ (1) і 473 нм (2)

Спектри збудження було зареєстровано в найінтенсивніших максимумах свічення, для зразка $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{B}_2\text{O}_3$ з концентрацією Li_2O $x=38$. На рис. 2.58 представлено спектри збудження для смуг при реєстрації свічення в основних максимумах на 550, 580 та 700 нм. Спектри складаються з основної широкої смуги в спектральному діапазоні 250 - 425 нм з максимумом при 360 нм. Структура спектра збудження залежить від довжини хвилі реєстрації $\lambda_{\text{р}}$, а тому, при $\lambda_{\text{р}} = 580$ можна побачити також слабо виражену смугу збудження в області 420 – 500 нм, яка стає більш помітною при реєстрації на 700 нм.

Для синтезу склокерамік на основі літій-ванадато-боратного скла використовувались кристалічні наночастинки з найбільшою інтенсивністю свічення та підвищеною ефективністю збудження з діапазону світла з довжинами хвиль 350 – 400 нм було застосовано склади $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ і $\text{La}_{0.8}\text{Sm}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$. Синтез проводився з використанням процедури, описаної вище з додаванням 1 мол.% нанокристалічного $\text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$.

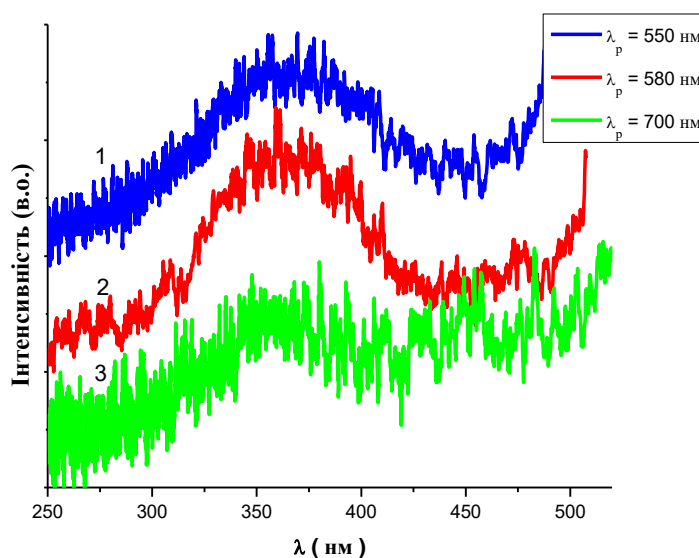


Рисунок 2.58 – Спектри збудження люмінесценції зразка $38\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-60\text{B}_2\text{O}_3$ при $x=38$ при $\lambda_p = 550$ нм, $\lambda_p = 580$ нм та $\lambda_p = 700$ нм

На рис. 2.59 представлені спектри люмінесценції зразка $2\text{V}_2\text{O}_5-47\text{Li}_2\text{O}-50\text{B}_2\text{O}_3-1 \text{La}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ при збудженні лазерним випромінюванням з різними довжинами хвиль. Отримані спектри лінійчаті й спостерігаються в діапазоні 570 – 720 нм. Вони складаються з чотирьох груп ліній, які знаходяться в різних довжин хвиль 570 – 580 нм (смуги нижчої інтенсивності), 580 – 605 нм, 605 – 635 нм (смуги, що виділяються найвищою інтенсивністю) і 670 – 710 нм (довгохвильовий діапазон, смуги нижчої інтенсивності). Максимум свічення розташований на 611 нм. В діапазоні 570 – 605 нм можна помітити незначну залежність в розподілі інтенсивностей між окремими лініями в залежності від довжини хвилі збуджуючого світла, зокрема, підвищення інтенсивностей ліній на 577 і 585 нм при збудженні довжиною хвилі 532 нм.

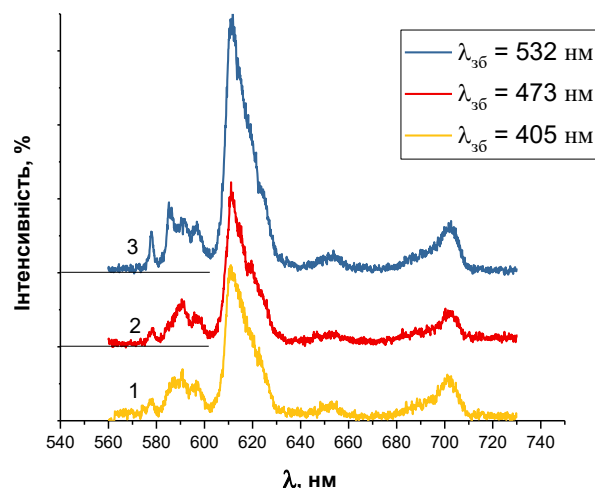


Рисунок 2.59 – Спектри люмінесценції зразків $2V_2O_5-47Li_2O-50B_2O_3-1La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ при $\lambda_{36} = 405$ нм (1), $\lambda_{36} = 473$ нм (2) і $\lambda_{36} = 532$ нм (3)

Спектри люмінесценції для зразка $2V_2O_5-17Li_2O-80B_2O_3-1La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ спостерігаються в тих же діапазонах, що і для попереднього зразка. Залежність від довжини хвилі збуджуючого світла для цього зразка більш помітна як для ліній 577 і 585 нм, так і для діапазону 605 – 635 нм, де проявляється максимум на 615 нм. Ці три піки позначені стрілками на рис. 2.60.

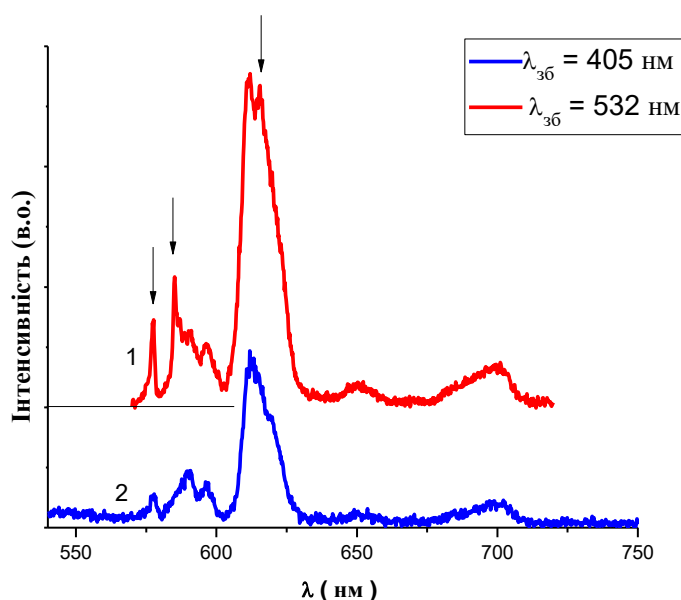


Рисунок 2.60 – Спектри люмінесценції зразків $2V_2O_5-17Li_2O-80B_2O_3-1La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ при збудженні лазерами $\lambda_{36} = 405$ (1) нм, $\lambda_{36} = 532$ нм (2)

Вузькі смужки, що спостерігаються в спектрах випромінювання цих зразків на спектральних ділянках 570 – 580, 580 – 605, 605 – 635 і 670 – 710 нм, відносяться до добре відомих електронних переходів $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) в іонах Eu^{3+} , відповідно [124-126]. Спостережений перерозподіл відносних інтенсивностей цих ліній в залежності від довжини хвилі збудження (найпомітніші позначені стрілками на рис. 3.5) свідчить про формування двох типів центрів на основі іонів Eu^{3+} з різною симетрією кисневого оточення в структурі синтезованих склокерамік. Підвищена відносна інтенсивність переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (577 нм) у порівнянні із спектрами вихідних наночастинок говорить про те, що симетрія кисневого оточення частини іонів Eu^{3+} змінилася в сторону пониження. Крім того, для склокерамік значно слабше проявляється тонка структура спектрів, якщо порівнювати із спектрами вихідних наночастинок.

Синтез літій-ванадато-боратних склокерамік з кристалічними наночастинками $La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ проводився за тією ж процедурою, що і для наночастинок $La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$. Концентрації наночастинок $La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ становили 1 мол.%. Спектри люмінесценції зразка $2V_2O_5-47Li_2O-50B_2O_3-1 La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ спостерігаються в діапазоні 550 – 725 нм (рис. 2.61). Як видно, вони складаються з чотирьох груп ліній в інтервалах поблизу 550 – 580, 580 – 620 та 625 – 670, 680 – 725 нм. Найбільш інтенсивний пік спостерігається в інтервалі 580 – 620 нм з максимумом поблизу 595 нм. Вказані чотири групи ліній спостерігаються і в спектрах люмінесценції склокерамік $2V_2O_5-17Li_2O-80B_2O_3-1La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ (рис. 2.62).

За своїм положенням групи ліній, що спостерігаються на ділянці 550 – 725 нм відповідають внутрішнім $f-f$ переходам в іонах Sm^{3+} . Зокрема, максимуми в спектральних діапазонах 550 - 580, 580 - 620, 625 - 670 та 680 - 725 нм обумовлені переходами $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ та $^6H_{11/2}$ відповідно [118, 126, 127]. Як і для склокерамік активованих наночастинками $La_{0.8}Eu_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$, тонка структура спектрів не проявляється. Крім того, на

загальному фоні можна помітити, що широкі смуги свічення літій-ванадатно-боратної матриці теж дають свій внесок, хоча і не дуже суттєвий, у загальні спектри свічення слокерамік $2V_2O_5-xLi_2O-(97-x)V_2O_3-1La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$, що може бути корисним для їх практичних застосувань.

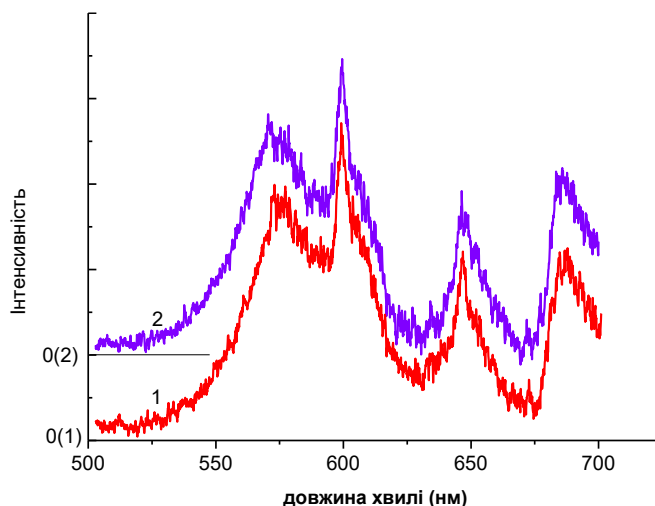


Рисунок 2.61 – Спектри люмінесценції зразків $2V_2O_5-47Li_2O-50B_2O_3-1La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ при $\lambda_{зб} = 405$ нм (1) і $\lambda_{зб} = 473$ нм (2)

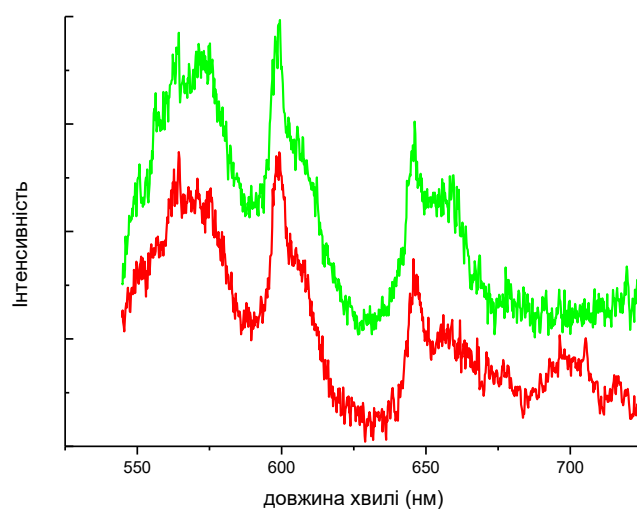


Рисунок 2.62 – Спектри люмінесценції зразків $2V_2O_5-17Li_2O-80B_2O_3-1La_{0.8}Sm_{0.1}Ca_{0.1}VO_4$ при збудженні лазерами $\lambda_{зб} = 405$ (1) нм, $\lambda_{зб} = 473$ нм (2)

Інтерпретація спостережених спектрів широкосмугового власного свічення літій-ванадато-боратного скла $x\text{Li}_2\text{O}-2\text{V}_2\text{O}_5-(98-x)\text{B}_2\text{O}_3$ є непростим завданням, оскільки раніше подібні властивості в літературі не описувались. Не дивлячись на те, що люмінесцентним властивостям лужно-боратного скла присвячено багато публікацій всі вони досліджують люмінесцентні властивості скла, які пов'язані активаторними іонами у складі цього скла [128-130]. Найчастіше це іони групи заліза, ртутеподібних або рідкісноземельних елементів.

Основною відмінністю скла, що досліджувалося в цій роботі, від широко вивчених лужно-боратних стекол, є присутність в його складі ванадатної компоненти. Тому, логічно припустити, що ванадатні групи чи іони ванадію певним чином можуть бути залучені до формування люмінесцентного випромінювання синтезованих стекол.

Разом з тим, для описаного вище концентраційного ряду ванадато-боратних стекол, ми не виявили ніяких ознак люмінесцентної активності навіть при застосуванні дуже чутливих методик. Інші дослідники ванадато-боратного скла теж не спостерігали його люмінесценції [115, 131-133]. Описане вище скло відрізняється від попереднього присутністю складової компоненти Li_2O , тому і роль іонів літію в даному випадку безсумнівно має вирішальне значення у виникненні люмінесцентного свічення.

Таким чином, приходимо до висновку, що спостережена люмінесценція є пов'язаною з одночасною присутністю як ванадатної, так і літійової складових. Спільний характер усіх трьох спостережених смуг підтверджується подібністю їх спектрів збудження. Але, фізичну природу спостереженого свічення ще потрібно з'ясувати. Найбільш імовірним є реалізація одного з двох наступних сценаріїв: перший - це утворення в структурі скла складних локальних центрів свічення, що включають в себе іон літію і ванадій в кристалічному оточенні, другий – це рекомбінація електрон-діркових пар. Відомо, що іони ванадію можуть перебувати в

різних зарядових станах. Оксид ванадію V_2O_5 , введений до синтезованого в цій роботі скла, містить ванадій в зарядовому стані $5+$, який легко може захопити електрон, перейшовши в зарядовий стан $4+$ [132, 133]. Якщо захоплений електрон буде відібрано в одного з найближчих киснів, то таким чином в структурі скла виникає дірка. Атоми літію, також, можуть бути постачальниками електронів для перезарядки іонів ванадію, утворюючи в структурі літій-ванадато-боратного скла літій-ванадатні електронні центри.

З іншого боку, електронно-діркові як випромінювальні, так і не радіаційні процеси рекомбінації в боратному склі теж раніше вже доповідалися іншими авторами [134-136]. Спостерігалися явища, що включають перенос заряду та енергії серед легуючих домішок та дефектних станів, виявлених у конкретних структурних одиницях, що мають характерну локальну симетрію [134]. За відсутності домішок фотоелектрони, що звільняються у боратній скляній матриці при збудженні, потрапляють в метастабільні стани, розташовані на вакансіях кисню скляної матриці із середньою глибиною близько $0,2$ eV [135] нижче дна зони провідності, утворивши, таким чином, електронні центри [136]. Відповідні дірки, залишені у валентній зоні, самолокалізуються містковим киснем між трикратно скоординованим та чотирикратно скоординованим атомами бору скляної матриці, утворивши таким чином боро-кисневу дірку [137] з енергією приблизно $1,0$ eV [135] над вершиною валентної зони. Але, оскільки для ванадато-боратного скла без літієвої складової ніякого люмінесцентного свічення нам отримати не вдалось, то, очевидно, що для синтезованих нами зразків рекомбінаційні процеси на боро-кисневих парах якщо і відбуваються, то лише нерадіаційні. Врахувавши всі отримані експериментальні дані, можемо зробити припущення, що у наших системах відбуваються рекомбінаційні процеси між літій-ванадатними електронними центрами та боро-кисневими дірковими центрами. Оскільки ці центри є метастабільними, то при введенні нанокристалічної

компоненти до складу літій-ванадато-боратних склокерамік, енергія збудження передаватиметься від метастабільних центрів до нанокристалічної матриці і висвічуватиметься рідкісноземельними активаторами, що входять до її складу. Отже, літій-ванадатні центри відповідальні не тільки за виникнення власного свічення літій-ванадато-боратної скляної матриці, а і за підвищення ефективності випромінювання ванадатних наночастинок в склокерамічних зразках.

Висновки до розділу 2

З погляду температур склування та оптичних властивостей молібдатних стекол, вони можуть бути гарними основами для склокерамік. При цьому відносно невисока температура кристалізації молібдатів дозволяє припустити, що створення таких склокерамік має бути відносно дешевим. Що стосується кристалічної компоненти, то тут варто звернути увагу на сполуки $ZnMoO_4$ та Li_2MoO_4 , адже в них показник заломлення (1,9 для $ZnMoO_4$ на $\lambda = 589$ нм) є близьким до показника заломлення молібдатних стекол. Цинк-вісмутові фосфатні стекла дозволяють варіювати показник заломлення в межах 1,6 – 2,0 і є, також, перспективними для створення склокерамік. Як кристалічну компоненту тут варто використати ортофосфат вісмуту, оскільки цей матеріал має гарні люмінесцентні властивості при легуванні іонами різних РЗЕ.

Фосфатно-ванадатне скло має прийнятні оптичні властивості для складів з приблизно однаковим вмістом обох компонентів. Проаналізувавши можливі склади ванадатного скла, окремо слід виділити клас ванадатно-боратного скла, а саме, системи $30Li_2O-(70-x)V_2O_5-xV_2O_5$ ($x = 30 - 47,5$ мол. %), характеристичні температури склування яких мають тенденцію до збільшення в міру зростання концентрації оксиду ванадію, в той час як температура кристалізації змінюється незначним чином.

Складні оксиди бору, в цілому, демонструють непогані перспективи використання в пристроях люмінесцентної трансформації світла. Серед них, основної уваги, на наш погляд, заслуговують сполуки, що містять іони важких ртутеподібних елементів (бісмут та свинець), як такі, що забезпечують зсув поглинання та збудження люмінесценції у напрямі довгих хвиль. Виготовлено зразки скла та прозорих склокерамік різного складу на їх основі і апробовано різні процедури розплавного одержання скла та різні прийоми введення кристалічної компоненти до матриці.

В результаті дослідження морфологічних та спектральних властивостей концентраційних серій ортованадатів РЗЕ люмінесцентні наночастинки на основі LaVO_4 , активовані іонами Eu^{3+} і Sm^{3+} та співлеговані іонами Ca^{2+} , було визначено як найбільш ефективні склади для кристалічної компоненти склокерамік на основі лужно-ванадато-боратного скла.

Розроблено високоефективні склокераміки на основі літій-ванадато-боратного скла і нанокристалічного ортованадату лантану, легованого РЗЕ іонами та модифікованого іонами кальцію. Кристалічні наночастинки $\text{La}_{1-x-y}\text{RE}_x\text{Ca}_y\text{VO}_4$ у складі склокерамік виявляють інтенсивну люмінесценцію із спектральними характеристиками, подібними до вихідних частинок. Введення оксиду літію до складу склокераміки призводить до появи широкосмугової люмінесценції. Зроблено припущення, що вона є наслідком рекомбінаційних процесів між літій-ванадатними електронними та боро-кисневими дірковими центрами.

Проведено легування фосфато-молібдатного скла $m\text{K}_2\text{O}-n\text{P}_2\text{O}_5-k\text{MoO}_3-p\text{Vi}_2\text{O}_3$ іонами Pr^{3+} та Eu^{3+} ; розроблено склокераміки на основі зазначеного скла і інкорпорованих до нього наночастинок $\text{KVi}_{0,95}\text{Eu}(\text{MoO}_4)_2$ і досліджено їх морфологічні, теплові та оптичні характеристики. Розроблена склокераміка може розглядатися як потенційний матеріал для заміщення люмінесцентних конвертерів світла на основі силікону в потужних білих світлодіодах. З'ясовано, що в процесі

виготовлення склокераміки оксидні частинки частково зазнають плавлення і певна кількість іонів РЗЕ переходить до скляної матриці.

Розроблені склокераміки можуть розглядатися як потенційний матеріал для заміщення люмінесцентних конвертерів світла на основі силікону в потужних білих світлодіодах. Зокрема, тестові дослідження впливу температури на характеристики випромінювання показали, що температурна стабільність модельних «білих» джерел світла є значно вищою за відповідну характеристику комерційних білих світлодіодів.

Список літературних джерел до розділу 2

1. Wagner, F. E., Haslbeck, S., Stievano, L., Calogero, S., Pankhurst, Q. A., & Martinek, K. P. (2000). Before striking gold in gold-ruby glass. *Nature*, 407(6805), 691-692.
2. Stookey, S. D. (1954). Photo sensitively Opacifiable Glass. *Patent, US2684911*.
3. Stookey, S. D. (1959). Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51(7), 805-808.
4. Jain, R. K., & Lind, R. C. (1983). Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *Journal of Optical Society of America*, 73(5), 647-653.
5. Wei, Y., Ebendorff-Heidepriem, H., & Zhao, J. (2019). Recent advances in hybrid optical materials: integrating nanoparticles within a glass matrix. *Advanced Optical Materials*, 7(21), 1900702.
6. Komatsu, T. (2015). Design and control of crystallization in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428, 156-175.
7. Liu, X., Zhou, J., Zhou, S., Yue, Y., & Qiu, J. (2018). Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals. *Progress in Materials Science*, 97, 38-96.

8. Gao, Z., Guo, S., Lu, X., Orava, J., Wagner, T., Zheng, L., ... & Yang, J. (2018). Controlling selective doping and energy transfer between transition metal and rare earth ions in nanostructured glassy solids. *Advanced Optical Materials*, 6(13), 1701407.
9. Gao, Z., Zhu, H., Sun, B., Ji, Y., Lu, X., Tian, H., ... & Tanaka, K. (2020). Photonic engineering of superbroadband near-infrared emission in nanoglass composites containing hybrid metal and dielectric nanocrystals. *Photonics Research*, 8(5), 698-706.
10. Mattarelli, M., Montagna, M., & Verrocchio, P. (2007). Ultratransparent glass ceramics: The structure factor and the quenching of the Rayleigh scattering. *Applied Physics Letters*, 91(6), 061911.
11. Borrelli, N. F., Mitchell, A. L., & Smith, C. M. (2018). Relationship between morphology and transparency in glass-ceramic materials. *Journal of Optical Society of America B*, 35(7), 1725-1732.
12. Fan, J., Yuan, X., Li, R., Dong, H., Wang, J., & Zhang, L. (2011). Intense photoluminescence at 2.7 μm in transparent Er^{3+} : CaF_2 -fluorophosphate glass microcomposite. *Optics Letters*, 36(22), 4347-4349.
13. Sakamoto, A., & Yamamoto, S. (2010). Glass-ceramics: engineering principles and applications. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(3), 237-247.
14. Fujita, S., Yoshihara, S., Sakamoto, A., Yamamoto, S., & Tanabe, S. (2005, September). YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development. In *Fifth International Conference on Solid State Lighting* (Vol. 5941, p. 594111). International Society for Optics and Photonics.
15. Gorni, G., Velázquez, J. J., Mosa, J., Balda, R., Fernández, J., Durán, A., & Castro, Y. (2018). Transparent glass-ceramics produced by sol-gel: A suitable alternative for photonic materials. *Materials*, 11(2), 212.
16. Chen, D., Xiang, W., Liang, X., Zhong, J., Yu, H., Ding, M., ... & Ji, Z. (2015). Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-

- emitting diodes—A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), 859-869.
17. Chen, L. Y., Cheng, W. C., Tsai, C. C., Huang, Y. C., Lin, Y. S., & Cheng, W. H. (2014). High-performance glass phosphor for white-light-emitting diodes via reduction of Si-Ce³⁺: YAG inter-diffusion. *Optical Materials Express*, 4(1), 121-128.
 18. Tanabe, S., Fujita, S., Yoshihara, S., Sakamoto, A., & Yamamoto, S. (2005, September). YAG glass-ceramic phosphor for white LED (II): luminescence characteristics. In *Fifth International Conference on Solid State Lighting* (Vol. 5941, p. 594112). International Society for Optics and Photonics.
 19. Lee, Y. K., Lee, J. S., Heo, J., Im, W. B., & Chung, W. J. (2012). Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications. *Optics letters*, 37(15), 3276-3278.
 20. Zhang, R., Lin, H., Yu, Y., Chen, D., Xu, J., & Wang, Y. (2014). A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺: YAG phosphor-in-glass. *Laser & Photonics Reviews*, 8(1), 158-164.
 21. Роусон Г. (1970) *Неорганические стеклообразующие системы*: пер. с англ. Мир. 312 с.
 22. Avramov, I., Vassilev, T., & Penkov, I. (2005). The glass transition temperature of silicate and borate glasses. *Journal of non-crystalline solids*, 351(6-7), 472-476.
 23. Weber, M. J. (2003). *Handbook of optical materials*. CRC Press. 499 p.
 24. Champarnaud-Mesjard, J. C., Thomas, P., Marchet, P., Frit, B., Chagraoui, A., & Tairi, A. (1998, January). Glass formation study in the Bi₂O₃-TeO₂-WO₃ system. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 23(1-2) 289-292.
 25. Dimitriev, Y., & Iordanova, R. (2009). Non-traditional molybdate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50(2), 123-132.

26. Margha, F. H., Abdel-Wahed, M. S., & Gad-Allah, T. A. (2015). Nanocrystalline $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(MoO}_3 \text{ or } \text{V}_2\text{O}_5)$ glass-ceramic systems for organic pollutants degradation. *Ceramics International*, 41(4), 5670-5676.
27. Iordanova, R., Dimitrov, V., Dimitriev, Y., & Klissurski, D. (1994). Glass formation and structure of glasses in the $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 180(1), 58-65.
28. Dimitriev, Y., Ivanova, I., & Gatev, E. (1981). Glass-formation in binary vanadate systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 45(2), 297-300.
29. Goumeidane, F., Legouera, M., Iezid, M., Poulain, M., Nazabal, V., & Lebullenger, R. (2011). Synthesis and physical properties of glasses in the $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-PbCl}_2\text{-MoO}_3$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21), 3572-3577.
30. Ghauri, M. A., Siddiqi, S. A., Shah, W. A., Ashiq, M. G. B., & Iqbal, M. (2009). Optical properties of zinc molybdenum phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(50-51), 2466-2471.
31. Nakajima, R., Honma, T., & Komatsu, T. (2008). Laser-Induced Line Patterning of Nonlinear Optical $\beta\text{-Sm}_x\text{Gd}_{2-x}(\text{MoO}_4)_3$ Molybdate Crystals in Glass. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 55(3), 205-210.
32. Souri, D. (2011). Effect of molybdenum tri-oxide molar ratio on the optical and some physical properties of tellurite–vanadate–molybdate glasses. *Measurement*, 44(4), 717-721.
33. Gedikoğlu, N., Ersundu, A. E., Aydin, S., & Ersundu, M. Ç. (2018). Crystallization behavior of $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501, 93-100.
34. Zamyatin, O. A., Plekhovich, A. D., Zamyatina, E. V., & Sibirkin, A. A. (2016). Glass-forming region and physical properties of the glasses in the $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 452, 130-135.

35. Milanova, M., Iordanova, R., Aleksandrov, L., Hassan, M., & Dimitriev, Y. (2011). Glass formation and structure of glasses in the ZnO—Bi₂O₃—WO₃—MoO₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), 2713-2718.
36. Aleksandrov, L., Iordanova, R., & Dimitriev, Y. (2009). Glass formation in the MoO₃—Nd₂O₃—La₂O₃—B₂O₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355(37-42), 2023-2026.
37. Shaaban, K. H. S., Saddeek, Y. B., & Aly, K. (2018). Physical properties of pseudo quaternary Na₂B₄O₇—SiO₂—MoO₃—Dy₂O₃ glasses. *Ceramics International*, 44(4), 3862-3867.
38. Chouard, N., Caurant, D., Majérus, O., Dussossoy, J. L., Ledieu, A., Peugot, S., ... & Pereira-Ramos, J. P. (2011). Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO₃ in an aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), 2752-2762.
39. Taurines, T., & Boizot, B. (2011). Synthesis of powellite-rich glasses for high level waste immobilization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14), 2723-2725.
40. Hekmat-Shoar, M. K., Hogarth, C. A., & Moridi, G. R. (1991). Some studies of the optical properties of molybdenum-phosphate glasses. *Journal of Materials Science*, 26(4), 904-908.
41. Bachvarova-Nedelcheva, A., Iordanova, R., Kostov, K. L., & Ganev, V. (2012). Structure and properties of a non-traditional glass containing TeO₂, SeO₂ and MoO₃. *Optical Materials*, 34(11), 1781-1787.
42. Yuhang, X., Xiangyu, Z., Hongbo, Z., Mengjie, Z., Shuo, M., Chunhui, S., & Shao, J. (2018). Luminescence properties of Eu³⁺ doped BaMoO₄ transparent glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500, 243-248.
43. Das, A. S., Roy, M., Roy, D., Rath, S., & Bhattacharya, S. (2016). Structural and optical properties of V₂O₅-MoO₃-ZnO glass-nanocomposite system. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 75(2), 120-125.

