

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний університет  
біоресурсів і природокористування України

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**В.В. БОЙКО, С.Г. НЕДІЛЬКО, В.П. ЧОРНІЙ**

**ОКСИДИ ЦИРКОНІЮ ТА БІСМУТУ  
ТА СКЛАДНО-ОКСИДНІ СПОЛУКИ  
НА ЇХ ОСНОВІ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА  
ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ**

**Монографія**

КИЇВ  
Видавництво Ліра-К  
2020

УДК 535.37

Б77

*Рекомендовано до друку Вченою радою Національного університету  
біоресурсів і природокористування України  
(витяг з протоколу № 2 від 23 вересня 2020 року)*

**Р е ц е н з е н т и:**

**РЕВО С.Л.** – завідувач науково – дослідної лабораторії фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор фізико-математичних наук, професор;

**СЕМЕНЦОВ Ю.І.** – старший науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

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

**Бойко В.В., Неділько С.Г., Чорній В.П.**

**Б77** Оксиди цирконію та бісмуту та складно-оксидні сполуки на їх основі: синтез, структура та оптичні властивості : монографія. Київ, Видавництво Ліра-К, 2020, 398 с.

**ISBN 978-617-7910-77-9**

В монографії викладено основні експериментальні та теоретичні дані, щодо спільних властивостей, умов виникнення, фізико-хімічної природи, електронної структури центрів «власної» люмінесценції складних оксидних діелектричних кристалів, що містять у своєму складі три та чотири валентні катіони та молібдатні, ванадатні, фосфатні молекулярні аніони типу  $XO_n$  ( $X = Mo, V, P$ ).

Першочергову увагу приділено питанням теоретичного моделювання електронної структури «ідеальних» – бездефектних кристалів та кристалів із дефектами, якими можуть бути, зокрема, і люмінесцентно активні йони рідкісноземельних та перехідних елементів. Висвітлено шляхи, способи та умови синтезу згаданих матеріалів та формування в структурі як нелегованих, так легованих матеріалів стійких люмінесцентних комплексів; аналізу змін у їх складі та просторовій будові.

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

**ISBN 978-617-7910-77-9**

© В.В.Бойко, С.Г. Неділько, В.П. Чорній , 2020

© Видавництво Ліра-К, 2020

## ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	3
СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПРИРОДИ ЦЕНТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ ФОСФАТІВ І МОЛІБДАТІВ.....	
	21
1.1. Загальна характеристика центрів люмінесценції в оксидних кристалах.....	22
1.2. Люмінесцентні властивості нелегованих фосфатів.....	26
1.3. Люмінесцентні властивості нелегованих молібдатів...	29
1.4. Особливості центрів люмінесценції сформованих $\text{Vi}^{3+}$ іонами.....	31
1.5. Люмінесцентні властивості іонів $\text{Eu}^{3+}$ та $\text{Cr}^{3+}$ в фосфатах та молібдатах.....	43
1.6. Коротка характеристика розрахунків енергетичної структури кристалів та дефектів в них.....	46
Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2	
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОСТИХ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ.....	
	49
2.1. Діоксид цирконію: синтез та властивості.....	49
2.2. Методи одержання, структура та морфологія нанокристалів $\text{ZrO}_2$ .....	59
2.3. Люмінесцентні властивості нелегованого $\text{ZrO}_2$ .....	104
2.4. Люмінесцентні властивості $\text{ZrO}_2$ , легованого іонами РЗЕ.....	128

2.5. Власні дефекти оксиду цирконію та їх вплив на люмінесценцію європію в $ZrO_2$ .....	135
Висновки до розділу 2.....	137
РОЗДІЛ 3	
ПРОСТІ ОКСИДИ БІСМУТУ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	139
3.1 Методи синтезу, морфологія та структура оксидів бісмуту.....	147
3.2. Синтез легованих наноструктур оксиду бісмуту та їх характеристики.....	169
3.3. Характеристики електронної зонної структура та оптичні сталі оксидів бісмуту.....	179
3.4. Люмінесцентні властивості оксидів бісмуту.....	193
Висновки до розділу 3.....	201
РОЗДІЛ 4	
ЕНЕРГЕТИЧНА ЕЛЕКТРОННА ЗОННА СТРУКТУРА Bi- ТА Zr-ВМІСНИХ КРИСТАЛІВ ФОСФАТІВ І МОЛІБДАТІВ.....	202
4.1. Загальна характеристика та параметри методу розрахунку електронної зонної структури кристалі.....	203
4.2. Параметри елементарних комірок кристалічних структур фосфатів та молібдатів.....	208
4.3. Кристалічна та електронна зонна структура ідеальних кристалів фосфатів цирконію та бісмуту.....	209
4.4. Кристалічна та електронна зонна структура подвійних молібдатів та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ .....	222
4.5. Парціальні густини електронних станів фосфатів.....	238
4.6. Парціальні густини станів кристалів молібдатів.....	248
4.7. Визначення ширини забороненої зони досліджуваних кристалів.....	259

Висновки до розділу 4.....	262
РОЗДІЛ 5	
ЦЕНТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В НЕЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛАХ	
ФОСФАТІВ ТА МОЛІБДАТІВ.....	
264	
5.1. Синтез полікристалів фосфатів та молібдатів.....	266
5.2. Експериментальне обладнання.....	269
5.3. Центри люмінесценції в кристалах фосфатів.....	271
5.4. Центри фотолюмінесценції в молібдатах з	
тривалентним катіоном.....	308
5.5. Люмінесцентні властивості кристалів	
$K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ .....	322
Висновки до розділу 5.....	326
РОЗДІЛ 6	
ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК	
ФОСФАТІВ І МОЛІБДАТІВ, ЛЕГОВАНИХ	
ЛЮМІНЕСЦЕНТНИМИ ІОНАМИ.....	
329	
6.1. Люмінесцентні властивості $(NaAl(MoO_4)_2/Al_2O_3):Cr^{3+}$	
композиту, як матеріалу для криогенних термометрів.....	329
6.2. Люмінесцентні властивості $BiPO_4$ , $K_3Bi_5(PO_4)_6$	
$K_5Bi(MoO_4)_4$ та $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ , легованих іонами $Eu^{3+}$ ..	337
6.3. Люмінесцентні властивості багатоколірних	
люмінофорів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):RE$ ( $RE = Tb, Eu, Er$ ) .....	343
Висновки до розділу 6.....	346
ВИСНОВКИ.....	348
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	350

## СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AFM – атомно силова мікроскопія

SEM – скануюча електронна мікроскопія

XRD – метод дифракції рентгенівських променів

АЛЕ – автолокалізований екситон

ВЗ – валентна зона

ВУФ – вакуумний ультрафіолет

ЗП – зона провідності