44. Brow, R. K., Alam, T. M., Tallant, D. R., & Kirkpatrick, R. J. (1998). Spectroscopic studies on the structures of phosphate sealing glasses. *MRS Bulletin*, 23(11), 63-67.
45. Brow, R. K. (2000). The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263, 1-28.
46. Wilder Jr, J. A. (1980). Glasses and glass ceramics for sealing to aluminum alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38, 879-884.
47. El-Adawy, A. (1998). DSC Studies of Some Bismuth-phosphate Glasses. *Acta Physica Polonica A*, 4(94), 661-670.
48. Jain, D., Sudarsan, V., Vatsa, R. K., & Pillai, C. G. S. (2009). Luminescence studies on ZnO–P₂O₅ glasses doped with Gd₂O₃: Eu nanoparticles and Eu₂O₃. *Journal of Luminescence*, 129(5), 439-443.
49. Elouadi, B., Ouchetto, M., Arbib, E., & Amraoui, N. (1988). Glass forming regions and dielectric properties of new phosphate glasses. *Phase Transitions*, 13(1-4), 219-232.
50. Kitamura, N., Fukumi, K., Nakamura, J., Hidaka, T., Hashima, H., Mayumi, Y., & Nishii, J. (2009). Optical properties of zinc bismuth phosphate glass. *Materials Science and Engineering: B*, 161(1-3), 91-95.
51. Im, S. H., Na, Y. H., Kim, N. J., Kim, D. H., Hwang, C. W., & Ryu, B. K. (2010). Structure and properties of zinc bismuth phosphate glass. *Thin Solid Films*, 518(24), e46-e49.
52. Na, Y. H., Kim, N. J., Im, S. H., Cha, J. M., & Ryu, B. K. (2009). Effect of Bi₂O₃ on structure and properties of zinc bismuth phosphate glass. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117(1371), 1273-1276.
53. Wang, F., Chen, B., Pun, E. Y. B., & Lin, H. (2015). Alkaline aluminum phosphate glasses for thermal ion-exchanged optical waveguide. *Optical Materials*, 42, 484-490.
54. Reddy, A. A., Babu, S. S., Pradeesh, K., Otton, C. J., & Prakash, G. V. (2011). Optical properties of highly Er³⁺-doped sodium–aluminium–

- phosphate glasses for broadband 1.5 μm emission. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(9), 4047-4052.
55. Linganna, K., & Jayasankar, C. K. (2012). Optical properties of Eu^{3+} ions in phosphate glasses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 97, 788-797.
56. Barbosa, A. J., Dias Filho, F. A., Maia, L. J. Q., Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L., & Gonçalves, R. R. (2008). Er^{3+} doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(28), 285224.
57. Lee, Y. M., Hsu, S. M., Yung, S. W., Zhang, T., Huang, Y. S., Wu, J. J., ... & Chin, T. S. (2014). Structural characterizations and optical properties of new Li–Sr–Nb-phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 144(3), 235-241.
58. Ohkawa, H., Min, K. H., Akiyama, R., Yamamoto, K., & Sugimoto, N. (2008). Refractive index behavior in phosphate glass from the view point of B^{3+} and Al^{3+} coordination. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9), 90-93.
59. Mariscal-Becerra, L., Carmona-Téllez, S., Arredondo-Martínez, G. V., Salas-Mariscal, S., Hernández-Sánchez, J., & Falcony, C. (2017). Yttrium-europium oxide doped zinc phosphate glasses, a luminescence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471, 268-273.
60. Kitamura, N., Yamanaka, K., Yaji, T., & Ohta, T. (2018). Effects of fluorine substitution on structural and optical properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glass. *Journal of Non Crystalline Solids*, 499, 62-65.
61. Batyaev, I. M., & Leonov, A. V. (2005). Optical properties of potassium aluminum phosphate glass activated by trivalent titanium ions. *Optics and Spectroscopy*, 99(4), 584-586.
62. Jiménez, J. A., & Fachini, E. R. (2015). Origin of light emission and enhanced Eu^{3+} photoluminescence in tin-containing glass. *Journal of Rare Earths*, 33(1), 27-32.

63. Narayana Reddy, C., Damle, R., & Anavekar, R. V. (2006). Spectroscopic and structural studies on calcium borate glasses containing V_2O_5 . *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 47(1), 34-40.
64. Ming, C., Song, F., Ren, X., & An, L. (2013). Highly efficient reddish orange emission in Mn^{2+}/Eu^{3+} co-doped phosphate glasses for greenhouse. *Applied Physics Letters*, 103(4), 041906.
65. Narro-García, R., Desirena, H., López-Luke, T., Guerrero-Contreras, J., Jayasankar, C. K., Quintero-Torres, R., & De la Rosa, E. (2015). Spectroscopic properties of Eu^{3+}/Nd^{3+} co-doped phosphate glasses and opaque glass-ceramics. *Optical Materials*, 46, 34-39.
66. Mazurak, Z., Bodył, S., Lisiecki, R., Gabryś-Pisarska, J., & Czaja, M. (2010). Optical properties of Pr^{3+} , Sm^{3+} and Er^{3+} doped P_2O_5 -CaO-SrO-BaO phosphate glass. *Optical Materials*, 32(4), 547-553.
67. Prathyusha, V. A., & Punyaseshudu, D. (2017). Spectroscopic investigations on Dy^{3+} , Pr^{3+} and Sm^{3+} doped CdO-ZnO- P_2O_5 glasses for optical applications. *Rasayan J. Chem.*, 10(3), 881-890.
68. Haritha, B., Prasad, V. R., Damodaraiah, S., & Ratnakaram, Y. C. (2017) Spectroscopic properties of Pr^{3+} ions embedded in different multi component phosphate glasses. *American Journal of Engineering Research*, 6, 315-322.
69. Tong, Y., Ren, J., Liu, Y., & Chen, G. (2012). Broad blue-green-red emissions of SnO_2/Pr^{3+} co-doped phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(22), 2961-2963.
70. Nediello, M., Hamamda, S., Alekseev, O., Chornii, V., Dashevskii, M., Lazarenko, M., ... & Scherbatskyi, V. (2017). Mechanical, dielectric, and spectroscopic characteristics of “micro/nanocellulose+ oxide” composites. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 1-11.
71. Hizhnyi, Y. A., Nediello, S. G., Chornii, V. P., Slobodyanik, M. S., Zatovsky, I. V., & Terebilenko, K. V. (2014). Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals $BiPO_4$,

- $K_3Bi_5(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ and $K_5Bi(MoO_4)_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 614, 420-435.
72. Terebilenko, K., Miroshnichenko, M., Tokmenko, I., Chornii, V., Hizhnyi, Y., Nedilko, S., & Slobodyanik, N. (2015). Synthesis and luminescence properties of $KBi(MoO_4)_2:Eu^{3+}$. *Solid State Phenomena*, 230, 160-165.
73. Terebilenko, K. V., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Domasevitch, K. V., Pushkin, D. V., Baumer, V. N., & Sudavtsova, V. S. (2007). Phase relations in the system $K_2MoO_4-KPO_3-MoO_3-Bi_2O_3$: A new phosphate $K_3Bi_5(PO_4)_6$. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(12), 3351-3359.
74. Saurel, D., Tikhomirov, V. K., Moshchalkov, V. V., Görrler-Walrand, C., & Driesen, K. (2009). Effect of confinement on the Eu^{3+} emission band $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ in Eu^{3+} -doped nano-glass-ceramics. *Journal of Luminescence*, 129(12), 1575-1577.
75. Gao, G., Da, N., Reibstein, S., & Wondraczek, L. (2010). Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics. *Optics Express*, 18(104), A575-A583.
76. Denton, E. P., Rawson, H., & Stanworth, J. E. (1954). Vanadate glasses. *Nature*, 173(4413), 1030-1032.
77. Higgins, J. K., Temple, B. K., & Lewis, J. E. (1977). Electrical properties of vanadate-glass threshold switches. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 23(2), 187-215.
78. Sayer, M., & Mansingh, A. (1972). Transport properties of semiconducting phosphate glasses. *Physical Review B*, 6(12), 4629.
79. Nishida, T. (1998). Crystallization and the electrical conductivity of vanadate glass. *Hyperfine Interactions*, 111(1), 239-243.
80. Sen, S., & Ghosh, A. (1999). Semiconducting properties of magnesium vanadate glasses. *Journal of Applied Physics*, 86(4), 2078-2082.
81. Saddeek, Y. B., & Gaafar, M. S. (2014). Study of rigidity of semiconducting vanadate glasses and its importance in use of coatings. *Bulletin of Materials Science*, 37(3), 661-667.

82. Nishida, T., Kubuki, S., Matsuda, K., & Otsuka, Y. (2015). Characterization and conduction mechanism of highly conductive vanadate glass. *Croatica Chemica Acta*, 88(4), 427-435.
83. Hogarth, C. A., & Hosseini, A. A. (1983). Optical absorption near the fundamental absorption edge in some vanadate glasses. *Journal of Materials Science*, 18(9), 2697-2705.
84. Pye, L. D., Fréchette, V. D., & Kreidl, N. J. (2012). *Borate Glasses: Structure, Properties, Applications* (Vol. 12). Springer Science & Business Media.
85. Sun, S., Zhang, H., Yu, H., Xu, H., Cong, H., & Wang, J. (2012). Growth and optical properties of Nd: LaVO₄ monoclinic crystal. *Journal of Materials Research*, 27(19), 2528-2534.
86. Wang, X., Loa, I., Syassen, K., Hanfland, M., & Ferrand, B. (2004). Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of YVO₄ at high pressure. *Physical Review B*, 70(6), 064109.
87. Shi, H. S., Zhang, G., & Shen, H. Y. (2001). Measurement of principal refractive indices and the thermal refractive index coefficients of yttrium vanadate. *Journal of Synthetic Crystals*, 30(1), 85-88.
88. https://www.rp-photonics.com/vanadate_lasers.html.
89. <https://refractiveindex.info>
90. Zelmon, D. E., Small, D. L., & Page, R. (1998). Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 0.4 to 5.0 μm. *Applied Optics*, 37(21), 4933-4935.
91. Handbook of Optics, 3rd edition, Vol. 4. (2009) McGraw-Hill
92. Treharne, R. E., Seymour-Pierce, A., Durose, K., Hutchings, K., Roncallo, S., & Lane, D. (2011). Optical design and fabrication of fully sputtered CdTe/CdS solar cells. *Journal of Physics: Conference Series*, 286(1), 012038.
93. Wood, D. L., & Nassau, K. (1982). Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria. *Applied Optics*, 21(16), 2978-2981.

94. Carvajal, J. J., Segonds, P., Peña, A., Zaccaro, J., Boulanger, B., Díaz, F., & Aguiló, M. (2007). Structural and optical properties of RbTiOPO₄:Nb crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(11), 116214.
95. M. Kneissl (2016) A brief review of III-Nitride UV emitter technologies and their applications. Chapter 1, in: *III-Nitride Ultraviolet Emitters*. Springer International Publ. Switzerland.
96. M.Henini, M.Razeghi. (2004) *Optoelectronic Devices: III Nitrides*. Elsevier Science.
97. Dimitrocnenko, L., Grube, J., Kulis, P., Marcins, G., Polyakov, B., Sarakovskis, A., ... & Tale, I. (2008). AlGa_N-InGa_N-Ga_N Near Ultraviolet Light Emitting Diode. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences*, 45(4), 25-32.
98. Eremyashev, V. E., & Osipova, L. M. (2011). Luminescence characteristics of alkali borate glasses. *Glass and Ceramics*, 67(9), 316-318.
99. Krough-Мое, J. (1965). Interpretation of infrared spectra of boron oxide and alkali borate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2, 46.
100. Адамів, В. Т., Болеста, І. М., Бурак, Я. В., Гамерник, Р. В., Дутка, Р. М., Карбовник, І. Д., ... & Теслюк, І. М. (2014). Формування і оптичні властивості металічних наночастинок Ag в боратному склі Li₂B₄O₇-Gd₂O₃-Ag₂O. *Український Фізичний Журнал*, 59(10), 1028-1038.
101. Jubera, V., Chaminade, J. P., Garcia, A., Guillen, F., & Fouassier, C. (2003). Luminescent properties of Eu³⁺-activated lithium rare earth borates and oxyborates. *Journal of Luminescence*, 101(1-2), 1-10.
102. Kowalczyk, M., Kaczkan, M., Majchrowski, A., & Malinowski, M. (2019). Spectroscopic characterization of orthorhombic δ-BiB₃O₆ phase nonlinear single crystal doped with Pr³⁺ ions. *Journal of Luminescence*, 207, 251-257.
103. Tian, L., Kim, S. J., Park, H. L., & Mho, S. I. (2006). Variation of the photoluminescence and vacuum ultraviolet excitation characteristics of

- BaZr(BO₃)₂:Eu³⁺ by the incorporation of Al³⁺, La³⁺, or Y³⁺ into the lattice. *Materials Research Bulletin*, 41(1), 29-37.
104. Shekhovtsov, A. N., Tolmachev, A. V., Dubovik, M. F., Dolzhenkova, E. F., Korshikova, T. I., Grinyov, B. V., ... & Zelenskaya, O. V. (2002). Structure and growth of pure and Ce³⁺-doped Li₆Gd(BO₃)₃ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 242(1-2), 167-171.
105. Dubovik, M.F., Gayduk, O.V., Grinyov, B.V., Korshikova, T.I., Tolmachev, A.V., Shekhovtsov, A.N., Yavetskiy, R.P. (2004) *Functional Materials*, 11(2) 247-250.
106. Огородников, И. Н., Яковлев, В. Ю., Кружалов, А. В., & Исаенко, Л. И. (2002). Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов тетрабората лития Li₂B₄O₇. *Физика Твёрдого Тела*, 44(6), 1039-1047.
107. Li, J., Yan, J., Wen, D., Khan, W. U., Shi, J., Wu, M., ... & Tanner, P. A. (2016). Advanced red phosphors for white light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(37), 8611-8623.
108. Tucureanu, V., Matei, A., & Avram, A. M. (2015). Synthesis and characterization of YAG: Ce phosphors for white LEDs. *Opto-Electronics Review*, 23(4), 239-251.
109. Lopez-Iscoa, P., Salminen, T., Hakkarainen, T., Petit, L., Janner, D., Boetti, N. G., ... & Milanese, D. (2017). Effect of partial crystallization on the structural and luminescence properties of Er³⁺-doped phosphate glasses. *Materials*, 10(5), 473.
110. Rada, S., Pascuta, P., Rada, M., & Culea, E. (2011). Effects of samarium (III) oxide content on structural investigations of the samarium–vanadate–tellurate glasses and glass ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(19-20), 3405-3409.
111. Nedilko, S. G., Chukova, O., Chornii, V., Degoda, V., Bychkov, K., Terebilenko, K., & Slobodyanik, M. (2016). Luminescence properties of the

- new complex La,BiVO₄:Mo,Eu compounds as materials for down-shifting of VUV–UV radiation. *Radiation Measurements*, 90, 282-286.
112. Chukova, O. V., Nedilko, S. A., Nedilko, S. G., Slepets, A. A., & Voitenko, T. A. (2018). Synthesis and investigation of La,Ca-doped EuVO₄ nanoparticles with enhanced excitation by near violet light. *Physica Status Solidi (a)*, 215(16), 1700894.
 113. Chukova, O. V., Nedilko, S. G., Slepets, A. A., Nedilko, S. A., & Voitenko, T. A. (2017). Synthesis and properties of the La_{1-x-y}Eu_yCa_xVO₄ (0 ≤ x, y ≤ 0.2) compounds. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 1-11.
 114. Chukova, O. V., Nedilko, S., Nedilko, S. G., Slepets, A. A., Voitenko, T. A., Androulidaki, M., ... & Stratakis, E. I. (2019). Structure, morphology, and spectroscopy studies of La_{1-x}RE_xVO₄ nanoparticles synthesized by various methods. *Springer Proceedings in Physics*, 221, 211-241.
 115. Peng, B., Fan, Z., Qiu, X., Jiang, L., Tang, G. H., Ford, H. D., & Huang, W. (2005). A novel transparent vanadate glass for use in fiber optics. *Advanced Materials*, 17(7), 857-859.
 116. Das, A. S., Roy, M., Roy, D., Bhattacharya, S., & Nambissan, P. M. G. (2018). Identification of defects in the transition metal oxide-doped glass nanocomposite xV₂O₅–(1-x)(0.05 MoO₃–0.95 ZnO) using positron annihilation spectroscopy and other techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 482, 52-62.
 117. Choudhury, A. K. R. (2015). Instrumental colourant formulation. *Principles of Colour and Appearance Measurement*. Woodhead Publishing, 117-173.
 118. Liu, Y., Li, R., Luo, W., Zhu, H., & Chen, X. (2010). Optical spectroscopy of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped ZnO nanocrystals. *Spectroscopy Letters*, 43(5), 343-349.
 119. Malashkevich, G. E., Chukova, O. V., Nedilko, S. G., Shevchenko, G. P., Bokshyts, Y. V., & Kouhar, V. V. (2016). Influence of gold nanoparticles on

- luminescence of Eu^{3+} ions sensitized by structural defects in germanate films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(28), 15369-15377.
120. Chornii, V., Chukova, O., Nedilko, S. G., Nedilko, S. A., & Voitenko, T. (2016). Enhancement of emission intensity of $\text{LaVO}_4:\text{RE}^{3+}$ luminescent solar light absorbers. *Physica Status Solidi (c)*, 13(1), 40-46.
121. Nedilko, S., Nediello, I., Scherbatskii, V., Titov, Y., Virko, S., Boyko, V., Sheludko, V. (2012) Luminescent properties of Eu^{3+} doped layered perovskite-like polycrystalline powders of the $\text{BaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0-2$) titanate compounds, *Functional Materials*, 19, 197-201.
122. Kenanakis, G., Androulidaki, M., Vernardou, D., Katsarakis, N., & Koudoumas, E. (2011). Photoluminescence study of ZnO structures grown by aqueous chemical growth. *Thin Solid Films*, 520(4), 1353-1357.
123. Sarapulova, O. O., & Sherstiuk, V. P. (2014). Printed luminescent coverings based on nanosized ZnO for active and intelligent packaging. *Functional Materials*, 21, 146-151.
124. Huang, Z., Huang, S., Ou, G., & Pan, W. (2012). Synthesis, phase transformation and photoluminescence properties of $\text{Eu}:\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{VO}_4$ nanofibers by electrospinning method. *Nanoscale*, 4(16), 5065-5070.
125. Chang, Y. S., Huang, F. M., Tsai, Y. Y., & Teoh, L. G. (2009). Synthesis and photoluminescent properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nano-crystal phosphor prepared by Pechini process. *Journal of Luminescence*, 129(10), 1181-1185.
126. He, F., Yang, P., Wang, D., Niu, N., Gai, S., Li, X., & Zhang, M. (2011). Hydrothermal synthesis, dimension evolution and luminescence properties of tetragonal $\text{LaVO}_4:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) nanocrystals. *Dalton Transactions*, 40(41), 11023-11030.
127. Yu, M., Lin, J., Wang, Z., Fu, J., Wang, S., Zhang, A., & Han, Y. C. (2002). Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) phosphor films via sol-gel soft lithography. *Chemistry of Materials*, 14(5), 2224-2231.

128. Reddy, B. N. K., Raju, B. D., Thyagarajan, K., Ramanaiah, R., Jho, Y. D., & Reddy, B. S. (2017). Optical characterization of Eu^{3+} ion doped alkali oxide modified borosilicate glasses for red laser and display device applications. *Ceramics International*, 43(12), 8886-8892.
129. Oomen, E. W. J. L., & Van Dongen, A. M. A. (1989). Europium (III) in oxide glasses: dependence of the emission spectrum upon glass composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 111(2-3), 205-213.
130. Зеленський, С. (2008) Нелінійне поглинання та люмінесценція боратного скла, активованого ртутноподібними іонами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Фізика*, (8-9), 22-27.
131. Arya, S. K., Kaur, G., & Singh, K. (2016). Effect of vanadium on the optical and physical properties of lithium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432, 393-398.
132. Arya, S. K., Danewalia, S. S., Arora, M., & Singh, K. (2016). Effect of variable oxidation states of vanadium on the structural, optical, and dielectric properties of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO-V}_2\text{O}_5$ glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(47), 12168-12176.
133. Laorodphan, N., Pooddee, P., Kidkhunthod, P., Kunthadee, P., Tapala, W., & Puntharod, R. (2016). Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 453, 118-124.
134. Pontuschka, W. M., Kanashiro, L. S., & Courrol, L. C. (2001). Luminescence mechanisms for borate glasses: the role of local structural units. *Glass Physics and Chemistry*, 27(1), 37-47.
135. Pontuschka, W. M., & Oliveira, M. I. (1997). Luminescence quenching mechanisms for f irradiated barium aluminoborate glasses doped with Fe. *Borate Glasses, Crystals & Melts*, The Society of Glass Technology, p. 392-398.

136. Griscom, D. L. (1971). ESR Studies of an intrinsic trapped-electron center in X-irradiated alkali borate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 55(3), 1113-1122.
137. Griscom, D. L., Taylor, P. C., Ware, D. A., & Bray, P. J. (1968). ESR studies of lithium borate glasses and compounds γ irradiated at 77° K: Evidence for a new interpretation of the trapped-hole centers associated with boron. *The Journal of Chemical Physics*, 48(11), 5158-5173.

РОЗДІЛ 3

ЗАСТОСУВАННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ОКСИДІВ ТА КОМПОЗИТІВ ДЛЯ ФОТОДИНАМІЧНОЇ ТЕРАПІЇ

Оптично-активні, зокрема, люмінесцентні матеріали широко застосовуються в медицині. Одним із важливих напрямків є фотодинамічна терапія (ФДТ) – терапевтичний метод для руйнування небажаних клітин та утворень, який характеризується малою інвазивністю, високою селективністю та ефективністю [1,2]. Суть методу фотодинамічної терапії полягає в тому, що при дії світла певної довжини хвилі на деякі матеріали (фотосенсибілізатори) відбуваються процеси, які призводять до утворення цитотоксичних речовин, серед яких синглетний кисень та інші активні форми кисню [2]. Фотохімічний процес, в якому бере участь фотосенсибілізатор (ФС) схематично наведено на рис. 3.1.

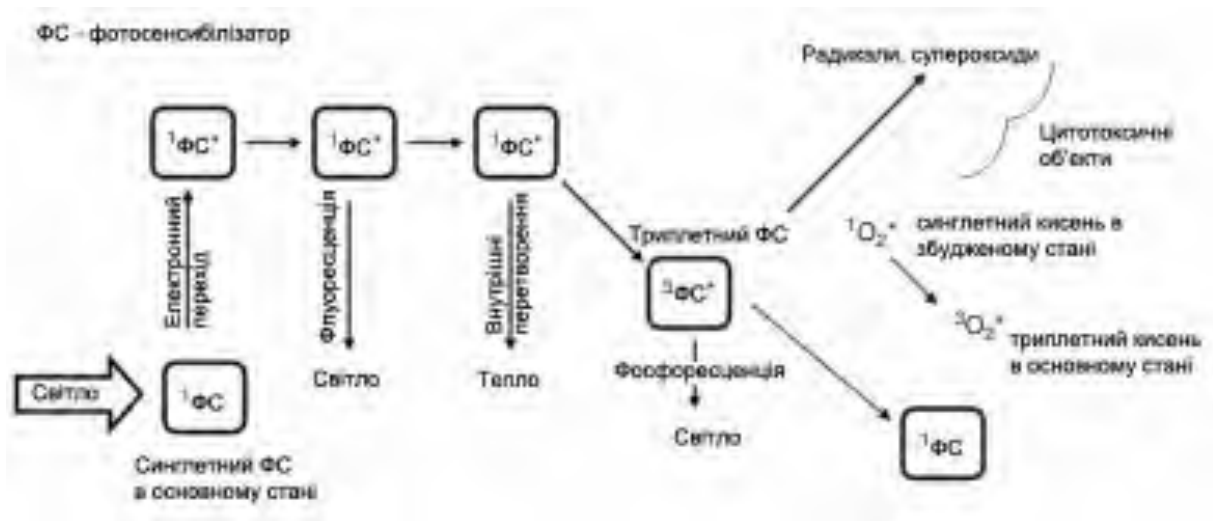


Рисунок 3.1 – Схематичне представлення фотохімічного процесу збудження фотосенсибілізатора, включно з можливими процесами люмінесценції (флуоресценція та фосфоресценція), утворенням синглетного та триплетного кисню в збудженому та основному станах, а також утворення інших активних форм кисню, які одержано при перетворенні енергії в ФС (адаптовано зі статті [3]).

При цьому фотосенсибілізатори та світло окремо один від одного не мають суттєвого впливу на організм. Це дає змогу проводити терапію досить локально за рахунок освітлення лише потрібних ділянок. Більше того, в здорових клітинах, за рахунок механізмів протидії старіння, відбувається протидія до активних форм кисню, в той час як в ракових пухлинах цей механізм відсутній [4]. Таким чином, індукований активними формами кисню апоптоз (загибель) клітин злоякісних та доброякісних утворень відбувається набагато ефективніше ніж для здорових клітин [5, 6]. Фотодинамічна терапія може бути використана як антимікробний або противірусний метод. Зокрема, ефективність ФДТ була показана щодо випадків вірусних інфекцій, зокрема SARS та MERS [7-9], грибків [10-12], бактеріальних інфекцій, які є стійкими до дії антибіотиків [13-15], інактивації патогенів в крові [16], тощо. За останні кілька років активно досліджуються антимікробні та протигрибкові властивості ФДТ з погляду біологічної безпеки та якості продовольства [17, 18]. Метод ФДТ терапії є також ефективним проти вірусів, які є стійкими до дії противірусних препаратів [19]. При цьому, використання ФДТ поряд із хіміотерапією дозволяє зменшити кількість медикаментів, які необхідні для ефективного лікування. Більше того, на відміну від хіміотерапії, метод ФДТ може стимулювати імунну систему до протидії певним збудникам. Зокрема, дослідження показали, що ФДТ здатна індукувати захисний протипухлинний імунітет [20].

Зростання уваги до методу ФДТ відбулось наприкінці ХХ століття, однак історично перші дослідження явища апоптозу клітин при дії світла сумісно з сенсибілізатором були проведені близько 120 років тому [21]. Найпершою роботою такого плану вважається дослідження сумісної дії акридину помаранчевого (3,6-діметиламіноакридин) та світла на *Paramecium caudatum* (інфузорія-туфелька) [22]. Термін “фотодинамічний ефект” було введено дещо пізніше, при описі експериментів по сумісній дії світла та барвників (анілін) на одноклітинні організми (найпростіші,

protozoa) [23]. Стосовно саме фотодинамічної терапії, то в 1905 р. було проведено дерматологічні дослідження дії фотосенсибілізатора (барвник еозин) та світла [24]. Незважаючи на те, що перші «доклінічні» дослідження ФДТ були проведені досить давно, сучасна ФДТ базується на тих же принципах – пошук та використання ефективного фотосенсибілізатора та світла з певними спектральними характеристиками. В загальному випадку фотосенсибілізатор повинен накопичуватись в небажаних клітинних утвореннях, а світло, при наявності молекулярного кисню, повинно забезпечити протікання фототоксичної реакції, яка в свою чергу веде до апоптозу або некрозу в межах цього утворення. При цьому характер та розташування небажаного клітинного утворення є визначальним в виборі як речовини так і джерела світла. Успішні дослідження ФДТ були пов'язані з використанням порфіринів (природні пігменти; гетероциклічні сполуки, побудовані з чотирьох кілець піролу). В 1913 році було встановлено, що гематопорфірин є дуже ефективним фотосенсибілізатором зі здатністю накопичуватись в пухлинах [25]. Подальша робота над гематопорфірином та одержання його похідних [26] привела до створення порфімеру натрію, на основі якого було розроблено Фотофрін (Photofrin®). Похідні гематопорфірину та Фотофрін були першими фотосенсибілізаторами, які активно використовувались при клінічних дослідженнях ФДТ. Зокрема, це стосується терапії твердих утворень, серед яких рак легень та шлунку [27]. Щодо Фотофрину, то він, по суті, є композицією різних порфіринів, мономерів, димерів та олігомерів із домішками [3].

Фотофрін та інші похідні гематопорфірину мають ряд недоліків. Один із них пов'язаний з слабким поглинанням світла цими речовинами в ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні, що значно ускладнює ФДТ пухлин, які знаходяться глибоко в тканинах [2]. Використання ж більш короткохвильового світла не є доцільним оскільки в області 400 – 600 нм сильно поглинає гемоглобін та меланін. При збільшенні довжини хвилі

відбувається поглинання світла водою. Зважаючи на неоднорідність тканин, відбувається розсіяння світла, що разом із поглинанням призводить до глибини проникнення в кілька міліметрів. Найбільш ефективним для застосування в ФДТ вважається спектральний діапазон з 600 до 1300 нм, так зване «фототерапевтичне вікно» [28]. Врахувавши зменшення ефективності поглинання Фотофрину в ближньому ІЧ діапазоні найбільш придатним світлом для збудження сенсibilізатора можна вважати спектральний діапазон 620-850 нм. Інший суттєвий недолік похідних гематопорфірину пов'язаний із тривалим часом виведення таких фотосенсibilізаторів із організму, що спричинює пролонговану дію на шкірі протягом 4-6 тижнів після застосування Фотофрину [27]. З метою усунути зазначені недоліки розробляються нові фотосенсibilізатори. Другим поколінням таких речовин після похідних гематопорфірину прийнято вважати хлоріни, похідні бензопорфіринів, тексафірини, фталоціаніни та природні речовини – гіперіцин та протопорфірин (PpIX). Ці речовини застосовувались, зокрема, для терапії серцево-судинних та офтальмологічних захворювань [29, 30]. Тим не менш і для них проблема з «доставкою» активуючого світла до місця, в якому потрібно провести ФДТ залишається не вирішеною.

Наступне, третє, покоління фотосенсibilізаторів пов'язане із застосування комбінованих систем, які складаються з активної частини та частини доставки. Активна частина і є, по суті, фотосенсibilізатором, бажаними характеристиками якого є низька токсичність при відсутності освітлення, легкість в використанні, висока чутливість до активуючого світла та високий вихід синглетного кисню. Ряд фотосенсibilізаторів, які характеризуються бажаними параметрами є нерозчинними у воді (і, відповідно, в рідинах живого організму) та ще й такими, що здатні утворювати в ній агломерати. Це в свою чергу ускладнює доставку таких речовин до місця ФДТ. Поєднання активної частини із певними речовинами (частина «доставки») дозволяє уникнути агломерації та

спрощує рух таких комбінованих частинок по організму. На сьогодні як частина доставки для комбінованих систем-фотосенсибілізаторів досліджуються моноклональні антитіла, високоафінні ліганди (напр. пептиди, антитіла, нуклеїнові кислоти, вітаміни або вуглеводи), які можуть бути приєднані до наночастинок та ліпосом [31]. При цьому особливості будови вищенаведених частинок (антитіл, лігандів) та їх взаємодія з організмом дозволяє доставляти препарати до клітинних утворень більш ефективно ніж це було навіть для гідрофільного фотосенсибілізатора (напр. гематопорфірину).

Одним із перспективних напрямків створення ефективних комбінованих систем фотосенсибілізаторів для ФДТ є композити типу «ядро-оболонка» (core-shell). Як правило, це нанорозмірні (~ 10 нм) частинки, які характеризуються низькою цитотоксичністю [32]. Історично перші композиційні системи типу ядро-оболонка для ФДТ були створені на основі полімерів [33]. Їх перевагою над іншими типами наночастинок є біосумісність і здатність до біологічного розкладу, що давало можливість оптимізувати лікувальний ефект при застосуванні таких систем в фотодинамічній терапії. З іншого боку, такі частинки мають досить великі розміри (до кількох сотень нм) та досить часто здатні до агломерації, що зменшує ефективність генерації синглетного кисню та ускладнює їх введення до організму [34]. В той же час використання композитів на основі металів та керамік дозволяє легше контролювати розмір частинок та одержати підвищену ефективність генерації активних форм кисню. Однак, при використанні напівпровідникових квантових точок як ядер композиційних систем з покриттям із біосумісного полімера, цитотоксичність дуже залежить від освітлення частинки і це питання потребує ретельного дослідження в кожному конкретному випадку [35]. Зважаючи на велику кількість досліджень речовин для ФДТ, неможливо охопити всі відомі на сьогодні системи. В цій роботі ми обмежимося рядом деяких цікавих, на наш погляд, результатів і, в першу чергу, сфокусуємося

на використанні люмінесцентних властивостей композитів при фотодинамічній терапії.

В одній із перших публікацій стосовно використання систем типу «металічне ядро – оболонка» для ФДТ було досліджено генерацію синглетного активного кисню наночастинками золота (ядро), які стабілізувались фталоціаніном (фотосенсибілізатор) [36]. Синтез наночастинок золота було проведено наступним шляхом. Спочатку у 30,0 мл води було розчинено HAuCl_4 (0,90 мМ) та одержано жовтий розчин. Далі було розчинено 4,0 мМ тетраоктиламонію в 80 мл толуену. При зливанні обох розчинів AuCl_4^- переходив з води до толуену, що в результаті дало темно-червоний розчин. Після перемішування розчину протягом 30 хв. водна фаза стала прозорою і її було видалено, а до решти було додано 0,84 мМ сполуки 1,4,8,11,15,18-гексагексил-22-метил-25-(11-меркаптоундецил) фталоціанінато цинк (відношення Au:S було 1:0,93) та перемішувалось протягом 20 хв. Далі до одержаного толуенового розчину було швидко додано свіжий розчин відновника NaBH_4 (0,01 М в 25 мл) та здійснено інтенсивне перемішування протягом 3 годин. Для сепарації вільного та зв'язаного фталоціаніну використали тонку кремнієву хроматографічну пластинку та розчин з співвідношенням толуен/етанол рівним 95/5. В результаті було одержано наночастинки розмірами 2-4 нм, що свідчить про покриття металічного ядра із золота одним шаром фталоціаніну. При цьому, без покриття наночастинки золота були одержані в толуені, але швидко агломерувались в кластери ~ 100 нм при намаганні їх осадження з розчину. Стосовно ефективності генерації синглетного кисню, то спостерігалось збільшення виходу для наночастинок ($\Phi_{\Delta} = 0,45$) в порівнянні з вільним фталоціаніном ($\Phi_{\Delta} = 0,45$). Спектри оптичного поглинання одержаних композиційних наночастинок містять дві широкі смуги в ультрафіолетовій ($\lambda < 400$ нм, $\lambda_{\text{макс}} \approx 350$ нм) та червоній (580-760 нм, $\lambda_{\text{макс}} \approx 695$ нм). Спектри фотолюмінесценції містять широку складну смугу в межах 680-850 нм при збудженні як на 350 так і на

640 нм. При цьому, інтенсивність фотолюмінесценції для наночастинок була дещо вищою ніж для вільного фотосенсибілізатора.

Використання для ФДТ наночастинок золота із гідрофобним фотосенсибілізатором – фталоціаніном кремнію – було розглянуто в роботі [37]. Такий композит дозволяє одержати вихід синглетного кисню з квантовою ефективністю $49,0 \pm 3,5$ %. Авторам вдалось одержати стабільні структури з 40 молекулами фотосенсибілізатора на одній частинці золота. При цьому, наноструктура «ядро-оболонка» залишалась дуже стабільною в водному розчині, втому числі і за рахунок гідрофобності фталоціаніну.

Вищенаведені приклади показують лише один напрямок досліджень матеріалів для ФДТ – вивчення квантового виходу синглетного кисню при освітленні композиційних наночастинок, зокрема типу ядро-оболонка. Інший напрямок досліджень базується на можливості перетворення світла одного спектрального діапазону в світло іншого діапазону за рахунок так званого «перетворення вгору» (up-conversion) в деяких наночастинок – антистоксових люмінофорах. Такі частинки можна розробляти на основі іонів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) – ербію, ітербію, гадолінію, тулію та їх поєднанні (легування однієї матриці кількома типами іонів). Зокрема, при певному підборі компонент частинки «ядро-оболонка» можна перетворити світло ближнього ІЧ діапазону в світло спектрального діапазону, де найбільш ефективно поглинає фотосенсибілізатор. На суттєвий інтерес до композиційних наночастинок типу ядро-оболонка, як об'єктів для ФДТ, вказує і значна кількість публікацій щодо цього питання. Зокрема, з 2015 р. по сьогодні в науково-метричній базі Google Scholar індексується понад 17 тис. наукових робіт присвячених дослідженню частинок ядро-оболонка для ФДТ, причому понад 11 тис. з них опубліковано лише за 2020-21 роки. Функціоналізовані люмінесцентні полімери та композити на їх основі також є об'єктами багатьох досліджень, які стосуються ФДТ (кількість відповідних публікацій в Google Scholar з 2015 р. становить понад 18 тис., з них майже 16 тис. за

2020-21 рр.). Таке зростання за останні кілька років кількості досліджень композитів типу ядро-оболонка і полімерів з погляду ФДТ можна пояснити як розвитком технології виготовлення нанорозмірних систем так і нагальною необхідністю в способах ефективного знезараження/деактивації збудників вірусних та бактеріальних захворювань.

Розглянемо більш детально дані наших власних досліджень та літературні дані щодо особливостей виготовлення, структури і морфології, люмінесцентних властивостей та ефективності використання в ФДТ наночастинок ядро@оболонка. В першу чергу ми зосередимо увагу на частинках, які містять рідкісноземельні іони та здатні до люмінесцентного «перетворення вгору» (up-conversion, UC) випромінювання ІЧ діапазону (тобто це фактично антистоксова люмінесценція).

3.1. Люмінесцентні композиційні структури типу ядро@оболонка на основі NaREF₄ (RE = Y, Nd, Gd, Er, Tm, Yb)

Речовина NaYF₄:Yb/Er є одним з найбільш ефективних матеріалів з UC [38]. При збудженні в ІЧ діапазоні з $\lambda_{36} = 974$ нм спостерігається інтенсивна люмінесценція зі смугами при 537 та 635 нм. В роботі [39] було запропоновано використання наночастинок, ядро яких містить NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ з оболонкою з пористого SiO₂. Покриття ядра оболонкою було здійснено з допомогою золь-гельного методу. Під час процесу покриття до шару оксиду кремнію додавали фотосенсибілізатор – Мероціанін 540, який здатний генерувати активні форми кисню при освітленні в видимому діапазоні. Одержані в результаті частинки були сферичної форми з розмірами близько 40 нм. При цьому, оболонка практично не впливала на спектральні характеристики UC люмінесценції NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ [39]. Присутність мероціаніну в структурі визначали по зміні кольору частинок на жовтуватий. Як видно з рис. 3.2, спектр

випромінювання наночастинок добре перекривається зі спектром поглинання фотосенсибілізатора, що є важливим для ефективної ФДТ.

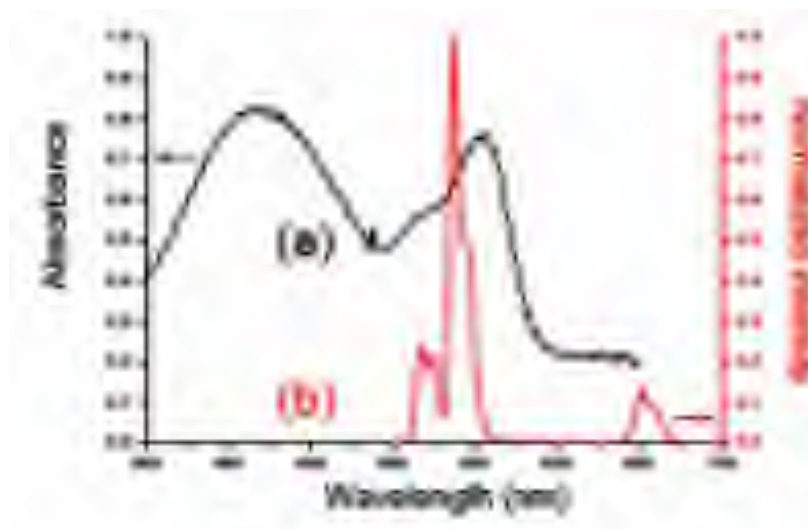


Рисунок. 3.2 – Спектр поглинання міроціаніну 540 (а) та спектр люмінесценції наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ з оболонкою з SiO_2 [39].

Стосовно $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ з оболонкою з SiO_2 та міроціаніну 540, то було проведено дослідження з генерації синглетного кисню $^1\text{O}_2$, які показали ефективність при лазерному опроміненні таких наноструктур в ІЧ діапазоні.

Інший випадок створення наночастинок ядро@оболонка на основі $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ було продемонстровано в роботі [40]. Як покриття (оболонка) для люмінесцентного ядра використовувався поліетиленімін (PEI). В цій же роботі було досліджено іншу систему, яка є антистоксовим люмінофором - PEI/ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$. Варто зауважити, що полімер відіграє роль стабілізатора при утворенні наночастинок фториду, що дозволяє одержувати композиційні системи одностадійним (one-pot) процесом. Для виготовлення наночастинок PEI/ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ та PEI/ $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ застосовувався гідротермальний метод, який полягав в наступному: розчини NaCl (10 мл), YCl_3 (8 мл), YbCl_3 (1,8 мл), ErCl_3 (0,2 мл) або TmCl_3 (0,2 мл) додавали до 60 мл етанолу з 20 мл розчину поліетиленіміну. Після ретельного перемішування до суміші було додано

розраховану кількість NH_4F . Одержану суміш помістили до печі та поступово нагрівали до $200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 годин з помішуванням. Наночастинки було одержано шляхом центрифугування, відмито в етанолі та кілька разів в деіонізованій воді і висушено у вакуумі. Одержані частинки мали розмір близько 50 нм (згідно фотографій SEM) [40]. Дослідження кристалічної структури наночастинок $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ методом рентгенівської дифракції показали, що окрім основної гексагональної фази в частинках присутня кубічна модифікація NaYF_4 . При цьому, збільшення вмісту поліетиленіміну від 1 % мас. до 2 % мас. призводить до збільшення кількості кубічної фази. Це було пояснено тим, що полімер протидіє формуванню гексагональної фази NaYF_4 . При цьому наночастинки як з ербієм так і з тулієм мають високу ступінь кристалічності, що впливає з малої напівширини піків на дифрактограмах. Для обох типів наночастинок $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ та $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ було досліджено їх люмінесцентні властивості для випадку розчинів (1 мг наночастинок на 1 мл води). Відповідні спектри фотолюмінесценції для випадку збудження на 980 нм наведено на рис. 3.2. Ця довжина хвилі збудження відповідає інтенсивній і достатньо широкій смузі поглинання світла іонами Yb^{3+} внаслідок електронного переходу ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$. Внаслідок зворотного переходу ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ енергія безвипромінювальним шляхом передається від ітербію до ербію або тулію в зразках $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ та $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, відповідно. При цьому в іонах ербію можуть відбуватись поглинальні електронні переходи ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ та ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$ та ряд безвипромінювальних переходів. При цьому послідовне поглинання двох квантів енергії дозволяє перевести електрон в іоні Er^{3+} на досить високоенергетичні рівні (${}^4\text{F}_{7/2}$ та ${}^2\text{H}_{9/2}$). В результаті випромінювальних переходів з цих високоенергетичних рівнів відбувається люмінесценція іонів Er^{3+} з смугами поблизу 408, 526, 553 та 654 нм (відповідні переходи вказані на рис. 3.3а).

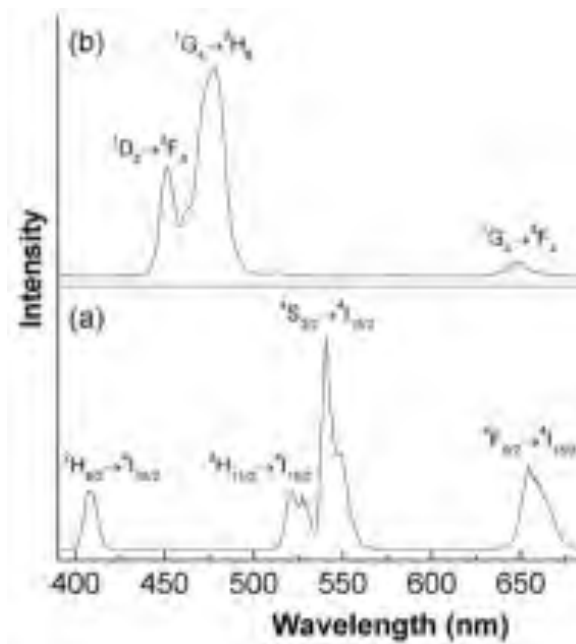


Рисунок 3.3 – Спектри антистоксової люмінесценції водних розчинів (1 мг/мл) PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ (a) та PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ (b) одержані при лазерному збудженні на 980 нм [40].

Подібна ситуація реалізується і в зразках з іонами тулію. При передачі енергії від іона ітербію до тулію, залежно від початкового стану останнього, можуть відбутись переходи $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$, $^3F_4 \rightarrow ^3F_2$, $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ та $^1G_4 \rightarrow ^1D_2$ в іонах Tm³⁺. При цьому відбувається ряд безвипромінювальних переходів та випромінювальні переходи з вищих енергетичних рівнів, які дають три широкі смуги в видимій області з максимумами при 450, 476 та 647 нм (відповідні переходи вказані на рис. 3.3b). З детальною енергетичною схемою та переходами, які мають місце при передачі енергії між ітербієм та ербієм або ітербієм та тулієм для розчинів PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ та PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺ можна познайомитись в роботі [40]. Як бачимо з рис. 3.2 окрім смуг люмінесценції, які відносяться до іонів РЗЕ жодні інші смуги не спостерігаються. Тобто, поліетиленімін не дає люмінесценції при збудженні на 980 нм, або внаслідок перепоглинання люмінесценції ядра NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ або NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺. Тим не менш зазначені наночастинки дійсно містять ядро з фториду

натрію-ітрію та полімерну оболонку, присутність якої була підтверджена ІЧ спектроскопією поглинання – смуги на $1380-1630\text{ см}^{-1}$ (амідні зв'язки) та $2850-2960\text{ см}^{-1}$ (групи CH_2). З погляду застосування цих наночастинок в ФДТ авторами роботи [40] було показано, що PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ є не токсичними навіть при концентраціях 0,5 мг/мл, які перевищують типові значення концентрацій при маркуванні клітин люмінесцентними частинками. Більше того, наявність вільних амідних зв'язків на поверхні наночастинок є важливим з погляду їх додаткової функціоналізації молекулами з лігандами, зокрема антитілами.

Подальші дослідження систем PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ були проведені в роботі [41], де ці наночастинок було функціоналізовано сенсibilізатором – фталоціаніном цинку. Для виготовлення композитів, було синтезовано наночастинок PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ за методикою, описаною вище. Процедура функціоналізації відбувалась наступним чином. Спочатку було приготовано суміш з 1 мл фолієвої кислоти (1 мМ) в диметилсульфоксиді, 3 мл N-гідрокси-сукциніміду (15 мМ) та 3 мл 1-етил-3-(3-диметил-амінопропіл)карбодіміду (75 мМ) в деіонізованій воді [41]. До цієї суміші було додано 1 мл розчину з наночастинок NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ (5 мг/мл). Надалі рН одержаної суміші було доведено до 7 та проведено змішування на частоті 50 об./хв. протягом ночі. Далі було здійснено центрифугування суміші на частоті 6000 об./хв. та вимивання залишків в фосфатно-сольовому буфері. Процес центрифугування та вимивання було повторено двічі. Одержану суміш FA-PEI/NaYF було розведено в спирті до співвідношення 4,4 мг/мл та до 1 мл одержаного розчину додали 1 мл розчину фталоціаніну цинку в спирті (500 нМ) та перемішували 30 хв. в автоматичному змішувачі. Наночастинок було одержано шляхом центрифугування суміші на швидкості 10000 об./хв. протягом 10 хв.

В результаті функціоналізації було одержано частинки розмірами близько 50 нм [41], як і в випадку PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺. Тобто додаткова обробка практично не вплинула на розмір частинок, що може свідчити про

їх стабільність з погляду дії води та ряду розчинів. Присутність фталоціаніну цинку в функціоналізованих частинках було підтверджено з допомогою ІЧ поглинання. Спектр люмінесценції функціоналізованих наночастинок є дуже подібним до наведеного вище на рис. 3.3а. Спектр люмінесценції окремо фталоціаніну цинку містить три широкі смуги в діапазоні 550-725 нм, найінтенсивніша з яких має максимум при 675 нм. В цій же області лежить одна зі смуг збудження цього фотосенсибілізатора (рис. 3.4).

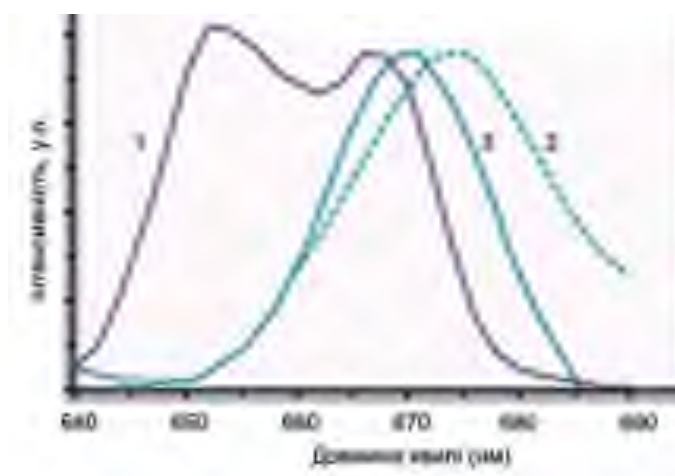


Рисунок 3.4 – Спектри випромінювання наночастинок PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺, функціоналізованих фталоціаніном цинку (1), та фталоціаніну цинку (2), а також спектр збудження фталоціаніну цинку (3) одержані при збудженні на 980 нм (адаптовано з роботи [41]).

Як видно із рис. 3.4, має місце гарне перекриття між смугою випромінювання наночастинок та спектром збудження фотосенсибілізатора, що дозволяє використання антистоксової люмінесценції неорганічного ядра для ефективного збудження процесів утворення активних форм кисню такими композитами. Ще одним цікавим результатом, про який повідомляють автори роботи [41] є високий ступінь інкапсуляції фотосенсибілізатора (близько 97 %), що було пояснено приєднанням останнього до ділянок ядра, які не покриті поліетиленіміном, а також до розтягнутих зв'язків полімера, без залучення заряджених

амідних зв'язків. Проведені дослідження *in vivo* показали до 80 % ефективності фотодинамічної терапії про ракових клітин при застосуванні описаних наночастинок PEI/NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺, функціоналізованих фталоціаніном цинку за освітлення на 980 нм.

В роботі [42] розглянуто властивості композиційної системи, яка містить ядро - NaYF₄:Yb/Er, оболонку – мезопористий оксид кремнію, та фотосенсибілізатор – фталоціанін цинку. Виготовлення наночастинок фториду відбувалось за методикою, описаною в роботі [40]. За певних умов синтезу (зміна кількості олеїнової кислоти) можна одержати наночастинок еліптичної форми. В результаті були одержані частинки у з розмірами 25...60 нм. Ці частинки покривались спочатку шаром аморфного SiO₂ методом мікроемульсії, а далі наносився тонкий шар мезопористого оксиду кремнію. За оцінками з методу електронної мікроскопії пропускання (ТЕМ) товщина шару аморфного кремнію становила 10 ± 1,5 нм, а мезопористого шару – 11 ± 1,5 нм. Одержані частинки мають гарну біосумісність та були досліджені з погляду одержання зображень клітин. Зокрема, автори роботи [42] стверджують про можливість застосування наночастинок NaYF₄:Yb/Er@SiO₂ як люмінесцентних маркерів при збудженні на 980 нм (поглинання Yb³⁺). З метою створити матеріал для ФДТ, нанокристали NaYF₄:Yb/Er@SiO₂ замочували в концентрованому розчині фталоціаніну цинку в піридині протягом 24 год. В результаті фотосенсибілізатор адсорбувався в пористий SiO₂ в кількості 0,1 % мас., перетворюючи колір частинок з білого в блакитний [42]. Цікаво, що ці наночастинок «віддають» фталоціанін в розчин етанолу, в той час як при їх поміщені в деіонізовану воду, фосфатно-сольовий буфер або середовище клітинних культур фотосенсибілізатор залишається в шарі оксиду кремнію. Це дозволяє повторно використовувати NaYF₄:Yb/Er@SiO₂ після їх занурення в етанол. Стосовно люмінесцентних властивостей та генерації активних форм кисню, то тут ситуація така ж як і в вищеописаних випадках.

Ще одним представником структур типу ядро-оболонка на основі гексагональної фази (β -фази) $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ для ФДТ є наночастинки фториду, які стабілізуються поліетиленгліколь-блок-поліакрилова кислота (Polyethylene glycol-block-poly(acrylic acid), PEG-b-PAA) та функціоналізовані мезо-тетрафеніл порфіном (meso-Tetraphenyl porphine, TTP) [43]. Автори дослідження [43] стверджують, що такі композиційні наночастинки мають переваги над $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@PEI$ та $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@SiO_2$ з погляду ФДТ, оскільки є менш цитотоксичними в порівнянні з поліетиліміном (PEI) та забезпечують кращу адсорбцію фотосенсибілізатора (ФС) ніж пористий оксид кремнію. Крім того, для наночастинок, які покрито шаром SiO_2 , характерне явище агломерації. На відміну від вищеописаних випадків, структура наночастинки є дещо іншою: ядро з $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ спочатку покривається ФС, а далі наноситься стабілізуючий шар PEG-b-PAA. За рахунок близького розташування УС люмінофора та ФС передача енергії є більш ефективною ніж в вищеописаних випадках. Однак, при недостатній кількості блок-полімера може відбуватись агломерація частинок та недостатність покриття частинки шаром PEG. Це може призводити до адсорбції протеїнів з сироватки, що в організмі може призвести до пригнічення імунної системи через вплив на систему мононуклеарних фагоцитів. При більшій кількості блок-полімера можливе утворення молекул ФС інкапсульованих в PEG-b-PAA, які втім можуть бути видалені шляхом центрифугування. Стосовно методики виготовлення наночастинок, то в роботі [43] було застосовано метод «самозбірки» (self-assembly) – упорядкування структури за рахунок специфічної взаємодії між компонентами системи. Згідно досліджень одержаних наночастинок методом спектроскопії поглинання в ультрафіолетовій (УФ) та видимій спектральних ділянках, вміст ФС було оцінено в 10 % мас., що суттєво вище ніж в вищеописаних системах, зокрема $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@SiO_2$. При цьому розмір сферичних частинок є близьким до 200 нм (ядро $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ має розміри ≈ 100 нм), що в 4 рази

більше ніж у $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@/\text{SiO}_2$. Частинки є стабільними протягом трьох місяців їх зберігання за температури $4\text{ }^\circ\text{C}$ в деіонізованій воді, фосфатно-сольовому буфері ($\text{pH} = 7,4$ та 10 mM) та в середовищах, які містять протеїни. При концентрації наночастинок $0,01\text{ mg/ml}$ цитотоксичність відсутня. Стосовно ефективності збудження ФС через антистоксову люмінесценцію фториду, то вона забезпечується перекриттям спектрів поглинання ТТР зі спектром випромінювання $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ відразу на двох ділянках – поблизу 550 та 660 nm (рис. 3.5). Після поглинання ІЧ випромінювання наночастиною відбувається антистоксова люмінесценція $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ в зеленій та червоній спектральних ділянках. Це світло поглинається фотосенсибілізатором, ТТР, який генерує синглетний кисень. Варто зазначити, що присутність молекул води суттєво знижувала інтенсивність люмінесценції, що впливало на загальну ефективність ФДТ. При цьому, ефективність використання таких наночастинок проти ракових клітин HeLa становила близько 75% (кількість клітин, які загинули при ФДТ) при опроміненні ІЧ світлом протягом 45 хв. та густині потужності в пучку 154 Вт/см^2 . При відсутності освітлення негативна дія наночастинок на клітини не була зафіксована.

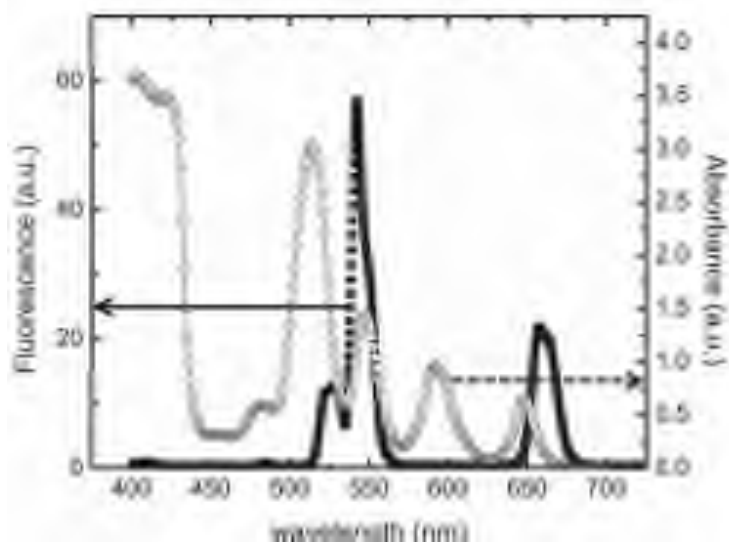


Рисунок 3.5 – Спектр поглинання ТТР в тетрагідрофурани (відкриті кола) та випромінювання наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@/\text{TTP}@/\text{PEG-b-PA}$ в середовищі культур клітин (квадрати) при збудженні на 978 nm .

Згідно думки авторів [43], одним із напрямків покращення ефективності дії наночастинок типу $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{TTP}@\text{PEG-b-PAA}$ для ФДТ є додавання специфічних лігандів-рецепторів, які матимуть направленість на ракові клітини. Інший напрямок – це заміна ядра на антистоксовий люмінофор, з випромінюванням в області 400 нм, де має місце найбільш ефективно поглинання мезо-тетрафініл порфін (ТТР).

Наночастинки $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ з покриттям із триоктил фосфін-олеїнової кислоти розміром близько 160 нм, які були функціоналізовано органічним ФС – порфірином – та додатково покрито захисним PEG-шаром було досліджено в роботі [44] з погляду використання в ФДТ. Виготовлення фторидного ядра відбувалось високотемпературним методом обміну лігандами. Далі ядро було поміщено в розчин гідрофобного тетрафініл порфірину (концентрація ТТР 1,0 мг/мл) та блок-полімеру, який складався із 7К гідрофобного полікапролактону та 5К гідрофільного PEG. В результаті одержано частинки з розмірами ≈ 280 нм. При цьому автори [44] повідомляють, що при великій кількості ТТР відбувається покриття наночастинки тонким шаром фотосенсибілізатора, а решта ТТР утворює частинки розміром близько 60 нм. Стосовно фторидних наночастинок покритих триоктил фосфін-олеїновою кислотою, то вони з часом утворюють агломерати, які можна подрібнити ультразвуком лише в випадку, коли час зберігання не перевищує 1 місяця. В спектрах випромінювання композиційних наночастинок при збудженні на 975 нм спостерігаються смуги поблизу 530, 550 та 660 нм в видимій області спектра. При цьому зразки з ТТР мають дещо меншу інтенсивність люмінесценції за рахунок поглинання частини світла цим ФС. Інкапсуляція ядра в полімер також призводить до зменшення інтенсивності свічення в водних розчинах на 50 – 90 %.

Можливість використання для ФДТ наночастинок, які містять ядро – $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ (співвідношення між Y:Yb:Er рівне 78%:20%:2%), яке

покрито PEG з фотосенсибілізатором – хлорином еб, було продемонстровано в роботі [45]. Нанокристали фториду було синтезовано шляхом температурного розкладу трифторацетатів рідкісноземельних елементів в суміші олеїнової кислоти та 1-октадекану. Осадження наночастинок було проведено шляхом додавання етанолу та центрифугування і в подальшому було здійснено відмивання почергово в етанолі та в воді. Для перенесення наночастинок фториду до водної фази було використано розчинення 500 мл початкового розчину $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ та 5 мг полімеру (C18PMH-PEG) в 2 мл хлороформу з наступним помішуванням суміші протягом 24 годин. Після вивітрювання хлороформу частинки, що залишились, можна використати для подальшого розчинення в воді. Великі скупчення частинок були усунені шляхом пропускання розчину через 0,22 мкм фільтр. Функціоналізація здійснювалась шляхом змішування хлорину еб (20-400 мкМ) та частинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@PEG$ (0,5 мг/мл) в фосфатно-сольовому буфері (0,2 М, рН 7,4). Залишки ФС, який не прореагував вимивались буфером після центрифугування на швидкості 14800 об./хв. протягом 10 хв. одержані в результаті такого синтезу мали дещо витягнуту сферичну форму з розмірами близько 30 нм.

Досить близьке розташування (відстань менше 5 нм) ядра наночастинок з антистоксовою люмінесценцією та фотосенсибілізатора дозволяє очікувати резонансну передачу енергію між ними [45]. В спектрах поглинання одержаних композиційних наночастинок найбільш інтенсивні смуги поглинання пов'язані з хлорином еб та розташовані поблизу 400, 500 та 660 нм. Інтенсивність смуг зростає зі збільшенням вмісту ФС в наночастинках до 0,4 мМ. Спектри випромінювання цих наночастинок при збудженні на 980 нм є аналогічними до наведених вище спектрів випромінювання $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$. При цьому, інтенсивність цієї люмінесценції, яка пов'язана з електронними переходами в іонах Er^{3+} , зменшується при збільшенні вмісту ФС. Цей результат пояснюється саме передачею енергії від фториду до хлорину еб. Дослідження генерації

синглетного кисню показали, що вона зростає лінійно при збільшенні концентрації наночастинок в розчині. Кількість генерованого синглетного кисню зростає і зі збільшенням тривалості освітлення, проте залежність не лінійна. Ефективність сумісної дії наночастинок та ІЧ світла понад 60 % була досягнута при концентрації частинок близько 1 мг/мл, однак коли вміст наночастинок був меншу 0,1 мг/мл жодного ефекту на життєздатність ракових клітин не спостерігалось при дії ІЧ випромінювання протягом 10 хв. Згідно досліджень наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@ \text{PEG}@ \text{хлорин}$ еб повністю виводяться з організму протягом 1-2 місяців, але люмінесценція практично не спостерігається уже через 14 днів після введення цих частинок до організму.

Подальші дослідження наночастинок типу ядро-оболонка на основі фторидів для ФДТ полягали в оптимізації методів синтезу, співвідношення донора (Yb^{3+}) та акцептора (Er^{3+} , Tm^{3+}), використання як оболонки полімерів та неорганічних матеріалів, які б забезпечували оптимальне перекриття спектрів випромінювання композиту зі смугами в спектрах поглинання фотосенсибілізатора. Досить часто розробляються багатошарові наночастинок, які містять кілька неорганічних компонент. Наприклад, в роботі [46] повідомляється про структуру з ядром із $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ та оболонкою із $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$. Як було уже сказано вище, для обох неорганічних компонент характерне явище антистоксової люмінесценції, при збудженні через поглинальні переходи в іонах ітербію. Синтез відбувався методом термічного розкладу в умовах відсутності кисню з фторацетатів $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, де $\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}$ та Er , а також фторацетату натрію, які розчинялись в 1-октадекані та олеїновій кислоті. Процес був двохстадійним – спочатку було синтезовано розчин з наночастинками $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}$, а далі до нього додавався розчин, який містив $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ з подальшим нагріванням до 320 °С в атмосфері аргону. Осадження наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ здійснювалось шляхом центрифугування розчину з додаванням етанолу

(детальний опис процесу синтезу можна знайти в роботі [46]). Одержані наночастинки покривались PEG-фосфоліпідами і далі функціоналізувались ФС - хлорином еб. Одержані композиційні наночастинки мали гексагональну форму з розмірами близько 31 нм, в той час як ядро $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ мало середні розміри близько 23 нм. Тобто, вся оболонка, яка складається із $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ та полімера з інкапсульованим ФС має товщину близько 8 нм. Незважаючи на форму покритих наночастинок, їх неорганічна частина $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@NaYF_4:\text{Yb,Er}$ характеризується гарною кристалічністю і відповідає кубічній модифікації NaYF_4 без суттєвого внеску інших фаз. Присутність двох пар рідкісноземельних іонів $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ та $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ проявляється в спектрах люмінесценції таких «шаруватих» наночастинок при збудженні на 980 нм (рис. 3.6). Піки випромінювання при 520, 539 та 654 нм було віднесено до електронних переходів в іонах Er^{3+} з енергетичних рівнів $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ та $^4\text{F}_{9/2}$ на основний рівень $^4\text{I}_{15/2}$. Інтенсивна смуга при 802 нм пов'язана із переходами $^3\text{H}_4$ - $^3\text{H}_6$ в іонах Tm^{3+} .

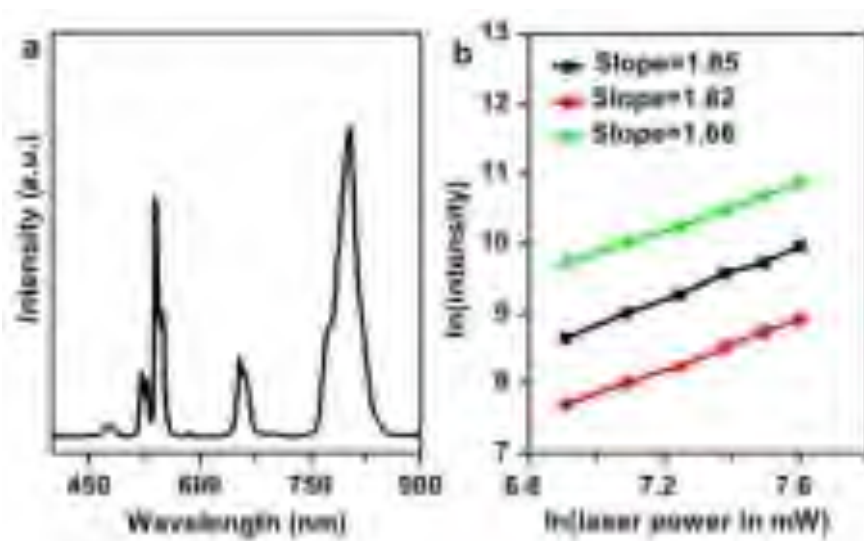


Рисунок 3.6 – а) спектр люмінесценції частинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@NaYF_4:\text{Yb,Er}$ в циклогексані при збудженні лазерним діодом на 980 нм; б) залежності інтенсивності переходів $^4\text{F}_{9/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (кола), $^4\text{S}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{15/2}$ (квадрати) та $^3\text{H}_4$ - $^3\text{H}_6$ (трикутники) від потужності збуджуючого випромінювання на 980 нм [46].

Залежність інтенсивності від потужності збудження в подвійному логарифмічному масштабі (рис. 3.6b), а точніше величина нахилу (slope), яка близька до 2 вказує на двофотонний механізм збудження цієї люмінесценції. Якщо говорити про люмінесценцію частинок з фотосенсибілізатором, то суттєве зменшення інтенсивності спостерігається для смуг в околі 520 нм, де поглинає хлорин еб. За результатами досліджень *in vitro* та *in vivo* автори роботи [46] вказують на ефективність застосування таких композиційних наночастинок для одержання зображень біологічних об'єктів та внутрішньоклітинної ФДТ.

Подальша оптимізація наночастинок ядро@оболонка з антистоксовою люмінесценцією може бути здійснена в тому числі і за рахунок збільшення кількості “оболонок”. Таким шляхом пішли автори деяких наукових робіт. Наприклад в роботі [47] досліджено сандвіч-систему $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@/\text{NaYF}_4:\text{Yb}@/\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ з покриттям із полімеру PEG-блок-Поліфосфоестер та з ФС – міроціаніном 540. Фторидні компоненти частинок були синтезовані з хлоридів РЗЕ, фториду амонію, гідроксиду натрію, ацетону метанола, 1-додекану та олеїнової кислоти. Застосований метод синтезу полягав у співосажденні фторидних наночастинок з розчинів при температурах до 280 °С. При цьому на кінцевих стадіях синтез проводився з відкачкою повітря та водяної пари. Покриття полімером проводилось шляхом додавання 67,65 мг частинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@/\text{NaYF}_4:\text{Yb}@/\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ та 10 мг PEG-блок-Поліфосфоестеру до 1,0 мл диметилсульфоксиду з подальшим перемішуванням в магнітній мішалці до одержання прозорого розчину. Надалі до цього розчину краплями додавали 10 мл дистильованої води продовжуючи перемішування протягом 3 годин. На останній стадії наночастинок виділяли з допомогою центрифугування та відмивали в дистильованій воді, щоб позбавитись від «вільного» полімеру. Одержані нанокompatитні частинки гарно розчинялись в воді. Додавання до наночастинок фотосенсибілізатора відбувалось в той же спосіб, що і полімера з

додавання до розчину 1,6 мг міроціаніну 540 [47]. В результаті синтезу та функціоналізації було одержано еліптичні наночастинки з довжиною ≈ 80 нм та шириною в 42 нм. Згідно даних рентгенівської дифракції та мікроскопії було встановлено, що домінуючою фазою в ядрі частинок є гексагональний NaYF_4 . При цьому дифракційні піки від NaNdF_4 не спостерігались, що пояснюється близькістю структур та їх параметрів для цього фториду та для NaYF_4 [47]. Тим не менш, різниця іонних радіусів ітрію та неодиму не дозволяє одержати ідеальні частинки типу ядро@оболонка, а скоріше це сандвіч-подібні наносистеми.

Стосовно люмінесцентних властивостей наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}@ \text{NaNdF}_4:\text{Yb}$, то антистоксова люмінесценція спостерігалась при двох збудженнях – на 808 та 980 нм. Випадок збудження на 980 нм є аналогічним до описаних вище систем з ядром із $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$. Більш цікава ситуація реалізується при збудження на 808 нм, де поглинання здійснюється іонами Nd^{3+} . За положенням ліній люмінесценції робиться висновок, що всі вони (при 520, 543 та при 653 нм) пов'язані з випромінювальними електронними переходами в іонах Er^{3+} . При цьому, для частинок з полімером та ФС інтенсивність люмінесценції зменшується в області 500 – 550 нм, що свідчить про поглинання люмінесцентного світла Er^{3+} в цій області міроціаніном 540 (рис. 3.7).

Антистоксову люмінесценцію в досліджених наночастинках $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}@ \text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ було пояснено з допомогою схеми передачі енергії, яку зображено на рис. 3.7б. Згідно цієї схеми поглинання світла на 808 нм відбувається за рахунок переходів ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ та ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ в іонах Nd^{3+} , які знаходяться в зовнішній оболонці. Після релаксації іона неодиму до рівня ${}^4\text{F}_{3/2}$ відбувається безвипромінювальна передача енергії від Nd^{3+} до іонів Yb^{3+} внутрішньої оболонки наночастинки. При цьому електрон у відповідному іоні ітербію переходить на рівень ${}^2\text{F}_{5/2}$. Надалі відбувається резонансна передача енергії між іонами ітербію і далі до іона ербію, який знаходиться в ядрі наночастинки. При цьому, залежно від

початкового стану іона Er^{3+} можуть реалізуватись наступні поглинальні переходи: ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, та ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$. Для здійснення кожного з цих переходів потрібна енергія, яка відповідає енергії переходу ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ в іонах Yb^{3+} . Як видно зі схеми на рис. 3.7b, коли іон Er^{3+} послідовно поглинає 2 фотони, можливі електронні переходи з верхніх рівнів з люмінесценцією в видимій області спектру. Ця люмінесценція і поглинається ФС - міроціаніном 540, який генерує активні форми кисню.

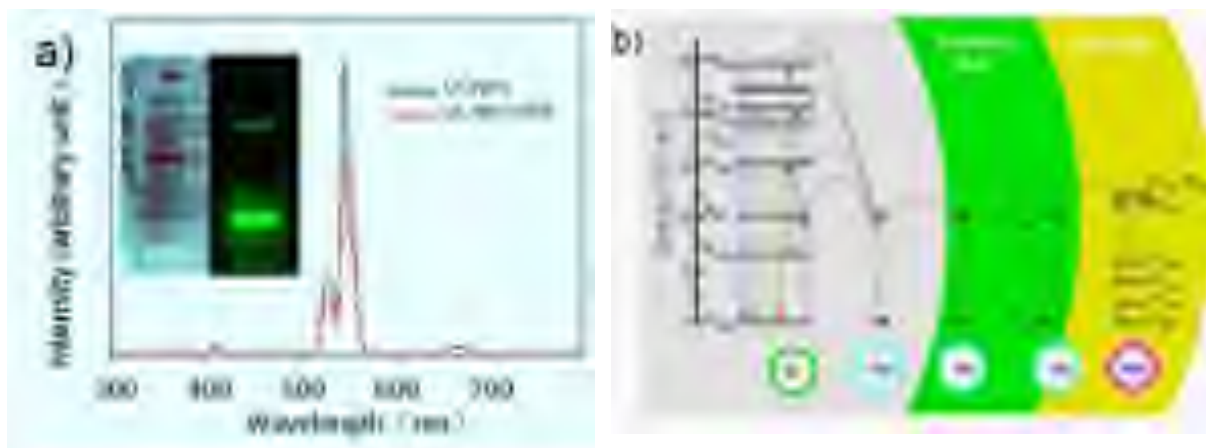


Рисунок 3.7 – а) спектри люмінесценції наночастинок $\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaYF}_4:\text{Yb}@\text{NaNdF}_4:\text{Yb}$ без покриття (чорна лінія) та з полімерним покриттям (червона лінія), одержані при збудженні на 808 нм; б) схема передачі енергії від Nd^{3+} до Er^{3+} в наночастинках [47].

Автори роботи [47] стверджують, що наночастинки такого типу показують гарну ефективність при ФДТ, а крім того можуть застосовуватись при біодетектуванні та для одержання люмінесцентних зображень біологічних об'єктів. Сам підхід виготовлення таких багатошарових систем можна поширити на інші типи частинок з антистоксовою люмінесценцією.

Подібного типу багатошарові системи були створені також і для інших комбінацій РЗЕ іонів. Наприклад, такою є система $\text{NaYbF}_4:\text{Nd}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaGdF}_4$ з фотосенсибілізатором – «хлорином еб» та функціоналізована PEG та фолієвою кислотою[48]. В результаті

синтезу було одержано наночастинки типу ядро@оболонка@оболонка з великою кількістю молекул ФС (кілька тисяч на одну частинку). Нажаль в роботі не вказано розміри одержаних частинок. Використання іонів неодиму в ядрі частинки аргументується тим, що саме іони Nd^{3+} характеризуються смугами поглинання та люмінесценції, які найбільш привабливі з погляду застосування при одержанні зображень біологічних об'єктів. Стосовно ФДТ, то одержані наночастинки при збудженні на 976 та 808 нм виявляють смуги люмінесценції, які перекриваються з смугами поглинання хлорину еб в кількох спектральних ділянках (рис. 3.8). Спектри люмінесценції наночастинок при збудженні на цих двох довжинах хвиль практично співпадають в спектральній області 350 – 650 нм, а от смуга випромінювання на 660 нм є більш інтенсивною для збудження на 808 нм.

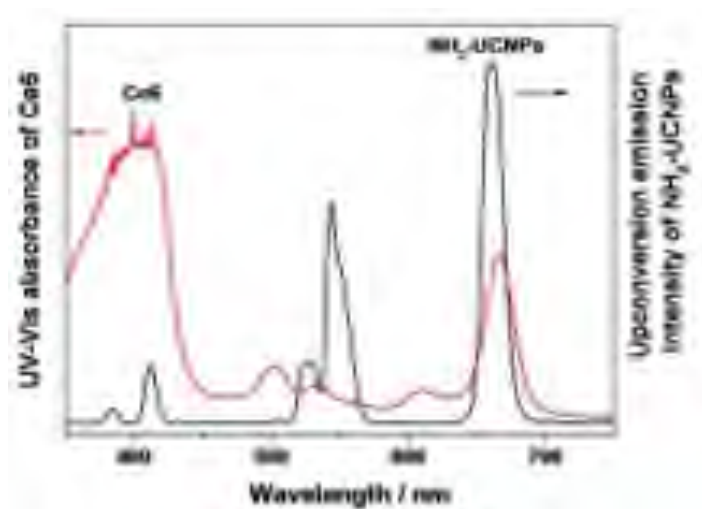


Рисунок 3.8 – Спектр поглинання хлорину еб (червона крива) та люмінесценції наночастинок $\text{NaYbF}_4:\text{Nd}@\text{NaGdF}_4:\text{Yb}/\text{Er}@\text{NaGdF}_4$ при збудженні на 808 нм [48].

Дослідження цих функціоналізованих частинок в ФДТ *in vivo* показали, що збудження на 808 нм призводить до вищого виходу синглетного кисню при умові, що збуджуючий промінь проходить через м'язову тканину товщиною в 8 мм. Тобто ефективність проникнення світла в м'язові тканини є кращим на коротшій довжині хвилі випромінювання.

Ще однією перевагою розроблених частинок є те, що світло на 808 нм має менший вплив на здорові клітини ніж світло на 976 нм.

В усіх вищенаведених роботах зовнішня оболонка частинок (або полімерна або з пористого SiO_2) слугувала для «утримання» фотосенсибілізатора і в процесах поглинання/випромінювання помітної ролі не відігравала. Однак, використання певних РЗЕ іонів дозволяє одержати антистоксову люмінесценцію не лише в видимому діапазоні, але й в ультрафіолетовій області. Однією з таких комбінацій РЗЕ іонів є система, що містить донор енергії – Yb^{3+} та акцептор – Tm^{3+} . Зокрема, поглинання тулієм 5 фотонів з довжиною хвилі 975 нм від сусідніх іонів ітербію переводить електрон в Tm^{3+} на енергетичний рівень $^3\text{P}_2$ (рис. 3.9). Після релаксації – переходу електрона на рівень $^1\text{I}_6$ з останнього відбувається випромінювальний перехід на рівень $^3\text{F}_4$. Енергія фотона, який утворюється при такому переході відповідає довжині хвилі 346 нм (УФ світло). При послідовному поглинанні 4 фотонів з $\lambda = 975$ нм в іонах тулію може спостерігатись люмінесценція на 362 нм, яка пов'язана із електронним переходом $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$.

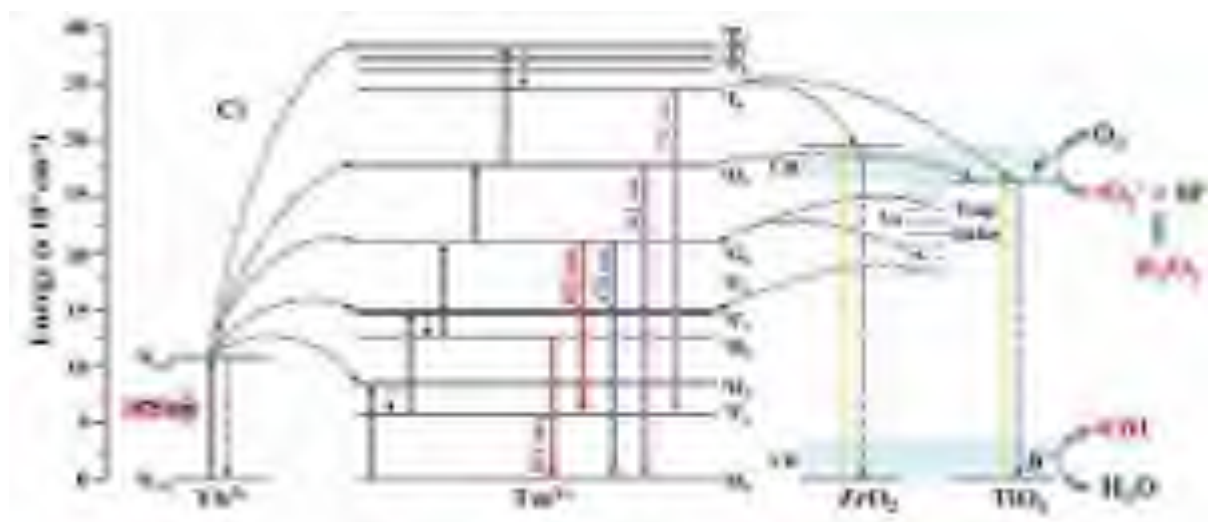


Рисунок 3.9 – Схема передачі енергії та енергетична діаграма Tm^{3+} , а також процеси утворення активних форм кисню в наноконкомплексах $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ при збудженні на 975 нм [49].

Звичайно, ймовірність поглинання 4 і 5 фотонів суттєво нижча ніж двохфотонний процес, який призводить до червоної люмінесценції. Однак, зважаючи на те, що поглинання сенсibilізатором є слабким в УФ області, а дія ІЧ випромінювання на організм протягом тривалого часу має певний негативний вплив, варто знайти спосіб максимально використати антистоксову люмінесценцію. Такий спосіб знайшли автори роботи [49], які запропонували використати оболонку із оксидів цирконію та титану. Особливість системи $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ полягає в тому, що оксидна оболонка здатна поглинати УФ світло та спричинювати фотокаталітичну реакцію з утворенням активних кисневих форм – $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 та $^1\text{O}_2$. При цьому найбільший вихід має $\cdot\text{O}_2^-$, а найменший – синглетний кисень, $^1\text{O}_2$. Зважаючи на те, що всі ці форми грають ключову роль при ФДТ, ефективність останньої зростає.

Синтез ядра – $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ – здійснювався методом співосадження з оксидів Y_2O_3 , Yb_2O_3 та Tm_2O_3 , які розчинялись в концентрованій соляній кислоті. Одержані розчини випарювали після ретельного перемішування і отриманий в такий спосіб порошок розчинявся в суміші олеїнової кислоти та 1-додекану. Як джерела натрію та фтору були використані NaOH та NH_4F , відповідно. Для одержання оболонки використовувались титан n-бутоксид ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), цирконій n-бутоксид ($\text{Zr}(\text{OBu})_4$) або їх суміш. Спочатку фторидні наночастинки $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ розмішувались ультразвуком в суміші з етанолу, води та NH_4OH . Далі до одержаної суспензії крапля за краплею додавали спиртові розчини $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ та/або $\text{Zr}(\text{OBu})_4$. Далі наночастинки були функціоналізовані моноклональними антитілами трастузумаб (торгова назва Herceptin®). Вся технологія одержання наночастинок та їх функціоналізація описані в роботі [49].

Стосовно відносної інтенсивності смуг люмінесценції композиційної системи $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}@\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ в УФ та видимому діапазоні можна сказати наступне. Залежно від взаємного вмісту оксидів TiO_2 та ZrO_2 , відношення пікових інтенсивностей смуг люмінесценції може змінюватись

в широкому діапазоні (рис. 3.10В). Як видно із рисунка, окрім уже згаданих смуг на 346 та 362 нм, наявні ще 3 смуги в видимій області – поблизу 478, 655 та 801 нм, які, відповідно, пов’язані з переходами $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ та $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ в іонах Tm^{3+} . Варіація інтенсивностей при зміні компонентного вмісту оксидної оболонки однозначно вказує на взаємодію між ядром та оболонкою $Ti_{1-x}Zr_xO_2$. При цьому зміна інтенсивності смуг при зростанні вмісту ZrO_2 в оболонці є різною для смуг в УФ та видимій спектральних ділянках.

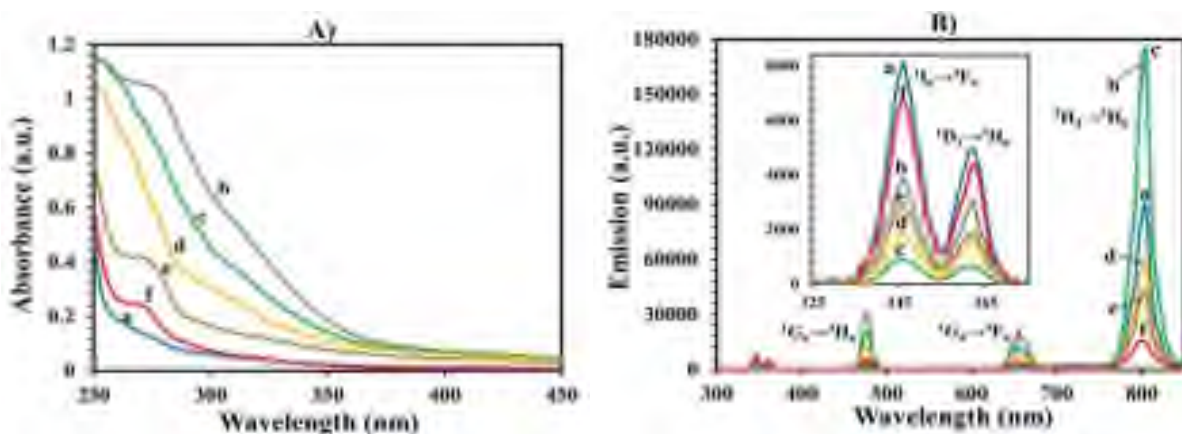


Рисунок 3.10 – Спектри поглинання (А) та люмінесценції (В) водних розчинів (1 мг/мл) наночастинок $NaYF_4:Yb,Tm$ без оболонки (а) та з оболонками з TiO_2 (b), $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ (c), $Ti_{0,50}Zr_{0,50}O_2$ (d), $Ti_{0,25}Zr_{0,75}O_2$ (e), ZrO_2 (f), які одержано при збудженні на 975 нм. Вставка – збільшена УФ область спектрів люмінесценції [49].

Як бачимо зі вставки на рис. 3.10В інтенсивність УФ смуг різко зменшується коли фторидне ядро покривається «фотокаталітичною» оболонкою. Така зміна дещо пояснюється особливостями спектрів поглинання (рис. 3.10А). Щоправда поглинання зразка $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2$ в області 250 – 370 нм є найсильнішим, хоча найменшою інтенсивність УФ смуги є для зразка з $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$. Пояснення цього ефекту було дано з огляду на поведінку інших смуг випромінювання зразків з TiO_2 , інтенсивності яких зростають в порівнянні з частинками без оболонки. Згідно припущень авторів роботи [49] наявні кисневі вакансії,

V_O , в TiO_2 формують пастки. Ці дефекти призводять до зменшення ширини забороненої зони зменшуючи тим самим енергетичну відстань між дном зони провідності TiO_2 та рівнем 1G_4 . Таким чином, енергія може повертатись назад до іонів Tm^{3+} , призводячи до заселення його рівня 1G_4 , з якого і відбувається випромінювання на 478 та 660 нм.

Зменшення інтенсивності смуг на 478 та 660 нм при збільшенні вмісту оксиду цирконію пояснено утворенням додаткових вакансій кисню, особливості положення енергетичних рівнів яких призводить до зменшення заселеності рівня 1G_4 і, в той же час, до збільшення заселеності рівня 3F_2 . В результаті спостерігається зростання відносної інтенсивності смуги на 801 нм. Подальше збільшення кількості ZrO_2 веде до зростання кількості вакансій кисню і, відповідно, до збільшення концентрації енергетичних пасток. За рахунок цього відбувається загальне зменшення інтенсивності люмінесценції досліджених наночастинок.

Стосовно ефективності утворення активних форм кисню при освітленні наночастинок $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2/ZrO_2$, то найкращої ефективності було досягнуто для зразка з оболонкою із $Ti_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, для якого спостерігалось найбільше послаблення УФ смуг люмінесценції. Тобто, взаємодія Tm^{3+} ядра та пасток дірок та електронів, які формуються в оболонці дозволяє генерувати активні форми кисню в наночастинках з антистоксовою люмінесценцією навіть без введення фотосенсибілізатора. З погляду застосування в ФДТ такі частинки варто модифікувати, зокрема додаванням антитіл для кращої локалізації в небажаних клітинних утвореннях. Результати досліджень $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2/ZrO_2$ -трастузумаб показали, що ці частинки без дії світла є інертними при дозі 400 мг/мл і така концентрація була визначена як оптимальна для генерації активних кисневих форм при ІЧ освітленні для ФДТ. Зокрема, при такій концентрації частинок $NaYF_4:Yb,Tm@TiO_2/ZrO_2$ -трастузумаб та ІЧ освітленні на 975 нм з потужністю 0,71 Вт/см² протягом 5 хв кількість живих клітин HER2-позитивного раку грудей зменшувалась на 12 % [49].

Інший випадок реалізації люмінесцентних наночастинок типу ядро@оболонка з NaYF_4 та оксидом продемонстровано в роботі [50], в якій досліджувались магнітні та люмінесцентні властивості наноконкомплексів $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ з ФС - тетра-сульфонітом фталоціанін алюмінію (AlPcS_4). Тобто, на відміну від вищерозглянутих випадків, люмінесцентний фторид відіграє роль оболонки. Синтез наноструктур було здійснено з використанням ацетилацетонату заліза ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, 98%), оксидів РЗЕ Y_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), Er_2O_3 (99.99%), трифтороцтової кислоти (CF_3COOH) та Na_2CO_3 . Для синтезу наночастинок $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$, їх покриття полімером (PEG) та функціоналізації тетра-сульфонітом фталоціанін алюмінію застосовувався метод співсаджень, детальний опис якого можна одержати з роботи [50]. В одержаних зразках розмір ядра, Fe_3O_4 , був близьким до 10 нм, в той час як вся наночастинка була тетрагональною з розмірами ~50 нм. Дифрактограми рентгенівських променів вказують на гарну кристалічність одержаних наноконкомплексів. Наночастинки $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ після покриття PEG добре розчинні у воді, однак їх розмір зростає до 123 нм. Додавання ФС збільшує розміри частинок уже до 138 нм. Щодо цитотоксичності таких наночастинок, то при концентраціях до 150 мкг/мл без опромінення ІЧ світлом понад 85 % клітин залишались живими для обох випадків відсутності та наявності ФС. Стосовно випадку ІЧ опромінення клітин, до яких внесено 150 мкг/мл $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ з сенсibilізатором, то їх освітлення на 980 нм протягом 3 хв призводило до зниження життєздатності від 84,4 до 39,7 %. Тобто досліджені наноконкомплекси мають перспективи використання в ФДТ.

Оптичні властивості (поглинання та люмінесценція) композитів вказують на те, що наявне перепоглинання люмінесценції (рис. 3.11).

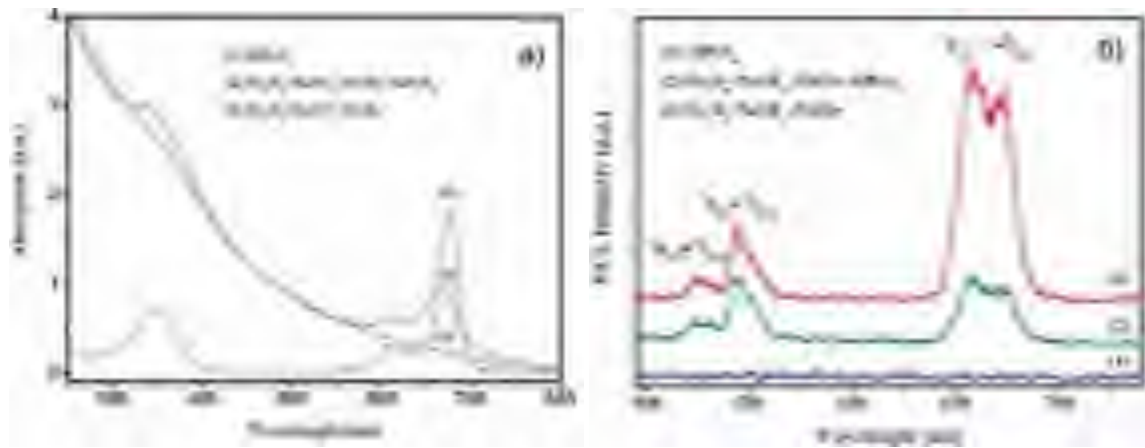


Рисунок 3.11 – Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) ФС (1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}+\text{ФС}$ (2) та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ (3). Спектри люмінесценції одержані при збудженні на 980 нм [50].

Дійсно, порівнявши спектри на рис. 3.11а та б можна побачити, що інтенсивність люмінесценції $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}$ на переходах ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ та ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ залишилась не змінною при додаванні тетра-сульфоніту фталоціанін алюмінію. В той же час, суттєво зменшилась інтенсивність смуги люмінесценції $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}/\text{Er}+\text{ФС}$ в області 650-680 нм. В цій же області лежать смуги поглинання ФС (рис. 3.11а)

Узагальнюючи вищенаведені дані стосовно наночастинок на основі NaREF_4 ($\text{RE} = \text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) варто виділити наступні особливості їх одержання та властивостей. На сьогодні основним способом виготовлення таких частинок є метод співосадження, який шляхом зміни реагентів та умов синтезу дозволяє одержати частинки різних розмірів. До недоліків такого синтезу у випадку NaREF_4 можна віднести необхідність видалення кисню та парів води на певних етапах виготовлення наночастинок (синтез в вакуумі або в атмосфері інертних газів). Наявні літературні дані щодо цитотоксичності наночастинок NaREF_4 з полімерним покриттям при відсутності освітлення ІЧ випромінюванням є не однозначними. Завдяки інтенсивній антистоксовій люмінесценції такі наночастинки можуть використовуватись в фотодинамічній терапії та для

одержання люмінесцентних зображень біологічних об'єктів при освітленні в ІЧ діапазоні на ~ 808 та ~ 980 нм – в області відносно малого поглинання світла біологічними тканинами. Останнім часом досліджуються системи типу ядро@оболонка@...@оболонка (напр. [47, 51,52]), в яких як мінімум одна із компонент (ядро або оболонка) є NaREF_4 , що дозволяє підбором елементного складу оптимізувати спектр випромінювання. В таких системах можливо спостерігати антистоксову люмінесценцію в УФ спектральній області де поглинання більшості фотосенсибілізаторів є незначним, тобто енергія втрачається. Одним із способів ефективнішого використання цієї енергії є додавання, як оболонки, шару оксиду, здатного поглинати в УФ області та діяти як фотокаталізатор [49]. Більше того, іони РЗЕ в оксидах можуть давати антистоксову люмінесценцію і, зважаючи на кращу стабільність оксидів по відношенню до фторидів, розробка оксидних систем типу ядро@оболонка для біомедичних застосувань (ФДТ, біозображення, “доставка” препаратів) є цікавим напрямком досліджень. Розглянемо детальніше властивості відомих люмінесцентних оксидних наночастинок типу ядро@оболонка.

3.2. Люмінесцентні композиційні структури ядро@оболонка на основі оксидів

Оксидні матеріали, в цілому, уже досить широко застосовуються в медицині. Наприклад, оксид цирконію, ZrO_2 , може використовуватись як матеріал для біомаркерів та зубних імплантів [53, 54]. В порівнянні з вищезгаданими фторидами, біосумісність багатьох оксидних матеріалів є суттєво кращою. Особливо це стосується фосфатів кальцію, композити з яких застосовуються при інженерії кісток [55]. З іншого боку, якщо говорити про застосування саме люмінесцентних композиційних матеріалів в медицині та біологічних дослідженнях, то тут коло оксидних об'єктів суттєво зменшується, що пов'язано з уже згаданим поглинанням

світла тканинами організмів. На сьогодні кількість досліджень люмінесцентних оксидних наночастинок типу ядро@оболонка є взагалі незначною в порівнянні з фторидними наночастинками такого типу. Тим не менш, покриття оксидних наночастинок шаром іншого оксиду (того ж SiO_2) не виглядає надскладною задачею і, ймовірно, створення люмінесцентних частинок типу ядро виключно на оксидах буде одним із напрямків розвитку матеріалознавства в найближчий час.

На можливість створення люмінесцентних оксидних композитів типу ядро@оболонка для біомедичних застосувань вказує і те, що для синтезу наночастинок простих та складних оксидів застосовують ті ж методи, що і для фторидів. *Гідро(сольво)термальний метод* дозволяє одержати кристаліти оксидних сполук (наприклад, $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_3$, $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, $(\text{Y}, \text{Yb})\text{PO}_4$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, GdVO_4 , PbTiO_3 , KNbO_3) певної форми та розмірів при досить низьких температурах. Однак цей метод не дозволяє спостерігати за ростом кристалітів і потребує спеціального обладнання [56]. Простим і швидким способом для одержання наночастинок багатьох оксидних матеріалів (напр. $(\text{La}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu})\text{PO}_4$, ZrO_2 , ZnO , CaMoO_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Y_4MoO_9 , $\text{Y}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , Y_2SiO_5 , тощо) є метод співосадження. Однак, попри легкий контроль розмірів та складу частинок, останні часто утворюють агломерати. Крім того, при використанні методу співосадження потрібно відпалити одержані наночастинки при високих температурах. Іншим популярним методом синтезу наночастинок оксидів (таких, як $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZnO , Ta_2O_5 , GeO_2 , Al_2O_3 , BaTiO_3 , LaPO_4 , $(\text{Gd}, \text{Lu})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, YVO_4 , ZrO_2 , Y_2SiO_5 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$, $\text{CaGd}_2(\text{WO}_4)_4$ та багатьох інших) є золь-гельний метод. До переваг цього методу належать простота та універсальність, високий вихід реакції та однорідність одержаних продуктів. Основними недоліками золь-гельного синтезу є вартість вихідних реагентів та високі температури для відпалу продуктів реакції. Ці 3 основні методи синтезу можуть бути використані і

при одержанні композиційних оксидних (і не тільки) наночастинок, зокрема типу ядро@оболонка та сандвіч-подібних наносистем.

Стосовно найпростіших оксидів, то наночастинки типу ядро@оболонка, які використовуються або можуть бути використані в біомедичних дослідженнях, пов'язані в першу чергу з RE_2O_3 (тут $RE = Y$ та лантанойди), ZnO , ZrO_2 , та SiO_2 . При чому, в випадку останніх 3 оксидів розглядаються, як правило, методи синтезу та фізико-хімічні властивості без особливого акценту на застосуванні. Більше того, оксид кремнію використовується переважно як оболонка для люмінесцентних наночастинок і не відіграє суттєвої ролі в люмінесцентних процесах. Тому далі ми розглянемо спочатку відомі наночастинки типу ядро@оболонка на основі простих оксидів, а далі деякі приклади наночастинок, які можуть виконувати роль ядра або оболонки в біосумісних системах.

Наночастинки $ZnO@Gd_2O_3$, які володіють одночасно як люмінесцентними так і магнітними властивостями було запропоновано використати для магніто-резонансної візуалізації та терапевтичної діагностики [57]. Для синтезу було використано двостадійний процес який полягав в одержанні ядра, ZnO , низькотемпературним золь-гельним методом та нанесені оболонки «методом затравки» (seed deposition method) з водного розчину $Gd(NO_3)_3$. Люмінесцентні властивості забезпечуються оксидом цинку, а магнітні – оксид гадолінію. Цікаво, що обидва ці компоненти не є стабільними в водному середовищі та легко приєднують функціональні групи, типу COO , NH_2 , тощо. Для покращення стабільності наночастинки $ZnO@Gd_2O_3$ було додатково покрито олеїною кислотою та органосилоксанами. Як відомо, в ракових клітин є яскраво виражені рецептори фолієвої кислоти, що покращує накопичення функціоналізованих частинок в пухлинах. Тому, далі поверхню наночастинок було біофункціоналізовано фолієвою кислотою та доксорубіцином з метою покращення їх протипухлинної дії (детально процедури синтезу та функціоналізації описані в [57]).

Згідно результатів електронної мікроскопії пропускання (transition electron microscopy - TEM), для монодисперсних наночастинок ZnO, які не були відпалені, характерні розміри порядку 7 нм та кристалічна структура типу вюрциту [57,58]. При відпалі за температури 900 °C відбувається різкий ріст немодифікованих кристалітів ZnO до 600 нм. Покриття наночастинок оксиду цинку шаром Gd₂O₃ методом затравки навіть за умови кінцевого відпалу при 900 °C протягом 1 години дозволяє одержати наночастинки розміром ~90 та ~160 нм за тривалості синтезу 6 та 96 годин відповідно. При цьому зростає саме розмір ядра, ZnO, оскільки навіть для частинок з розмірами 160 нм товщина оболонки, Gd₂O₃, становила 4 нм. Щодо шару оксиду гадолінію, то його кристалізація відбувається в кубічній фазі. Автори [58] стверджують, що гадоліній не проникає в структуру оксиду цинку, на що вказує відсутність фазового перетворення ZnO при збільшенні кількості Gd₂O₃ в наночастинці.

Незважаючи на те, що іони Gd³⁺ можуть давати відносно вузькі смуги люмінесценції, в частинках ZnO@Gd₂O₃ ці смуги не спостерігались при збудженні на 325 нм (рис. 3.12). Смуги при 390 та 530 нм стосуються випромінювання центрів люмінесценції на основі дефектів структури ZnO – вакансій кисню та цинку. Збільшення розмірів частинок веде до зменшення (з погляду концентрації) кількості таких дефектів. Це дозволяє пояснити результати люмінесцентних досліджень, згідно яких структури ZnO з розмірами 7 нм мають квантовий вихід люмінесценції становить близько 20 %, тоді як для ZnO@Gd₂O₃ з розмірами 160 нм квантовий вихід не перевищує 1%.

Можливість одночасного використання магнітних та люмінесцентних властивостей в біомедичних дослідженнях безумовно є важливою перевагою біофункціоналізованих наночастинок ZnO@Gd₂O₃. Втім, як наголошують автори варто відібрати частинки якомога менших розмірів та вводити їх в кількості не більше 300 мкг/мл [57]. Однак зважаючи на обрану довжину хвилі збудження такі люмінесцентні частинки потребують

додаткових перетворювачів ІЧ світла в видиме або необхідно застосовувати для збудження рентгенівські промені (відомо, що ZnO виявляє люмінесценцію при збудженні високоенергетичним випромінюванням).

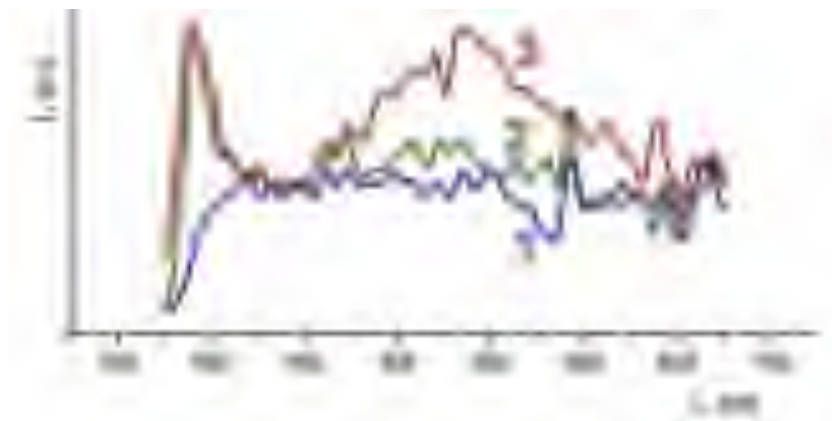


Рисунок 3.12 – Спектри люмінесценції зразків ZnO@Gd₂O₃ одержаних при зануренні затравки до розчину з Gd(NO₃)₃ на 6 (1), 48 (2) та 96 годин (3) і подальшого відпалу при 900 °C протягом 1 год. Спектри одержані при збудженні на 325 нм (адаптовано з [58]).

Поєднання люмінесцентних та магнітних властивостей наявне і в наноструктурах Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ [59]. Метод одержання цих наночастинок містить дві стадії – синтез наночастинок оксиду заліза з FeCl₃·6H₂O та, далі, нанесення оболонки з розчинів нітратів гадолінію та європію (деталі в [59]). Жодної подальшої функціоналізації не було проведено. Згідно результатів TEM наночастинок Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ мають розміри в межах 175-300 нм, є сферичними з шорсткою поверхнею. Товщина оболонки Gd₂O₃:Eu³⁺ становила 20-30 нм і змінювалась залежно від концентрації реагентів на другій стадії та від часу реакції. Варто зауважити, що наночастинок Fe₃O₄ були чорними, тобто мають гарне поглинання в усьому видимому спектральному діапазоні, що знайшло відображення і в оптичних властивостях композитів Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ (рис. 3.13).

Як бачимо з рис. 3.13, як спектри люмінесценції так і її збудження мають суттєво меншу інтенсивність для випадку нанокompозиту в порівнянні з частинками $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. В спектрах люмінесценції обох типів частинок спостерігається люмінесценція виключно іонів Eu^{3+} в кубічному Gd_2O_3 . Вузька домінуюча лінія на 613 нм відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, який є вимушеним електродипольним переходом і його інтенсивність зростає при пониженні симетрії позиції, яку займає іон Eu^{3+} в кристалі. З погляду люмінесцентного застосування в біооб'єктах проблемою може бути саме збудження цієї люмінесценції, адже основна двокомпонентна смуга лежить в УФ області (рис. 3.13А). Основними властивостями цих частинок все-таки є магнітні, які зокрема дозволяють досить легко виділити ці нанокompозити з розчинів прикладанням зовнішнього магнітного поля.

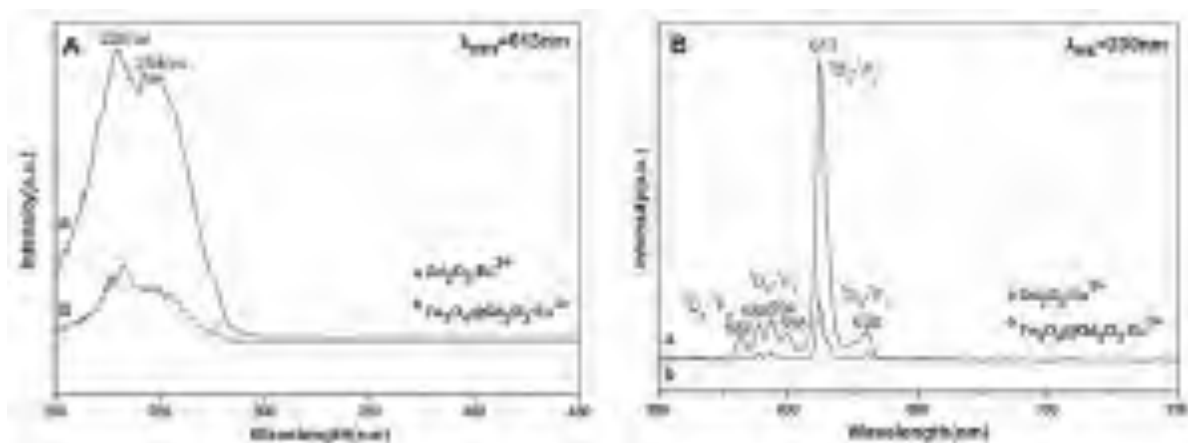


Рисунок 3.13 – Спектри збудження (А) та люмінесценції (В) наночастинок $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ та $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [59]

Великий ряд наночастинок $\text{SiO}_2@\text{RE}_2\text{O}_3$, де RE = Y та лантаноїди було синтезовано та досліджено з погляду структури і люмінесцентних властивостей в роботі [60]. На першому етапі синтезу методом Штебера було одержано наночастинок оксиду кремнію. Нанесення шару оксидів рідкісноземельних елементів було проведено золь-гельним методом Печіні (інші назви – цитратний метод або метод полімерних комплексів). Крім

того, за цих же умов були синтезовані наночастинки $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3$ леговані іонами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} з концентраціями 5,0; 2,0; 0,5; 0,5; 1,0 та 1,0 % мол. в по відношенню до Gd_2O_3 . Наночастинки SiO_2 мали сферичну форму та типові розміри близько 300 нм. Відпал при 700 °C та покриття двома шарами RE_2O_3 збільшив розмір частинки $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3$ до 380 нм (кожен шар оболонки мав товщину близько 17,1 нм). Стосовно інших оболонок, то товщина одного шару варіювалась від 13,4 для Lu_2O_3 до 17,4 нм для Sm_2O_3 . Згідно результатів досліджень зразків методом рентгенівської дифракції було встановлено, що оксидні оболонки кристалізуються в кубічній сингонії в той час як ядро є аморфним, про що свідчить широка смуга при $2\Theta \approx 22^\circ$ на дифрактограмах всіх зразків.

Щодо люмінесцентних властивостей, то вони наводяться лише для наночастинок $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3$ леговані іонами РЗЕ. Як видно з рис. 3.14, в спектрах люмінесценції та її збудження спостерігаються вузькі лінії. При цьому вказується можливість збудження через матрицю – Gd_2O_3 .

У випадку легування іонами європію спектр люмінесценції $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (рис 3.14а) подібний до спектра попереднього наноконпозиту, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, незважаючи на різницю в довжинах хвиль збудження (254 та 230 нм, відповідно). Стосовно спектрів збудження, то найбільш інтенсивна широка багатоконпонентна смуга має максимум при 254 нм. Ця смуга є суперпозицією 3 компонент: 1) компонента на 254 – це смуга з переносом заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$; 2) компонента на 235 нм відповідає поглинанню матрицею Gd_2O_3 ; 3) компонента на 280 нм пов'язана з поглинальними переходами $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_{15/2}$ в іонах гадолінію. Наявність компонент 2 та 3 в спектрі збудження однозначно вказує на передачу енергії від матриці до люмінесцентних іонів Eu^{3+} . Крім того, на спектрі збудження $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ наявні вузькі лінії, які відповідають поглинальним переходам в іонах Gd^{3+} та Eu^{3+} . Зважаючи на відсутність випромінювання іонів Gd^{3+} в спектрі зразка можна припустити, що вся

енергія, яка поглинута матрицею передається до іонів Eu^{3+} або виділяється у вигляді фононів внаслідок безвипромінювальних переходів.

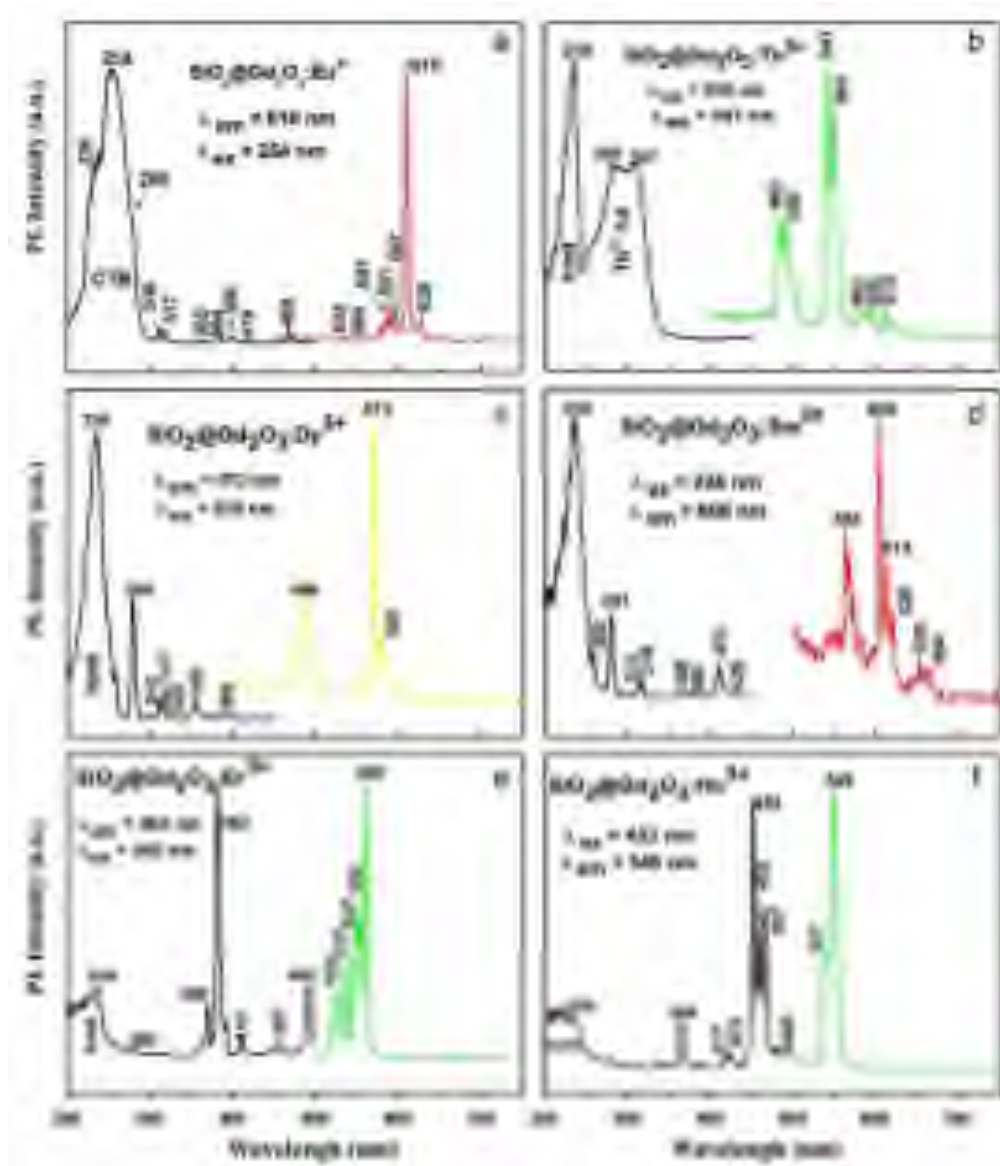


Рисунок 3.14 – Спектри люмінесценції (права крива на кожній з частин) та її збудження (ліва крива) для композитів $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3$ [60].

Для наночастинок $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ спектри випромінювання також містять виключно лінії, які відповідають електронним переходам в іонах активатора – Tb^{3+} . Це переходи зі збудженого рівня $^5\text{D}_4$ на рівні $^7\text{F}_6$ (482 та 492 нм), $^7\text{F}_5$ (541 та 550 нм), $^7\text{F}_4$ (582 та 595 нм) та $^7\text{F}_3$ (610 нм) [60]. Стосовно спектра збудження, то тут є ті ж три компоненти, що і в випадку

з європієм, однак смуга з переносом заряду $O^{2-} \rightarrow Tb^{3+}$ лежить в більш довгохвильовій області (275-340 нм). Незважаючи на те, що автори не вказують на можливе застосування наночастинок $SiO_2@Gd_2O_3:Tb^{3+}$ в медицині, можна припустити, що на базі таких нанокмполітів можна створити біомаркери та речовини для ФДТ, додавши до системи іони ітербію. Дійсно, за положенням лінії випромінювання Tb^{3+} добре корелюють з смугами поглинання сенсйбілізатора. Наявність в ітербію смуги антистоксовою люмінесценції на 346 нм при збудженні на 980 нм дає підстави припустити можливість збудження люмінесценції іонів тербію через іони Yb^{3+} в таких наночастинок.

Для наночастинок з диспрозієм та самарієм (рис. 3.14 с та d) спектри люмінесценції та її збудження нагадують випадок легування європієм. Випромінювальні переходи ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ в іонах Dy^{3+} проявляються в спектрі люмінесценції $SiO_2@Gd_2O_3:Dy^{3+}$ у вигляді вузької лінії на 486 нм, в той час як лінії на 572 і 581 нм пов'язані з переходами ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. В спектрах збудження не виділяється смуга з переносом заряду $O^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$, яка лежить в околі 200 нм для оксидних сполук. Однак присутні смуги, які пов'язані з матрицею, поглинання Gd^{3+} та смуги прямого збудження іонів диспрозію. Для зразка $SiO_2@Gd_2O_3:Sm^{3+}$ в спектрі люмінесценції є смуги переходів з рівня ${}^4G_{5/2}$ на рівні ${}^6H_{5/2}$ (564 нм), ${}^6H_{7/2}$ (605 та 614 нм) та ${}^6H_{9/2}$ (653 та 664 нм) [60]. Спектр збудження є аналогічним до випадку $SiO_2@Gd_2O_3:Dy^{3+}$. З погляду можливого застосування в біомедицині наночастинок $SiO_2@Gd_2O_3$, які леговані європієм, диспрозієм або самарієм не виглядають привабливими, адже їх основні смуги збудження люмінесценції лежать в області далекого УФ.

Децо інша ситуація реалізується для зразків $SiO_2@Gd_2O_3:Er^{3+}$ та $SiO_2@Gd_2O_3:Ho^{3+}$ (рис. 3.14 е та f), спектри яких близькі до випадку легування тербієм. Як для Er^{3+} так і для Ho^{3+} спостерігаються вузькі лінії в зеленій спектральній ділянці поблизу 550 нм. Ця люмінесценція ефективно

збуджується шляхом внутрішніх переходів в цих активаторах при 382 та 452 нм для Er^{3+} так і для Ho^{3+} відповідно. При внесенні до системи ітербію, на основі цих наночастинок можна створити ефективні матеріали для ФДТ та візуалізації біологічних об'єктів при освітленні в ближньому ІЧ діапазоні. Щодо можливості передачі енергії від Yb^{3+} до Ho^{3+} , то наявні роботи (напр. [61]) в яких показано, що системи $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ дійсно виявляють зелену антистоксову люмінесценцію при збудженні на 980 нм. Для біомедичних застосувань потрібно модифікувати процедуру синтезу, адже частинки з розмірами в 300-400 нм важче застосовувати, незважаючи навіть на їх низьку агломерацію. Зокрема, можна зменшити розмір ядра, адже схоже на те, що роль SiO_2 в оптичних властивостях не є значною.

Більш зрозуміла роль оболонки з SiO_2 на люмінесцентних частинках типу ядро@оболонка – використання мезопористого оксиду кремнію дозволяє функціоналізувати частинки, наприклад, молекулами барвників для ФДТ. Такі дослідження було проведено для $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}@\text{SiO}_2$, як матеріалів для боротьби з патогенними мікроорганізмами, які є стійкими до дії антибіотиків [62]. Ядро таких частинок було синтезовано з нітратів ітрію та тербію ($\text{Y}:\text{Tb} = 95:5$) методом співосадження. Нанесення шару SiO_2 здійснювалось золь-гельним методом Штебера (див. деталі в [62]). Згідно результатів SEM досліджень синтезовані наночастинок є однорідними, сферичними, з шорсткою поверхнею і мають середні значення розмірів зерен близько 110-130 нм. Частинок дещо агломеруються у зв'язку з утворенням груп Si-OH на поверхні оксиду кремнію. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) показала присутність хімічних елементів у кількостях, які відповідають розрахованому складу $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}@\text{SiO}_2$. Люмінесцентні властивості одержаних частинок в роботі [62] не обговорюються, а лише використовуються в оптичному мікроскопі для демонстрації антибактеріального ефекту наночастинок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ та $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}@\text{SiO}_2$. В роботі [63] наведено дані щодо синтезу, морфології, кристалічної будови

та люмінесценції частинок $Y_2O_3:Tb@SiO_2$, але уже мікронного розміру. Такі великі частинки утворюються внаслідок агломерації, до якої призводить покриття з SiO_2 . Реальні розміри окремої частинки $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ становлять близько 100 - 250 нм. Згідно даних дифракції рентгенівських променів, ядро має виключно кубічну фазу Y_2O_3 , а тербій та подальше покриття SiO_2 не призводять до зміни кристалічної структури ядра. Оболонка з SiO_2 є аморфною. Дослідження люмінесцентних властивостей було проведено як для порошків так і для частинок в водних розчинах. В спектрах люмінесценції як $Y_2O_3:Tb$ так і $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ при збудженні на 325 нм містяться виключно сукупності вузьких ліній, які пов'язані з випромінювальними електронними переходами з енергетичного рівня 5D_4 на рівні 7F_J ($J = 3 - 6$) в іонах Tb^{3+} (рис. 3.15).

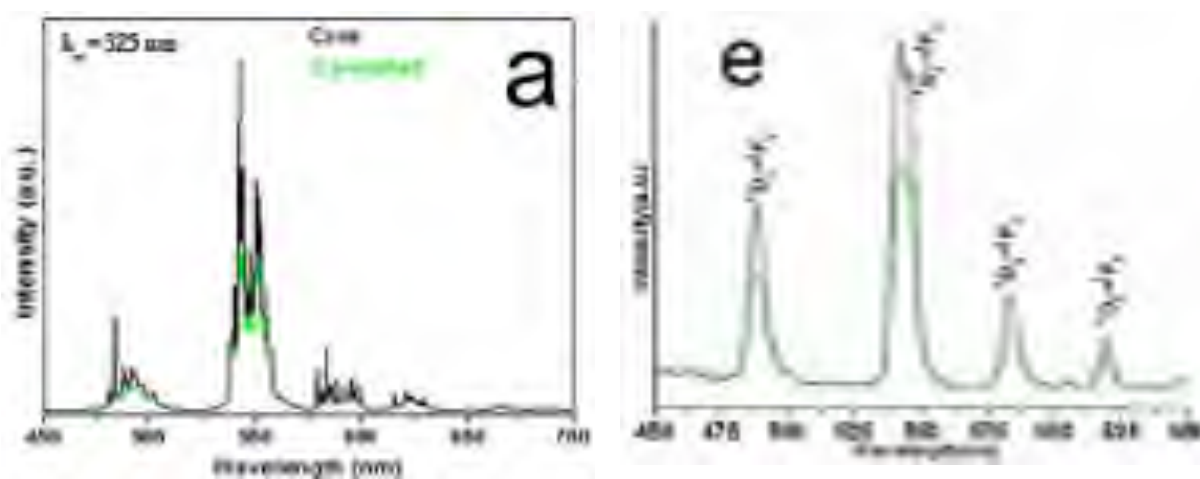


Рисунок 3.15 – Спектри люмінесценції частинок $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ та $Y_2O_3:Tb$ в вигляді порошків (а) та водних суспензій (е) [63].

При покритті наночастинок $Y_2O_3:Tb$ шаром аморфного SiO_2 відбувається покращення їх біосумісності та гідрофільності, а також зменшення токсичності. Однак, з погляду люмінесцентних властивостей, нанесення оболонки зменшує інтенсивність люмінесценції, що, ймовірно, пов'язано з процесами розсіяння та поглинання світла центрами в SiO_2 . Як бачимо з рис. 3.15, для випадку порошків зменшення інтенсивності люмінесценції $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ в порівнянні з $Y_2O_3:Tb$ не таке суттєве як для

суспензій. При цьому в суспензіях спостерігається уширення ліній випромінювання Tb^{3+} , що свідчить про вплив води на центри люмінесценції.

В роботі [64] пропонується використовувати люмінесцентні наночастинки $Y_2O_3:Eu@SiO_2$ як біомаркери та в системах доставки ліків. Синтез цих частинок є аналогічним до синтезу $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ за винятком того, що наноситься або нанопористий $nSiO_2$, або два шари: внутрішній – $n-SiO_2$ та зовнішній – мезопористий ($mSiO_2$). При цьому розмір частинок ядра $Y_2O_3:Eu$ становить 15 нм, а для систем $Y_2O_3:Eu@nSiO_2$ та $Y_2O_3:Eu@nSiO_2@mSiO_2$ – 24 та 50 нм, відповідно. Вхідження Eu до структури Y_2O_3 відбувається без суттєвих деформацій, тому ядро частинок має кубічну сингонію. Покриття оксидом кремнію також не веде до утворення додаткових фаз, таких як силікати. Однак, таке покриття призводить до незначного уширення піків на дифрактограмах, що може свідчити про розширення пористої структури SiO_2 на зовнішні шари $Y_2O_3:Eu$ [64]. Спектри поглинання систем $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_3:Eu@nSiO_2$, $Y_2O_3:Eu@nSiO_2@mSiO_2$ в області 200 – 600 нм є подібними між собою для випадків суспензій цих частинок в деіонізованій воді та в етанолі. При цьому в спектрах люмінесценції та її збудження спостерігається зміни при покритті ядра шарами SiO_2 (рис. 3.16).

Стосовно спектрів люмінесценції бачимо, що покриття частинок $Y_2O_3:Eu$ шаром $nSiO_2$ або шарами $nSiO_2@mSiO_2$ призводить до певного уширення ліній випромінювання та деякого зміщення ліній в області переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (права вставка на рис. 3.16). Це може бути викликано уже згаданим виникненням пористої структури на поверхні ядра. При цьому покриття другим шаром ($@mSiO_2$) слабо впливає на спектр люмінесценції $Y_2O_3:Eu@nSiO_2$. В той же час, нанесення шару $mSiO_2$ на $Y_2O_3:Eu@nSiO_2$ призводить до суттєвої зміни в спектрах збудження для випадку реєстрації на 614 нм – інтенсивність вузьких ліній, які відповідають поглинальним переходам в іонах Eu^{3+} , суттєво зменшується в

порівнянні зі смугою в області 280 - 420 нм. Зміни в спектрах люмінесценції та її збудження автори роботи [64] відносять до утворення груп Si–OH, для яких є характерними високоенергетичні коливання (фонони), та які призводять до гасіння люмінесценції. Як і в випадку композиційних частинок $Y_2O_3:Tb@SiO_2$ погіршення люмінесцентних властивостей супроводжується зменшенням шкоди для біологічних об'єктів, тому для біомедичних застосувань таких систем потрібно знайти компроміс між складом/будовою наночастинок та властивостями.

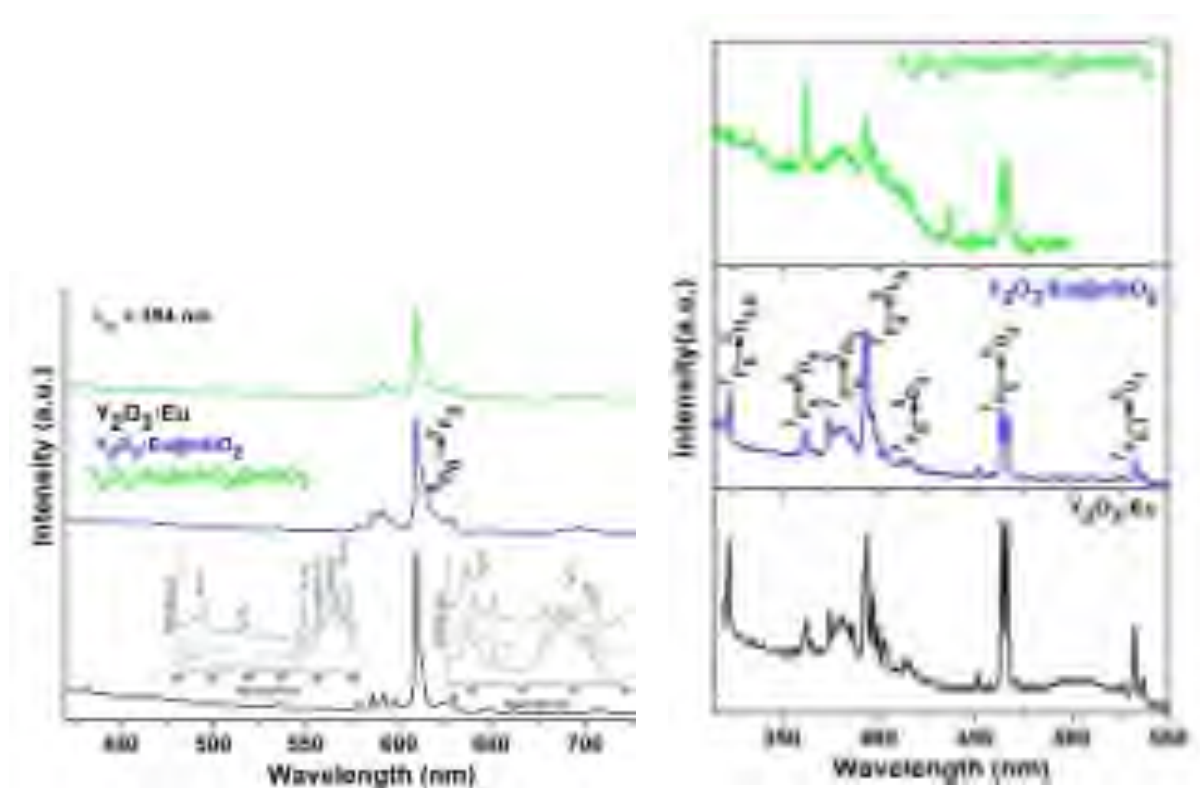


Рисунок 3.16 – Спектри люмінесценції (ліворуч) та її збудження (праворуч) для наночастинок ($\lambda_{\text{ресстрації}} = 614$ нм) [64].

Цікавими об'єктами з погляду властивостей є структури, в яких і ядро і оболонка містять люмінесцентні йони. Зокрема, в роботі [65] описано методику синтезу та властивості частинок $Eu:La_2O_3@Tb:Y_2O_3$ та $Tb:Y_2O_3@Eu:La_2O_3$. Для синтезу наночастинок використовувався метод рівномірного осадження: 1) з використанням лимонної кислоти для

Eu:La₂O₃ та 2) без лимонної кислоти для Tb:Y₂O₃. Згідно рентгеноструктурного аналізу, частинки з гарною кристалічністю (вузькі піки на рентгенограмах без широких смуг, які відповідають аморфній фазі) було одержано при умові відпалу понад 600 °C протягом трьох годин. Для одержання структур типу ядро@оболонка теж використовувався метод рівномірного осадження: 1) для Eu:La₂O₃@Tb:Y₂O₃ – без додавання лимонної кислоти, 2) для Tb:Y₂O₃@Eu:La₂O₃ – з кислотою. Знову таки, частинки з гарною кристалічністю одержуються за умови відпалу при T > 600 °C. Щодо морфології ядра композиційних частинок, то це сферичні частинки діаметром 375±60 нм. Після нанесення оболонки, розміри частинок Eu:La₂O₃@Tb:Y₂O₃ та Tb:Y₂O₃@Eu:La₂O₃ були близькими до 400 нм, з вираженою домінацією ядра в системі. Структуру частинок добре видно з зображень ТЕМ на рис. 3.17.

Щодо люмінесцентних властивостей, то спектри випромінювання при збудженні на 488 нм містять уширені смуги, які пов'язані з переходами в іонах Eu³⁺ та Tb³⁺ (рис. 3.18). Залежно від того, яка речовина з Tb:Y₂O₃ і Eu:La₂O₃, а яка оболонкою спектри суттєво відрізняються. При цьому відпал при високих (600 °C і вище) температурах веде до змін в ширині ліній та їх інтенсивності. Для випадку, коли ядром частинки є Eu:La₂O₃ при відсутності відпалу або при температурах відпалу до 500 °C в спектрах люмінесценції домінує смуга в області 540 – 555 нм, яка пов'язана з люмінесценцією іонів Tb³⁺ (рис. 3.18а). При збільшенні температури термообробки понад 600 °C та збільшенні ступеню кристалічності частинки відбувається поява та домінування смуг в червоній спектральній області, які пов'язані з іонами Eu³⁺ (область переходів ⁵D₀→⁷F₂).

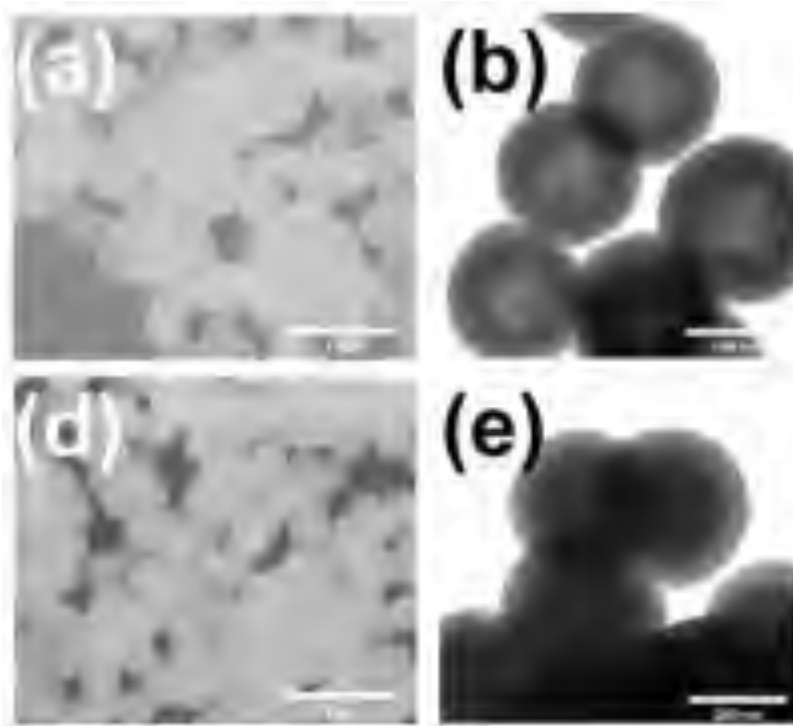


Рисунок 3.17 – SEM (a,d) та TEM (b,e) зображення частинок Eu:La₂O₃@Tb:Y₂O₃ (a,b) та Tb:Y₂O₃@Eu:La₂O₃ (d,e) [65].

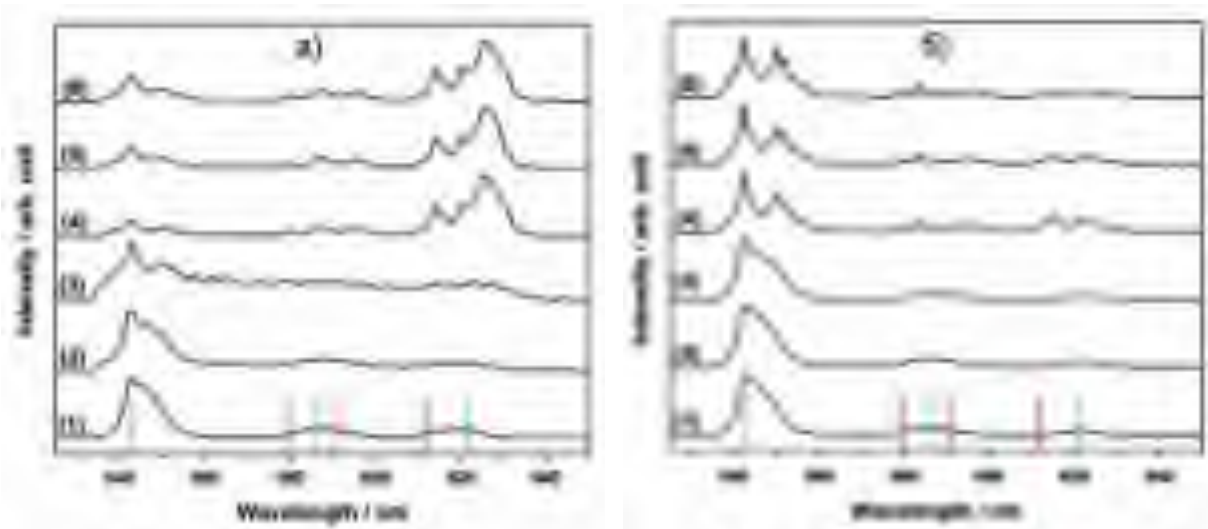


Рисунок 3.18 – Спектри люмінесценції композиційних частинок Eu:La₂O₃@Tb:Y₂O₃ (a) та Tb:Y₂O₃@Eu:La₂O₃ (б): без відпалу (1) та відпалених при T = 300 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5) та 900 °C (6) [65].

Для випадку, коли ядром частинки є Tb:Y₂O₃ термообробка веде до появи структури в смуг люмінесценції іонів тербію в зеленій спектральній області (рис. 3.18б). Така зміна пояснюється перетворенням аморфної фази

в кристалічну фазу Y_2O_3 . Щодо питання застосування такого типу наночастинок в біомедицині варто зауважити, що La_2O_3 в присутності води є нестабільним і перетворюється в $La(OH)_3$. Відповідно частинки $Tb:Y_2O_3@Eu:La_2O_3$ потребують додаткового покриття шаром гідрофобного матеріалу. З іншого боку, для оксидних наночастинок $La_2O_3:Tm, Yb, Er$ було показано можливість їх застосування для вимірювання температури в межах від 25 до 60 °C в біологічних тканинах без жодного гідрофобного покриття [66]. Ці наночастинки при збудженні на 980 нм характеризуються інтенсивною антистоксовою люмінесценцією з смугою на 480 нм. Для створення такого люмінесцентного термометра пропонується скористатись залежністю часу загасання люмінесценції з рівня 1G_4 в іоні тулію від температури. При цьому показано, що точність визначення температури для системи $La_2O_3:Tm, Yb, Er$ є вищою ніж для $La_2O_3:Tm, Yb$. Експерименти показали ефективність таких люмінесцентних термометрів для біологічних тканин з товщиною до 1 мм [66].

Цікавим випадком оксидних наноструктур типу ядро@оболонка є системи, ядро яких є металічним. Розглянемо особливості таких систем на прикладі наночастинок $Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er$, які запропоновано використати для біовізуалізації [67]. На першому етапі створення композиційної наноструктури було синтезовано водорозчинні наночастинки срібла шляхом нагрівання етиленгліколю та $AgNO_3$ в присутності полівінілпіролідону. Середні розміри одержаних наночастинок Ag були близько 50 нм. Далі ці частинки було покрито шаром SiO_2 модифікованим методом Штебера. В результаті було одержано композити $Ag@SiO_2$, в яких одне ядро Ag було розміщене по центру кожної сферичної частинки розміром ~ 190 нм. Зміною тривалості процесу та кількості вихідних реагентів можна контролювати товщину нанесеного шару і одержати частинки з діаметром до 100 нм. На одержані частинки $Ag@SiO_2$ методом рівномірного осадження було нанесено шар $Y:Er(OH)CO_3 \cdot H_2O$, який після відпалу протягом 3 годин при температурі 700 °C перетворюється в

кубічну фазу $Y_2O_3:Er$ (група $Ia3$ (№ 206)). Товщина шару $Y_2O_3:Er$ становила 20 нм [67]. Шляхом «вимивання» оксиду кремнію можна одержати наноструктури $Ag@Y_2O_3:Er$, з порожниною між яром та оболонкою. Товщина шару оксиду кремнію досить суттєво впливає на оптичні властивості одержаних композиційних наноструктур. Зокрема, збільшення цього шару призводить до зсуву смуги поверхневого плазмонного резонансу частинок Ag в спектрі поглинання в довгохвильовий бік (спектри с та d на рис. 3.19). При відсутності частинок Ag (спектр f на рис. 4.19), спостерігається 7 вузьких смуг, які пов'язані з поглинанням світла внаслідок переходів в іонах Er^{3+} . Таким чином, наявність металічного ядра покритого оболонкою з SiO_2 дає широку смугу поглинання світла в спектрах $Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er$ додатково до поглинання ербію.

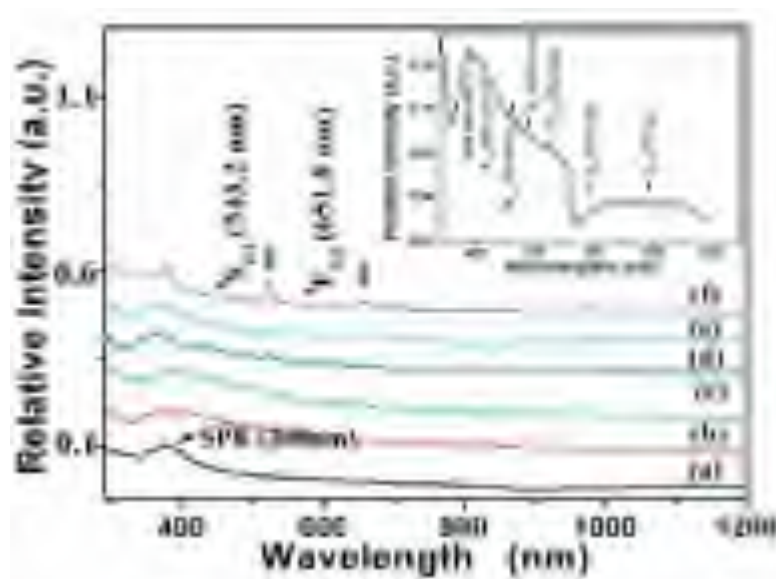


Рисунок 3.19 – Спектри поглинання наночастинок: (a) $Ag-50nm$, (b) $Ag-50nm@SiO_2$, (c) наносфери $Ag-50nm@SiO_2-70nm@Y_2O_3:Er$ (d) порожнинні наносфери $Ag-50nm@SiO_2-30nm@Y_2O_3:Er$, (e) порожнинні наносфери $Ag-50nm@Y_2O_3:Er$ та (f) порожнинні наносфери $Y_2O_3:Er$ [67].

При збудженні на 980 нм в частинках $Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er$ спостерігається антистоксова люмінесценція – слабка смуга на 525 нм та

дві більш інтенсивні смуги при 550 та 660 нм, які пов'язані із переходами $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, та $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, відповідно [67]. Інтенсивність випромінювання сильно залежить від відстані між металічною частинкою-ядром та оболонкою $Y_2O_3:Er$. Для випадку тонкого шару SiO_2 спостерігається гасіння антистоксовою люмінесценції, що було пояснено безвипромінювальною передачею енергії від оксиду $Y_2O_3:Er$ до металічного ядра. За відсутності SiO_2 (частинки $Ag-130nm@Y_2O_3:Er$) гасіння люмінесценції було незначним. При збільшенні товщини шару SiO_2 до 30 нм спостерігається чотирикратне збільшення інтенсивності люмінесценції в порівнянні з частинками $Y_2O_3:Er$. Подальше збільшення товщини шару SiO_2 до 80 нм веде до зменшення інтенсивності до значень характерних для порожнинних наноструктур $Y_2O_3:Er$. Підсилення люмінесценції є більшим для смуги на 550 нм, що пов'язано з кращим перекриттям зі смугами плазмону. При цьому одночасно йдуть два процеси – підсилення випромінювання іонів Er^{3+} внаслідок резонансного плазмонного розсіяння та гасіння за рахунок безвипромінювальної передачі енергії від оксиду до металу. За товщини шару SiO_2 ~30 нм підсилення значно переважає гасіння люмінесценції. Дослідження композиційних наночастинок $Ag@SiO_2@Y_2O_3:Er$ показали їх низьку цитотоксичність, що, в свою чергу, дозволяє розглядати їх як матеріали для біомедичного застосування (напр. біомаркери та біовізуалізатори) [67].

Вищенаведені оксидні матриці (Gd_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3) є особливими з погляду їх легування іонами РЗЕ. Так, завдяки подібності іонних радіусів та зарядового стану домішки (напр. Er^{3+} чи Yb^{3+}) та катіона матриці (Gd^{3+} , Y^{3+} чи Ln^{3+}), легування є досить простим і кінцева кристалічна фаза, як правило, збігається з фазою нелегованої матриці. З іншого боку, РЗЕ іони є важкими елементами та досить шкідливими при попаданні в організм. Покриття оксидом кремнію веде до підвищення біосумісності наточастинок типу $RE_2O_3@SiO_2$, але, очевидно, не стовідсоткової. Крім того іони РЗЕ є досить дорогими. Тому, при умові, що ці іони матриці не

беруть активну участь в процесах поглинання/випромінювання, варто зменшити їх використання в таких наночастинках ядро@оболонка для біомедичного застосування. Одним із можливих варіантів – використання як матриці інших оксидів, зокрема ZrO_2 , легованого іонами РЗЕ в невеликій кількості (умовно до 30 %). Про гарну біосумісність цього оксиду ми уже згадували. При цьому добре відпрацьовані методики легування оксиду цирконію іонами РЗЕ в різних кількостях, а також добре відомі перетворення структури при такому неізовалентному заміщенні Zr^{4+} на RE^{3+} з моноклінної до тетрагональної/кубічної. Наночастинки ZrO_2 різної форми та розмірів було синтезовано з застосуванням різноманітних підходів, серед яких найбільш вживаними є гідротермальний та золь-гельний методи. Відомо, що як леговані так і нелеговані наночастинки ZrO_2 виявляють люмінесцентні властивості, які пов'язані з дефектами структури або з поліедрами ZrO_x ($x=7$ для моноклінної та 8 для кубічної та тетрагональної фаз). Дослідженню питання структури та люмінесценції наночастинок ZrO_2 присвячено значну кількість наукових робіт українських та зарубіжних вчених. В той же час, робіт щодо синтезу та вивчення властивостей наночастинок типу $ZrO_2:RE@оболонка$ або ядро@ $ZrO_2:RE$ є небагато, але і в них уже показано перспективи використання таких нанокомпозитів в медицині та при дослідженні біологічних систем.

Покриті SiO_2 наночастинки ZrO_2 , які леговано іонами $Yb^{3+}-Er^{3+}-Tm^{3+}$ в кількостях 5 % мол., 0,2 % мол. та 0,01 % мол. було запропоновано для використання для біовізуалізації [68]. Синтез нанокристалів ZrO_2 , легованих Er^{3+} та співлегованих $Yb^{3+}-Er^{3+}-Tm^{3+}$ проводився золь-гельним методом. В результаті були одержані наночастинки розміром близько 80 нм, які далі були покриті шаром аморфного SiO_2 (товщина шару ~ 15 нм) з допомогою ультразвукового методу. При цьому товщина шару SiO_2 є нерівномірною. Згідно рентгенофазового аналізу, наночастинки $ZrO_2:Er$ містять 95 % моноклінної та 5 % тетрагональної фази оксиду. У випадку

співлегування $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ наночастинки містять всього 15 % моноклінної та 85 % тетрагональної фази ZrO_2 (менша концентрація домішок \rightarrow більша кількість моноклінної фази).

При збудженні на 980 нм наночастинки ZrO_2 , леговані з 0,2 % мол. Er^{3+} виявляють вузькі піки випромінювання, які відповідають переходам $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (1,55 μm), $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550 нм), та $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (670 нм) в іонах ербію (рис. 4.20). Інтенсивність смуги в червоній області спектра (не показано на рис. 3.20а) є невеликою в порівнянні з «зеленою» смугою [68].

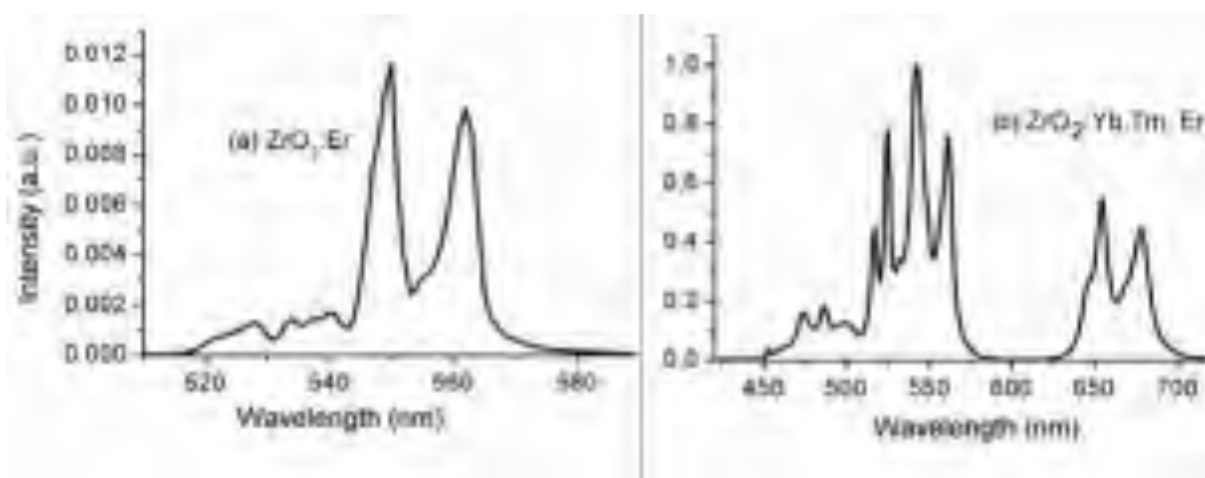


Рисунок 3.20 – Спектри антистоксової люмінесценції наночастинок при збудженні на 980 нм за кімнатної температури (адаптовано з [68]).

Співлегування наночастинок ZrO_2 іонами $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ призводить до суттєвого підсилення антистоксовою люмінесценції як в зеленій так і червоній ділянках спектра. Це підсилення пов'язане із додаванням до системи сенсбілізатора – Yb^{3+} . Для цього іона переріз поглинання (absorption cross-section) в області 980 нм є найбільшим серед усіх РЗЕ іонів. Поглинута енергія від Yb^{3+} передається до іонів Er^{3+} та Tm^{3+} за схемами, наведеними на рис. 3.5 та 3.7, відповідно. Щодо біологічних досліджень цих наночастинок, то зазначається перспективність композитів $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ з покриттям із SiO_2 при використанні для візуалізації в видимому світлі клітинних утворень, при збудженні ІЧ світлом [68]. При

цьому, наночастинки $\text{Yb-Er-Tm:ZrO}_2@\text{SiO}_2$ можна додатково функціоналізувати білками антитіл.

Оксид цирконію може одночасно бути і ядром і оболонкою наночастинок типу $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}@ZrO_2$, які запропоновано використати для детектування недостатності фосфатів при вирощуванні рослин [69]. Наночастинки $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}$ синтезувались гідротермальним методом з ZrOCl_2 , $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, та $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 50 % розчині спирту в воді. Оболонка з ZrO_2 наносилась шляхом контрольованого гідролізу та осадження цирконій n-бутоксиду ($\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$). Після центрифугування та відмивання в чистому етанолі, надалі наночастинки було висушено при 80 °C протягом 12 годин та відпалено при температурі 500 °C протягом 3 годин. Надалі частинки $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}@ZrO_2$ було функціоналізовані «стійким зеленим» харчовим барвником (fast green, лінійна формула – $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$, класифікаційний номер – E141). Одержані частинки були сферичної форми з середнім діаметром в межах від 28 до 36 нм (від 23 до 28 нм якщо розраховувати за формулою Шерера з дифрактограм) і були покриті шаром ZrO_2 товщиною від 1 до 5 нм, залежно від кількості прекурсора. При кількості прекурсора $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ рівній 0,3 ммоль спостерігалось утворення аморфної фази та агломеранція наночастинок [69]. З даних рентгенівської дифракції встановлено, що всі частинки характеризуються гарним ступенем кристалічності з домінантною кубічною фазою ZrO_2 . Стабілізація цієї фази відбувається як за рахунок тривалентних іонів РЗЕ на позиціях цирконію, так і за рахунок малих розмірів нанокристалів.

При збудженні люмінесценції на 975 нм спостерігаються смуги випромінювання $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}@ZrO_2$ в видимій області, які пов'язані з переходами в іонах ербію (рис. 3.21). Як бачимо з рисунка, при збільшенні кількості $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ і, відповідно, збільшенні товщини шару оболонки ZrO_2 відбувається зміна інтенсивності спектрів антистоксової люмінесценції $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}@ZrO_2$. Підсилення червоної люмінесценції (в порівнянні з $\text{ZrO}_2:\text{Yb,Er}$ – рис. 4.21, крива а) спостерігалось для структур з

товщиною оболонки 2 – 5 нм. Невелике зменшення інтенсивності смуг при 670 нм спостерігалось для зразків, одержаних з додаванням 0,06 та 0,30 ммоль $Zr(OC_4H_9)_4$, які відповідають товщині оболонки 1 нм та аморфній фазі, відповідно. Зміна інтенсивності люмінесценції пов'язується авторами роботи [69] зі зміною впливу поверхні наночастинки на іони Er/Yb.

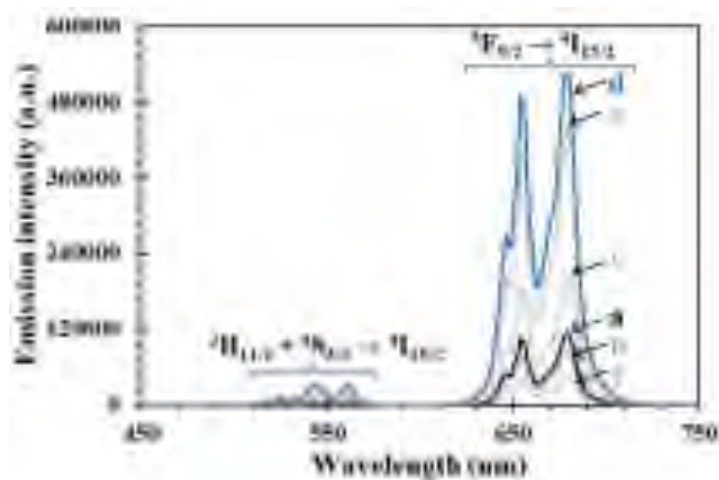


Рисунок. 3.21 – Спектри антистоксової люмінесценції при збудженні на 975 нм для зразків $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$, одержаних при різній кількості $Zr(OC_4H_9)_4$: а) 0; б) 0,06; с) 0,12 д) 0,18; е) 0,24 та ф) 0,30 ммоль [69].

Сенсорні властивості наночастинок $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ з $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$ (акцептор енергії) до фосфатів базуються на наступному. Для гарного поглинання світла барвником є необхідним близьке розташування донора та акцептора енергії. Зважаючи на те, що фосфатні групи краще взаємодіють з поверхнею оксиду цирконію ніж молекули барвника, відбувається збільшення відстаней між оксидом та барвником. Це, в свою чергу, зменшує ефективність передачі енергії до барвника та, відповідно, веде до збільшення інтенсивності люмінесценції $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ [69]. На рис. 3.22а зображено спектри випромінювання наночастинок $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ при збудженні на 975 нм та спектри поглинання барвника $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$. Всі смуги випромінювання $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ в видимій області лежать в межах смуги поглинання барвника. Відповідно, композиційні наночастинки, які функціоналізовані

$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$, виявляють дуже слабку люмінесценцію в видимій області за рахунок ефективного перепоглинання (рис. 3.22б, спектр 2). Після додавання в розчин джерела фосфатних груп (KH_2PO_4) спостерігається «відновлення» люмінесценції Er^{3+} (рис. 3.22б, спектр 3).

В результаті досліджень частинок $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ в цитратному буфері з KH_2PO_4 було встановлено, що існує однозначна відповідність між концентрацією фосфатних груп та інтегральною інтенсивністю люмінесценції. При цьому залежність на ділянці концентрацій KH_2PO_4 в межах 0,02 – 1,00 мкмоль/л є лінійною [69]. Автори відзначають, що при оптимальній товщині оболонки ZrO_2 можна досягти п'ятикратного підсилення антистоксової люмінесценції наночастинок $ZrO_2:Yb,Er$. Ще однією з переваг такої оболонки є те, що поверхня ZrO_2 має гарну спорідненість до фосфатних груп, що дозволяє приєднувати останні без додаткової функціоналізації.

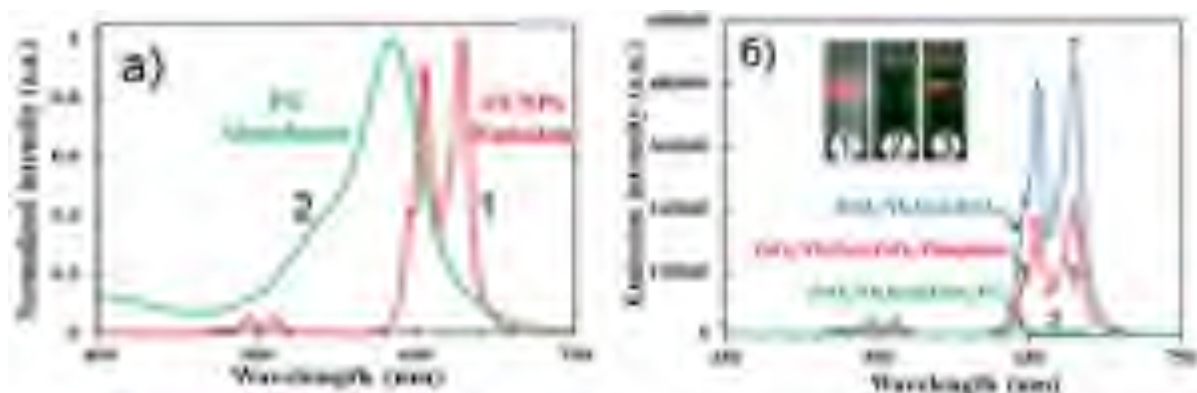


Рисунок 3.22 – а) Спектри люмінесценції $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$ (1) та поглинання барвника (2); б) спектри люмінесценції $ZrO_2:Yb,Er@ZrO_2$: чистого (1), функціоналізованого $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$ (2) та фосфатними групами (3). Вставка на частині б – фотографії кювет з розчинами 1-3 при опроміненні на 975 нм (адаптовано з роботи [69]).

Нанорозмірні порожні пористі оболонки з ZrO_2 (наприклад синтезовані шляхом покриття ядра з SiO_2) можна використовувати для

доставки ліків до місця протипухлинної терапії. Перевагами таких порожнистих наночастинок є велика питома площа поверхні та можливість «завантаження» ліків всередину частинки при достатньому розмірі пор. Наприклад, в роботі [70] досліджено властивості порожнистих оболонок ZrO_2 , в які внесено наночастинок $\beta-NaGdF_4:Yb/Er@\beta-NaGdF_4:Yb/Nd$ та препарати для хіміотерапії (доксوروبіцину гідрохлорид) та ФДТ (хлорин еб). Оболонка з оксиду цирконію підвищує біосумісність такої композиційної структури та дозволяє направлено і одночасно доставляти препарати для хіміо- та фотодинамічної терапії до пухлин. Стосовно ролі ZrO_2 в формуванні люмінесцентних властивостей композиту, то при лазерному збудженні на 808 нм спостерігається послаблення антистоксової люмінесценції іонів Nd^{3+} в порівнянні з інтенсивністю свічення наночастинок $\beta-NaGdF_4:Yb/Er@\beta-NaGdF_4:Yb/Nd$.

Дослідження нанокompозитів типу ядро@оболонка для біомедицини не обмежується лише простими оксидами. Значна частина робіт щодо складних біосумісних люмінесцентних композитів пов'язана із фосфатами. Наприклад, перспективи використання біофункціоналізованих нанокристалів $LaPO_4:Ce,Tb$ для біодетектування та як біомаркери було окреслено в роботі [71]. При цьому, зважаючи на інтенсивну люмінесценцію легованих іонами РЗЕ фосфатів, в першу чергу розглядається їх використання в джерелах освітлення. Детальні дослідження складних оксидів типу ядро оболонка з погляду біосумісності практично відсутні, якщо порівнювати з вищерозглянутими фторидами та простими оксидами.

Розглянемо більш детально деякі наночастинок фосфатів типу ядро@оболонка з антистоксовою люмінесценцією, а також такі, що були безпосередньо запропоновані як матеріали для ФДТ, біовізуалізації та термометрії. Однією з найбільш досліджених, з погляду антистоксової люмінесценції, фосфатних матриць є $LaPO_4$. Як правило, нанокристали $LaPO_4:RE$ слугують ядром, яке покривають оксидами – Yb_2O_3 , Tm_2O_3 ,

Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 або їх комбінаціями створюючи багатошарову наноструктуру [72-74].

У роботі [72] описується одержання наночастинок/нанострижнів (nanoparticles/nanorod) $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ ультразвуковим методом синтезу. Після відпалу при 900°C одержані наноструктури мали розміри близько 20 нм та, згідно рентгенофазового аналізу, відповідали моноклінній фазі LaPO_4 – монацит. Оболонка із кубічного Yb_2O_3 перешкоджає утворенню агломератів з LaPO_4 і дозволяє одержати наночастинки та нанострижні досить малих розмірів. На рис. 3.23 наведено зображення TEM високої роздільної здатності для наночастинок $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ та нанострижнів того ж складу.

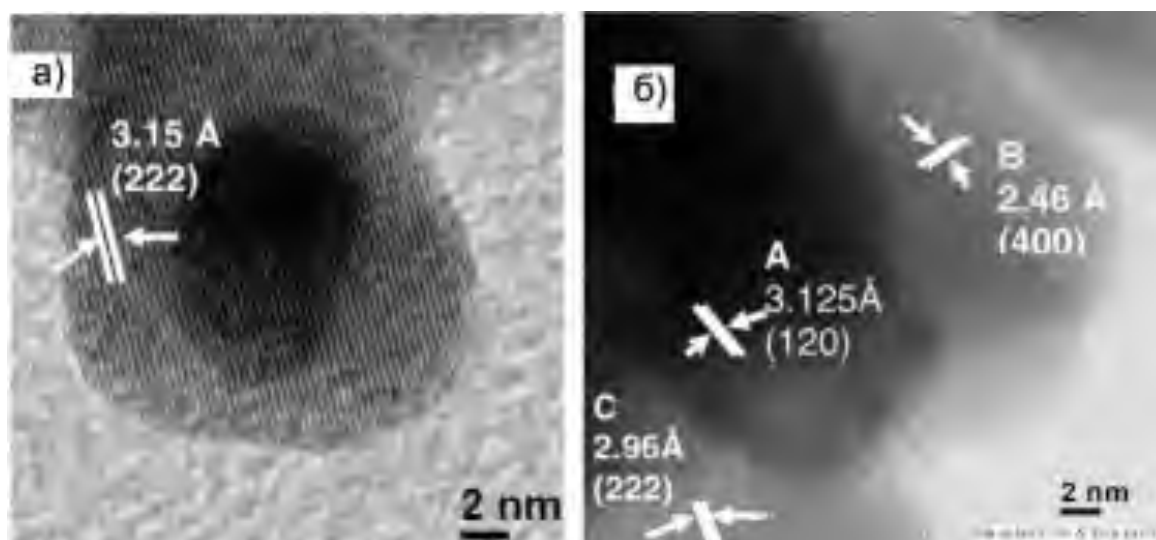


Рисунок 3.23 – Зображення TEM високої роздільної здатності наночастинок (а) та нанострижнів $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ (б) [72]

Леговані іонами Er/Yb наночастинки та нанострижні LaPO_4 володіють антистоксовою люмінесценцією при збудженні на 970 нм (див. рис. 3.24). Основні муги люмінесценції пов'язані з випромінювальними переходами в іонах ербію: $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (смуга при 525 нм), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550 нм) та $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (675 нм). У випадку наночастинок спостерігалось значне підсилення антистоксової люмінесценції в порівнянні зі зразками

нанострижнів. При цьому змінюється співвідношення між інтегральними інтенсивностями смуг зеленої та червоної люмінесценції при переході від наночастинок до нанострижнів. Певні зміни інтенсивності люмінесценції та співвідношення між червоною та зеленою смугою спостерігається при переході від випадку легування наночастинок іонами РЗЕ до випадку наночастинок $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ (рис. 3.24б). Така ж ситуація має місце при порівнянні нанострижнів двох типів (рис. 3.24в).

Як бачимо з рис. 3.24, перехід від легованих наноструктур до нанокмпозитів типу ядро@оболонка, де ядро – $\text{LaPO}_4:\text{Er}$ та оболонка – Yb_2O_3 , призводить до загального підсилення інтенсивності антистоксової люмінесценції. При цьому, інтенсивність зеленої люмінесценції зростає сильніше ніж червоної. Щодо механізму люмінесценції, то він був описаний вище для фторидів $\text{NaYF}_4:\text{Er}/\text{Yb}$ і полягає в передачі енергії збудження від донора (Yb^{3+}) до акцептора (Er^{3+}) у резонансний спосіб. При цьому пряме збудження Er^{3+} також відбувається, але ефективність цього каналу є суттєво меншою ніж через ітербій. Залежності між інтенсивністю збудження та антистоксовою люмінесценції в подвійному логарифмічному масштабі є лінійною, з коефіцієнтом нахилу приблизно рівним 2. Це вказує на двофотонний механізм збудження люмінесценції іонів Er^{3+} .

Підсилення люмінесценції у випадку легованих наночастинок, в порівнянні з легованими нанострижнями (рис. 3.24а) пояснюється, по-перше, зміною відносної площі поверхні та, як наслідок, зміною кількості поверхневих дефектів. Площа поверхні наночастинок становила $82406,16 \text{ nm}^2$ (для частинок з радіусом 27 нм), а для нанострижнів (радіус – 16,5 нм, довжина – 150 нм) – 512919 nm^2 . Тобто, площа поверхні нанодротів в приблизно в 6 разів більша ніж в наночастинок. Більша площа відносна поверхні призводить і до збільшення утворення пар домішкових іонів, наявність яких також веде до зменшення інтегральної люмінесценції [72]. По-друге, для цих наноструктур буде різною кількість поверхневих гідроксильних груп, наявність яких підтверджено спектрами ІЧ

поглинання. Обидва зазначені фактори впливають на ефективність безвипромінювальних релаксацій.

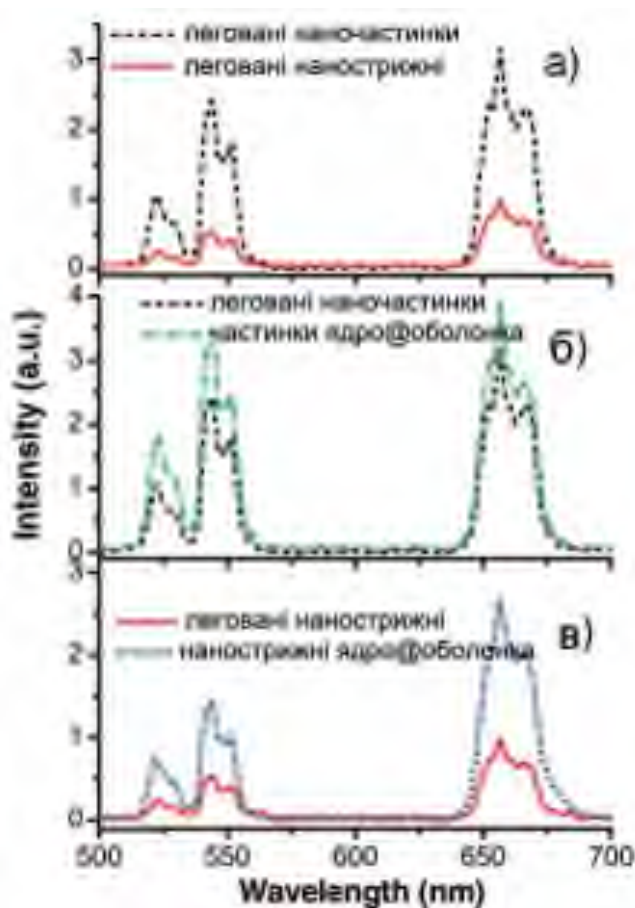


Рисунок 3.24 – Спектри люмінесценції при збудженні на 970 нм для легованих Er/Yb наночастинок та нанострижнів та наночастинок і нанострижнів типу $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ (адаптовано з роботи [72]).

Зростання інтенсивності люмінесценції при переході від легованих наноструктур до наноструктур типу ядро@оболонка пояснюється зменшенням кількості пар Yb-Er, які лежать поблизу поверхні за рахунок екрануючого ефекту оболонки з Yb_2O_3 . Крім того, наявність оболонки призводить до зменшення кількості OH- груп, які присутні за рахунок фізисорбції молекул води на поверхню LaPO_4 . Ще одним фактором збільшення інтенсивності в частинках та стрижнях при покритті оболонкою є зменшення механічних напруг в наноструктурах.

Хоча наноструктури типу $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$ спеціально і не досліджувались для біомедичних застосувань, на наш погляд, вони мають перспективи як біомаркери, біовізуалізатори та препарати для ФДТ. Наразі

потрібно дослідити цитотоксичність наноструктур такого хімічного складу та будови.

Ще одним цікавим об'єктом типу ядро@оболонка є нанострижні з ядром із $\text{LaPO}_4:\text{Yb}$ та оболонкою з Tm_2O_3 [73]. Процедура синтезу таких нанооб'єктів аналогічна до вищеописаного випадку $\text{LaPO}_4:\text{Er}@\text{Yb}$. Нанострижні, які було співлеговано іонами Yb та Tm, а також типу $\text{LaPO}_4:\text{Yb}@\text{Tm}$ містили LaPO_4 зі структурою монациту. Відповідно до результатів аналізу дифрактограм рентгенівських променів на легованих нанострижнях $\text{LaPO}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ та на $\text{LaPO}_4:\text{Yb}@\text{Tm}$ було встановлено, що іони тулію та ітербію в $\text{LaPO}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ знаходяться в іншому оточенні в порівнянні з випадком структури $\text{LaPO}_4:\text{Yb}@\text{Tm}$. Наявність оболонки із Tm_2O_3 перешкоджає агрегації наночастинок LaPO_4 , що дозволяє таким чином контролювати розміри частинок. Більше того, оболонка зменшує параметри комірки LaPO_4 , зменшуючи її об'єм від 303,6 до 295,5 Å³. Згідно оцінок за теоремою Вільямсона і Хола ($\beta \cos\Theta / \lambda = 1/D + \eta \sin\Theta / \lambda$) розміри легованих нанострижнів становлять 34 нм, а нанострижні типу ядро-оболонка мають розміри близько 20 нм, що узгоджується з результатами обчислень за формулою Шерера та даних електронної мікроскопії [73].

При збудженні на 970 нм в зразках нанострижнів $\text{LaPO}_4:\text{Yb},\text{Tm}$ та $\text{LaPO}_4:\text{Yb}@\text{Tm}$ спостерігається видима люмінесценція при 475 та 647 нм, а також люмінесценція в ближньому ІЧ діапазоні поблизу 800 нм (рис. 3.25). Як бачимо з рис. 3.25, для випадку покриття нанострижнів $\text{LaPO}_4:\text{Yb}$ оболонкою з Tm_2O_3 спостерігається суттєве (~ 7 разів) збільшення видимої антистоксової люмінесценції в порівнянні з випадком наноструктур LaPO_4 , співлегованих Yb/Tm. При цьому зростання інтенсивності смуги на 800 нм (перехід $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в іонах Tm^{3+}) є не таким суттєвим – лише в 1,5 рази. Для люмінесценції в синій області (перехід $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ в Tm^{3+}) наявна різниця в значеннях часу загасання люмінесценції для легованих нанострижнів та

нанострижнів з оболонкою з Tm_2O_3 . Ефективні значення τ становлять 230 та 110 мкс для випадків легування та покриття оболонкою, відповідно [73].

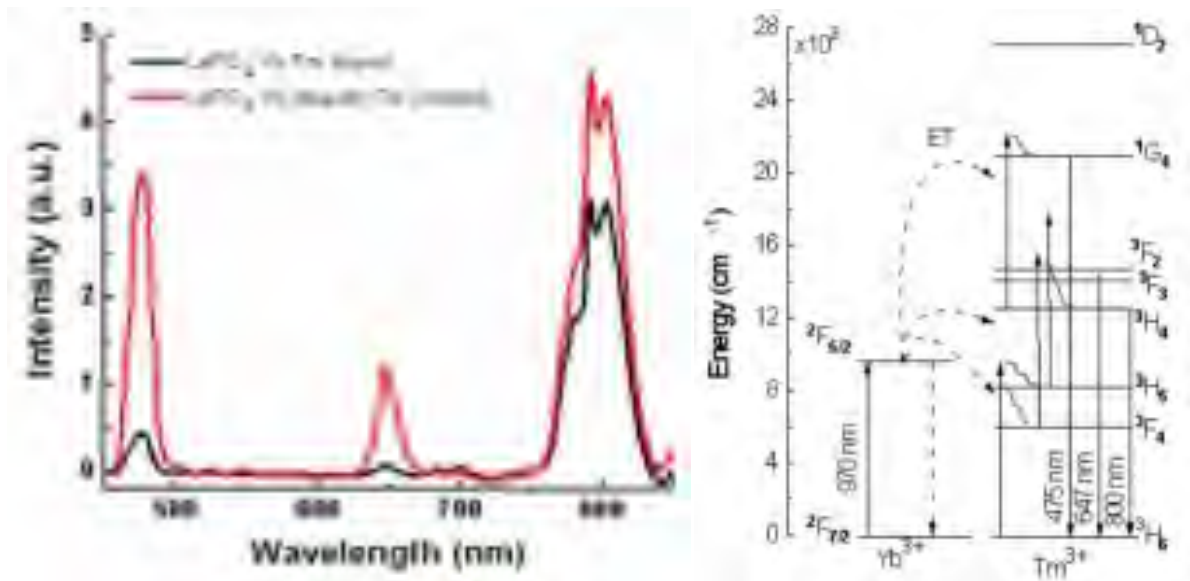


Рисунок 3.25 – Спектри антистоксової люмінесценції нанострижнів, одержані при збудженні на $\lambda_{36} = 970$ нм та енергетична схема з механізмом передачі енергії в системах $LaPO_4:Yb,Tm$ і $LaPO_4:Yb@Tm$ [73].

Щодо питання механізму люмінесценції, то іони Yb^{3+} поглинають збуджуюче світло внаслідок переходу $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$ і відіграють роль сенсibilізатора для іонів Tm^{3+} (рис. 3.25). Процес передачі енергії від збудженого іона ітербію до іона тулію відбувається з залученням фононів та призводить до збудження Tm^{3+} на рівень $3H_5$. Електрон досить швидко переходить з рівня $3H_5$ на метастабільний рівень $3F_4$. Енергія від іншого іона ітербію може призвести до заселення рівня $3F_2$ або $3F_3$ в іоні тулію, якщо він уже був у збудженому стані з електроном на рівні $3H_5$ або $3F_4$, відповідно. Безвипромінювальна релаксація з цих двох рівнів призводить до заселення рівня $3H_4$ в іоні Tm^{3+} . Тулій, в якому електрон знаходиться на рівні $3H_4$ може поглинути енергію від ще одного ітербію та, в результаті, електрон перейде на рівень $1G_4$.

Незважаючи на те, що автори не вказують на можливість використання таких люмінесцентних частинок в біомедичних

застосуваннях, на наш погляд, малі розміри частинок та інтенсивна антистоксова люмінесценція $\text{LaPO}_4:\text{Yb}@\text{Tm}$ можуть бути підставою для проведення досліджень цитотоксичності таких об'єктів з метою розробки ефективних біомаркерів та матеріалів для ФДТ.

Добре відомо, що сполуки, які леговані іонами європію можуть виявляти інтенсивну люмінесценцію в видимому спектральному діапазоні. На відміну від випадку ітербію, ербію, неодиму та тулію, антистоксова люмінесценція Eu^{3+} не спостерігається. Відповідно, збудження видимої люмінесценції необхідно здійснювати в УФ або видимому діапазоні, де відбувається суттєве поглинання світла гемоглобіном та іншими органічними речовинами, які присутні в тканинах живих організмів. Тому, сполуки, які містять люмінесцентні йони Eu^{3+} рідко розглядаються для біомедичних застосувань. В той же час, складні нанооб'єкти, які містять леговані європієм оксиди можуть бути використані як біомаркери, подібно до вищезгаданого $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [64]. Одним із таких об'єктів може бути багатошарова частинка, яка містить $\text{LaPO}_4:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Eu}$ та Ce). Синтез та люмінесцентні властивості багатошарових структур такого складу описано в роботі [74]. Синтез ядра частинок $\text{LaPO}_4:\text{RE}$ здійснювався гідротермальним методом з оксидів La_2O_3 , Eu_2O_3 та Dy_2O_3 , нітратів $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, та $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, а також Na_3PO_4 та NaOH . Як розчинники було використано дистильовану воду та концентровану азотну кислоту. Синтез здійснювався при температурі $150\text{ }^\circ\text{C}$, а подальший відпал – при $750\text{ }^\circ\text{C}$. Нанесення оболонки здійснювалось з використанням лимонної кислоти, нітратів РЗЕ та фосфатної кислоти при обробці частинок ультразвуком та подальшому центрифугуванні. В результаті авторами [74] було одержано ряд багатошарових наночастинок типу ядро@оболонка@оболонка, де основою і ядра і оболонки був LaPO_4 з різною концентрацією РЗЕ іонів. Основні зусилля в роботі були направлені на одержання інтенсивного білого свічення з кожної частинки, що визначало концентрації іонів РЗЕ в ядрі та оболонках. Одержані структури

мали циліндричну форму з діаметром ~ 500 нм та довжиною в кілька мікрон. Кристалічна структура одержаних об'єктів відповідає моноклінній модифікації LaPO_4 (структура монациту). Спектри збудження та люмінесценції структур $\text{LaPO}_4:\text{RE}@\text{LaPO}_4:\text{RE}@\text{LaPO}_4:\text{RE}$ наведено на рис. 4.26. При реєстрації спектрів збудження ФЛ на довжинах хвиль випромінювання, що відповідають випромінювальним переходам $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (Dy^{3+}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) та $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) має місце перекриття смуг збудження різних іонів в видимому діапазоні (показано вертикальними лініями на рис. 3.26а). Фактично це дозволяє одночасно збуджувати люмінесценцію різних РЗЕ іонів одержуючи таким чином багатоколірний (або білий) люмінофор. При цьому також можлива передача енергії від тербію до європію.

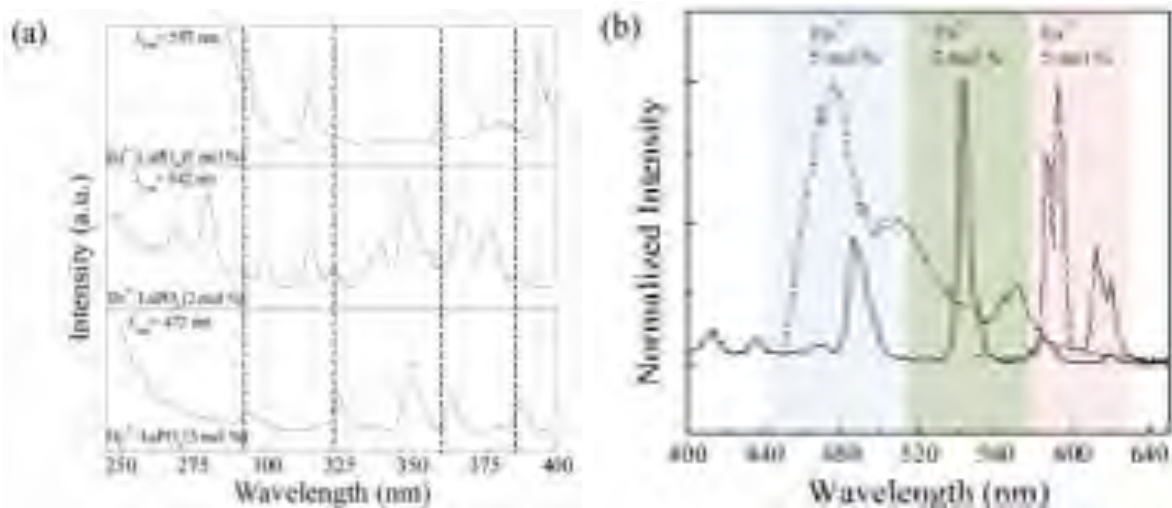


Рисунок 3.26 – Спектри збудження люмінесценції (а) та нормовані спектри емісії (б) для $\text{LaPO}_4:\text{RE}$. Штрихові лінії показують довжини хвиль, на яких має місце одночасне збудження кількох іонів [74].

На наш погляд для застосування подібних систем в біомедицині необхідно зменшити розміри частинок (шляхом модифікації процедури синтезу) та зробити одну із оболонок здатною поглинати ІЧ випромінювання та перетворювати в видиме світло (наприклад, через комбінації іонів Yb/Er або Yb/Tm). Нажаль, на сьогодні відсутні

літературні дані, щодо синтезу та властивостей подібних структур на основі LaPO_4 , легованих іонами $\text{Eu}/\text{Yb}/\text{Er}/\text{Tm}$.

Іони тербію це ще один тип люмінесцентних РЗЕ іонів, для яких не характерна антистоксова люмінесценція, але які в певних матрицях володіють інтенсивною видимою люмінесценцією. Зокрема, ці йони активно досліджувались в системах $\text{CePO}_4:\text{Tb}@/\text{LaPO}_4$. В роботі [75] показано, що в колоїдних розчинах наночастинок $\text{CePO}_4:\text{Tb}@/\text{LaPO}_4$ (розмір < 10 нм) при збудженні на 277 нм вдається досягти квантової ефективності люмінесценції іонів Tb^{3+} в 70 %, в той час як загальна квантова ефективність становить 80 % (з врахуванням випромінювання іонів Ce^{3+}). При цьому, нанесення оболонки з LaPO_4 (її товщина ~ 2 нм) збільшує пікову інтенсивність випромінювання тербію приблизно в 2 рази в порівнянні з наночастинами $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ без оболонки. Схожа ситуація мала місце при дослідженні колоїдних суспензій нанодротів $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ діаметром < 5 нм [76]. При покриванні таких нанодротів оболонкою з LaPO_4 товщиною 3-10 нм спостерігалось збільшення квантової ефективності люмінесценції $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ приблизно в два рази (досягнуто значень 74 % та 83 % для іонів Tb^{3+} та загальної люмінесценції, відповідно). Зміни інтенсивності випромінювання при нанесенні оболонки можна побачити з рис. 3.27.

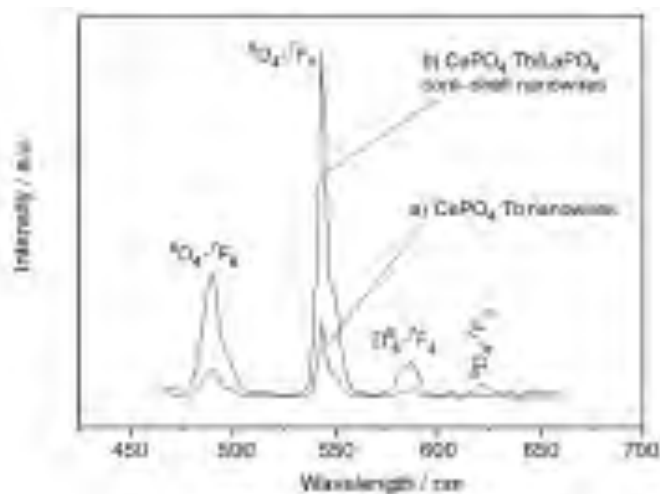


Рисунок 3.27 – Спектри ФЛ нанодротів $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ та $\text{CePO}_4:\text{Tb}@/\text{LaPO}_4$ при збудженні на 277 нм при кімнатній температурі [76].

Подальші дослідження наночастинок та нанодротів типу $\text{CePO}_4:\text{Tb}@LaPO_4$ показали, що максимальної інтенсивності люмінесценції вдається досягти при співвідношенні $\text{Tb}/\text{Ce} \approx 30\%$ [77]. Досліджені наночастинок мали сферичну форму з діаметром 6,8 нм, а нанодроги мали діаметр 7,6 нм та довжину до 331 нм. Як ядро $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ так і оболонка з $LaPO_4$ кристалізувались в гексагональній фазі. Для зразків $\text{CePO}_4:\text{Tb}@LaPO_4$ спостерігалось збільшення інтенсивності рентгенолюмінесценції в два рази в порівнянні зі зразками $\text{CePO}_4:\text{Tb}$. При покритті оболонкою $LaPO_4$ спостерігалось також збільшення часу загасання люмінесценції наноструктур від 1,4 до 1,7 мс для всіх довжин хвиль випромінювання іонів Tb^{3+} в видимій області. Ця особливість кінетики люмінесценції пояснювалась усуненням поверхневих центрів гасіння при нанесенні оболонки.

Висновки до розділу 3

Композиційні наночастинок типу ядро@оболонка є важливими компонентами препаратів для фотодинамічної терапії, спрямованої доставки ліків, біовізуалізації, тощо. Найбільш цікавими об'єктами такого типу є наночастинок, які здатні виявляти антистоксову люмінесценцію при збудженні в червоному та ІЧ діапазонах світла, де тканини живих організмів мають достатнє пропускання.

Найбільш дослідженими люмінесцентними частинками типу ядро@оболонка для фотодинамічної терапії є фториди натрію-ітрію, які леговано іонами рідкісноземельних іонів та функціоналізовані барвниками типу порфіринів. Їх біосумісність значно покращується якщо нанести на таку частинку шар оксиду, зокрема SiO_2 . Частинок ядро@оболонка де обидва компоненти є оксидами досліджено слабо, але перспективи їх застосування в біомедицині видно вже сьогодні.

У випадку, коли до наночастинок входить ZrO_2 або TiO_2 має місце підвищення ефективності фотодинамічної терапії внаслідок фотокаталізу води.

Використання металічних наночастинок як ядер дозволяє суттєво підсилити інтенсивність люмінесценції частинок типу ядро@оболонка внаслідок плазмонів. Багатошарові наночастинок також мають підвищену ефективність антистоксової люмінесценції за рахунок зменшення концентраційного гасіння при наявності проміжного шару(шарів).

Список літературних джерел до розділу 3

1. Benov, L. (2015). Photodynamic therapy: current status and future directions. *Medical Principles and Practice*, 24(Suppl. 1), 14-28.
2. Gunaydin, G., Gedik, M. E., & Ayan, S. (2021). Photodynamic Therapy—Current Limitations and Novel Approaches. *Frontiers in Chemistry*, 9, 400.
3. Moreira, L. M., dos Santos, F. V., Lyon, J. P., Maftoum-Costa, M., Pacheco-Soares, C., & da Silva, N. S. (2008). Photodynamic therapy: porphyrins and phthalocyanines as photosensitizers. *Australian Journal of Chemistry*, 61(10), 741-754.
4. Nogueira, V., Park, Y., Chen, C. C., Xu, P. Z., Chen, M. L., Tonic, I., ... & Hay, N. (2008). Akt determines replicative senescence and oxidative or oncogenic premature senescence and sensitizes cells to oxidative apoptosis. *Cancer Cell*, 14(6), 458-470.
5. Trachootham, D., Alexandre, J., & Huang, P. (2009). Targeting cancer cells by ROS-mediated mechanisms: a radical therapeutic approach?. *Nature reviews Drug discovery*, 8(7), 579-591.
6. Ortiz, A. M. O., George, O., Jasim, K., & Gesquiere, A. J. (2018). Photodynamic Therapy with conjugated polymer nanoparticles: recent advances and therapeutic considerations. *Journal of Cancer Treatment and Diagnosis*, 2(2).

7. Costa, L., Faustino, M. A. F., Neves, M. G. P., Cunha, Â., & Almeida, A. (2012). Photodynamic inactivation of mammalian viruses and bacteriophages. *Viruses*, *4*(7), 1034-1074.
8. Wainwright, M. (2003). Local treatment of viral disease using photodynamic therapy. *International Journal of Antimicrobial Agents*, *21*(6), 510-520.
9. Hanna, R., Dalvi, S., Sălăgean, T., Bordea, I. R., & Benedicenti, S. (2020). Phototherapy as a rational antioxidant treatment modality in COVID-19 management; new concept and strategic approach: critical review. *Antioxidants*, *9*(9), 875.
10. Calzavara-Pinton, P., Rossi, M. T., Sala, R., & Venturini, M. (2012). Photodynamic antifungal chemotherapy. *Photochemistry and photobiology*, *88*(3), 512-522.
11. Paz-Cristobal, M. P., Royo, D., Rezusta, A., Andrés-Ciriano, E., Alejandre, M. C., Meis, J. F., ... & Gilaberte, Y. (2014). Photodynamic fungicidal efficacy of hypericin and dimethyl methylene blue against azole-resistant *Candida albicans* strains. *Mycoses*, *57*(1), 35-42.
12. Gonzales, F. P., & Maisch, T. (2012). Photodynamic inactivation for controlling *Candida albicans* infections. *Fungal Biology*, *116*(1), 1-10.
13. Arenas, Y., Monro, S., Shi, G., Mandel, A., McFarland, S., & Lilge, L. (2013). Photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* with Ru (II)-based type I/type II photosensitizers. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, *10*(4), 615-625.
14. Sperandio, F. F., Huang, Y. Y., & R Hamblin, M. (2013). Antimicrobial photodynamic therapy to kill Gram-negative bacteria. *Recent Patents on Anti-Infective Drug Discovery*, *8*(2), 108-120.
15. St. Denis, T. G., Dai, T., Izikson, L., Astrakas, C., Anderson, R. R., Hamblin, M. R., & Tegos, G. P. (2011). All you need is light: antimicrobial photoinactivation as an evolving and emerging discovery strategy against infectious disease. *Virulence*, *2*(6), 509-520.

16. Wainwright, M. (2002). Pathogen inactivation in blood products. *Current Medicinal Chemistry*, 9(1), 127-143.
17. Kielmann, M., Prior, C., & Senge, M. O. (2018). Porphyrins in troubled times: a spotlight on porphyrins and their metal complexes for explosives testing and CBRN defense. *New Journal of Chemistry*, 42(10), 7529-7550.
18. Wiehe, A., O'Brien, J. M., & Senge, M. O. (2019). Trends and targets in antiviral phototherapy. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 18(11), 2565-2612.
19. Irwin, K. K., Renzette, N., Kowalik, T. F., & Jensen, J. D. (2016). Antiviral drug resistance as an adaptive process. *Virus evolution*, 2(1). vew014.
20. Hendrzak-Henion, J. A., Knisely, T. L., Cincotta, L., Cincotta, E., & Cincotta, A. H. (1999). Role of the immune system in mediating the antitumor effect of benzophenothiazine photodynamic therapy. *Photochemistry and Photobiology*, 69(5), 575-581.
21. Gold, M. H. (2016). A historical look at photodynamic therapy. *Cosmetic Photodynamic Therapy*, 3, 1-7.
22. Raab, O. (1900). Über die wirkung fluorescirender stoffe auf infusorien. *Z. Biol.*, 39, 524-546.
23. Von Tappeiner, H. (1904). Ueber wirkung der photodynamischen (fluorescierenden) Stoffe auf Protozoan und Enzyme. *Dtsch Arch Klin Med*, 80, 427-487.
24. Jesionek, A., & Von Tappeiner, H. (1905). Zur behandlung der hautcarcinome mit fluorescierenden stoffen. *Dtsch Arch Klin Med*, 85, 223-239.
25. Meier-Betz, F. (1913). Untersuchungen über die biologische (photodynamische) wirkung des hematoporphyrinus und anderer derivative des blut-und galenfarbstoffs. *Dtsch. Arch. Klin. Med*, 112, 476-503.
26. Dougherty, T. J., Potter, W. R., & Weishaupt, K. R. (1984). The structure of the active component of hematoporphyrin derivative. In *Porphyrins in tumor phototherapy* (pp. 23-35). Springer, Boston, MA.

27. Banfi, S., Caruso, E., Buccafurni, L., Ravizza, R., Gariboldi, M., & Monti, E. (2007). Zinc phthalocyanines-mediated photodynamic therapy induces cell death in adenocarcinoma cells. *Journal of organometallic chemistry*, 692(6), 1269-1276.
28. Kim, M. M., & Darafsheh, A. (2020). Light sources and dosimetry techniques for photodynamic therapy. *Photochemistry and Photobiology*, 96(2), 280-294.
29. Rockson, S. G., Lorenz, D. P., Cheong, W. F., & Woodburn, K. W. (2000). Photoangioplasty: an emerging clinical cardiovascular role for photodynamic therapy. *Circulation*, 102(5), 591-596.
30. Sivaprasad, S., & Hykin, P. (2006). The role of photodynamic therapy in ophthalmology. *British Journal of Hospital Medicine (London, England: 2005)*, 67(12), 647-650.
31. Chen, S., Zhao, X., Chen, J., Chen, J., Kuznetsova, L., Wong, S. S., & Ojima, I. (2010). Mechanism-based tumor-targeting drug delivery system. Validation of efficient vitamin receptor-mediated endocytosis and drug release. *Bioconjugate Chemistry*, 21(5), 979-987.
32. Dou, Q. Q., Rengaramchandran, A., Selvan, S. T., Paulmurugan, R., & Zhang, Y. (2015). Core-shell upconversion nanoparticle-semiconductor heterostructures for photodynamic therapy. *Scientific Reports*, 5(1), 1-8.
33. Labib, A., Lenaerts, V., Chouinard, F., Leroux, J. C., Ouellet, R., & van Lier, J. E. (1991). Biodegradable nanospheres containing phthalocyanines and naphthalocyanines for targeted photodynamic tumor therapy. *Pharmaceutical Research*, 8(8), 1027-1031.
34. Wang, S., Gao, R., Zhou, F., & Selke, M. (2004). Nanomaterials and singlet oxygen photosensitizers: potential applications in photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4), 487-493.
35. Gao, X., Yang, L., Petros, J. A., Marshall, F. F., Simons, J. W., & Nie, S. (2005). In vivo molecular and cellular imaging with quantum dots. *Current Opinion in Biotechnology*, 16(1), 63-72.

36. Hone, D. C., Walker, P. I., Evans-Gowing, R., FitzGerald, S., Beeby, A., Chambrier, I., ... & Russell, D. A. (2002). Generation of cytotoxic singlet oxygen via phthalocyanine-stabilized gold nanoparticles: A potential delivery vehicle for photodynamic therapy. *Langmuir*, *18*(8), 2985-2987.
37. Cheng, Y.; Doane, T. L.; Chuang, C. H.; Ziady, A.; Burda, C. Near Infrared Light-Triggered Drug Generation and Release from Gold Nanoparticle Carriers for Photodynamic Therapy. *Small* 2014, *10*, 1799–1804.
38. Heer, S., Kömpe, K., Güdel, H. U., & Haase, M. (2004). Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals. *Advanced Materials*, *16*(23-24), 2102-2105.
39. Zhang, P., Steelant, W., Kumar, M., & Scholfield, M. (2007). Versatile photosensitizers for photodynamic therapy at infrared excitation. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(15), 4526-4527.
40. Wang, F., Chatterjee, D. K., Li, Z., Zhang, Y., Fan, X., & Wang, M. (2006). Synthesis of polyethylenimine/NaYF₄ nanoparticles with upconversion fluorescence. *Nanotechnology*, *17*(23), 5786.
41. Chatterjee, D. K., & Yong, Z. (2008). Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells. *Future Medicine*, *3*, 73– 82.
42. Qian, H. S., Guo, H. C., Ho, P. C. L., Mahendran, R., & Zhang, Y. (2009). Mesoporous-silica-coated up-conversion fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy. *Small*, *5*(20), 2285-2290.
43. Shan, J., Budijono, S. J., Hu, G., Yao, N., Kang, Y., Ju, Y., & Prud'homme, R. K. (2011). Pegylated composite nanoparticles containing upconverting phosphors and meso-tetraphenyl porphine (TPP) for photodynamic therapy. *Advanced Functional Materials*, *21*(13), 2488-2495.
44. Ungun, B., Prud'homme, R. K., Budijono, S. J., Shan, J., Lim, S. F., Ju, Y., & Austin, R. (2009). Nanofabricated upconversion nanoparticles for photodynamic therapy. *Optics Express*, *17*(1), 80-86.

45. Wang, C., Tao, H., Cheng, L., & Liu, Z. (2011). Near-infrared light induced in vivo photodynamic therapy of cancer based on upconversion nanoparticles. *Biomaterials*, 32(26), 6145-6154.
46. Chen, X., Zhao, Z., Jiang, M., Que, D., Shi, S., & Zheng, N. (2013). Preparation and photodynamic therapy application of NaYF₄:Yb, Tm–NaYF₄:Yb,Er multifunctional upconverting nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 37(6), 1782-1788.
47. Peng, H. Y., Ding, B. B., Ma, Y. C., Sun, S. Q., Tao, W., Guo, Y. C., ... & Qian, H. S. (2015). Sequential growth of sandwiched NaYF₄:Yb/Er@NaYF₄:Yb@NaNdF₄:Yb core–shell–shell nanoparticles for photodynamic therapy. *Applied Surface Science*, 357, 2408-2414.
48. Ai, F., Ju, Q., Zhang, X., Chen, X., Wang, F., & Zhu, G. (2015). A core-shell-shell nanoplatform upconverting near-infrared light at 808 nm for luminescence imaging and photodynamic therapy of cancer. *Scientific Reports*, 5(1), 1-11.
49. Ramírez-García, G., De la Rosa, E., López-Luke, T., Panikar, S. S., & Salas, P. (2019). Controlling trapping states on selective theranostic core@shell (NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂-ZrO₂) nanocomplexes for enhanced NIR-activated photodynamic therapy against breast cancer cells. *Dalton Transactions*, 48(27), 9962-9973.
50. Zeng, L., Xiang, L., Ren, W., Zheng, J., Li, T., Chen, B., ... & Wu, A. (2013). Multifunctional photosensitizer-conjugated core–shell Fe₃O₄@NaYF₄:Yb/Er nanocomplexes and their applications in T₂-weighted magnetic resonance/upconversion luminescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells. *RSC Advances*, 3(33), 13915-13925.
51. Siefe, C., Mehlenbacher, R. D., Peng, C. S., Zhang, Y., Fischer, S., Lay, A., ... & Dionne, J. A. (2019). Sub-20 nm core–shell–shell nanoparticles for bright upconversion and enhanced förster resonant energy transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 141(42), 16997-17005.

52. Mahata, M. K., & Lee, K. T. (2019). Development of near-infrared sensitized core-shell-shell upconverting nanoparticles as pH-responsive probes. *Nanoscale Advances*, 1(6), 2372-2381.
53. Godlewski, M.M., Godlewski, M. (2012) Superradiant rare-earth doped nanocrystals in the study of persorption processes in the adult intestine, In: Mendez-Vilas A. (Eds.) *Current microscopy contributions to advances in science and technology, Microscopy Book Series #5*, Formatex.
54. Apratim, A., Eachempati, P., Krishnappa Salian, K. K., Singh, V., Chhabra, S., & Shah, S. (2015). Zirconia in dental implantology: A review. *Journal of International Society of Preventive & Community Dentistry*, 5(3), 147–156.
55. Li, Y. H., Wang, Z. D., Wang, W., Ding, C. W., Zhang, H. X., & Li, J. M. (2015). The biocompatibility of calcium phosphate cements containing alendronate-loaded PLGA microparticles in vitro. *Experimental Biology and Medicine*, 240(11), 1465-1471.
56. Zheng, K., Loh, K. Y., Wang, Y., Chen, Q., Fan, J., Jung, T., ... & Liu, X. (2019). Recent advances in upconversion nanocrystals: Expanding the kaleidoscopic toolbox for emerging applications. *Nano Today*, 29, 100797.
57. Woźniak, A., Grześkowiak, B. F., Babayevska, N., Zalewski, T., Drobna, M., Woźniak-Budych, M., ... & Jurga, S. (2017). ZnO@Gd₂O₃ core/shell nanoparticles for biomedical applications: Physicochemical, in vitro and in vivo characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 80, 603-615.
58. Babayevska, N., Nowaczyk, G., Jarek, M., Załęski, K., & Jurga, S. (2016). Synthesis and study of bifunctional core-shell nanostructures based on ZnO@Gd₂O₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 672, 350-355.
59. Peng, H., Cui, B., Li, L., & Wang, Y. (2012). A simple approach for the synthesis of bifunctional Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ core-shell nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, 531, 30-33.
60. Wang, H., Yang, J., Zhang, C. M., & Lin, J. (2009). Synthesis and characterization of monodisperse spherical SiO₂@RE₂O₃ (RE= rare earth elements) and SiO₂@Gd₂O₃:Ln³⁺ (Ln= Eu, Tb, Dy, Sm, Er, Ho) particles

- with core-shell structure. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10), 2716-2724.
61. Du, P., Lim, J. H., Kim, S. H., & Yu, J. S. (2016). Facile synthesis of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles: an efficient upconverting material for enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Optical Materials Express*, 6(6), 1896-1904.
 62. Husain, F. M., Ansari, A. A., Khan, A., Ahmad, N., Albadri, A., & Albalawi, T. H. (2019). Mitigation of acyl-homoserine lactone (AHL) based bacterial quorum sensing, virulence functions, and biofilm formation by yttrium oxide core/shell nanospheres: Novel approach to combat drug resistance. *Scientific Reports*, 9(1), 1-10.
 63. Ansari, A. A., Ahmad, N., Labis, J. P., El-Toni, A. M., & Khan, A. (2019). Aqueous dispersible green luminescent yttrium oxide: terbium microspheres with nanosilica shell coating. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 211, 348-355.
 64. Ansari, A. A., Khan, A., Labis, J. P., Alam, M., Manthrammel, M. A., Ahamed, M., ... & Ghaithan, H. (2019). Mesoporous multi-silica layer-coated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ core-shell nanoparticles: Synthesis, luminescent properties and cytotoxicity evaluation. *Materials Science and Engineering: C*, 96, 365-373.
 65. Gunawidjaja, R., Diez-y-Riega, H., & Eilers, H. (2015). Synthesis and characterizations of spherical Eu: La_2O_3 and related core/shell nanoparticles. *Powder Technology*, 271, 255-261.
 66. Siaï, A., Haro-Gonzalez, P., Horchani-Naifer, K., & Ferid, M. (2016). $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Tm},\text{Yb},\text{Er}$ upconverting nano-oxides for sub-tissue lifetime thermal sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 234, 541-548.
 67. Zhang, F., Braun, G. B., Shi, Y., Zhang, Y., Sun, X., Reich, N. O., ... & Stucky, G. (2010). Fabrication of $\text{Ag}@\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver

- nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(9), 2850-2851.
68. López-Luke, T., De La Rosa, E., González-Yebra, A. L., González-Yebra, B., Ángeles-Chávez, C., Solís, D., ... & Meza, O. (2010). Synthesis and characterization of upconversion emission on lanthanides doped ZrO₂ nanocrystals coated with SiO₂ for biological applications. In *Reporters, Markers, Dyes, Nanoparticles, and Molecular Probes for Biomedical Applications II* (Vol. 7576, p. 75760T). International Society for Optics and Photonics.
69. Ramírez-García, G., Díaz Cervantes, E., Mounzer, O., De la Rosa, E., López Luke, T., & de la Cruz, F. N. (2019). A turn-on luminescence method for phosphate determination based on fast green-functionalized ZrO₂:Yb,Er@ZrO₂ core@ shell upconversion nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 91(22), 14657-14665.
70. Feng, L., Gai, S., He, F., Dai, Y., Zhong, C., Yang, P., & Lin, J. (2017). Multifunctional mesoporous ZrO₂ encapsulated upconversion nanoparticles for mild NIR light activated synergistic cancer therapy. *Biomaterials*, 147, 39-52.
71. Meiser, F., Cortez, C., & Caruso, F. (2004). Biofunctionalization of fluorescent rare-earth-doped lanthanum phosphate colloidal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(44), 5954-5957.
72. Ghosh, P., Oliva, J., Rosa, E. D. L., Haldar, K. K., Solis, D., & Patra, A. (2008). Enhancement of upconversion emission of LaPO₄:Er@Yb core-shell nanoparticles/nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(26), 9650-9658.
73. Ghosh, P., de la Rosa, E., Oliva, J., Solis, D., Kar, A., & Patra, A. (2009). Influence of surface coating on the upconversion emission properties of LaPO₄: Yb/Tm core-shell nanorods. *Journal of Applied Physics*, 105(11), 113532.

74. Dorman, J. A., Choi, J. H., Kuzmanich, G., & Chang, J. P. (2012). High-quality white light using core-shell $\text{RE}^{3+}:\text{LaPO}_4$ (RE= Eu, Tb, Dy, Ce) phosphors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(23), 12854-12860.
75. Kömpe, K., Borchert, H., Storz, J., Lobo, A., Adam, S., Möller, T., & Haase, M. (2003). Green-emitting $\text{CePO}_4:\text{Tb}/\text{LaPO}_4$ core-shell nanoparticles with 70% photoluminescence quantum yield. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(44), 5513-5516.
76. Fang, Y. P., Xu, A. W., & Dong, W. F. (2005). Highly improved green photoluminescence from $\text{CePO}_4:\text{Tb}/\text{LaPO}_4$ core/shell nanowires. *Small*, 1(10), 967-971.
77. Li, Y., Sun, Z., Ma, L., Zhang, X., Yao, M., Joly, A. G., ... & Chen, W. (2010). Synthesis and luminescence of $\text{CePO}_4:\text{Tb}/\text{LaPO}_4$ core/sheath nanowires. *Nanotechnology*, 21(12), 125604.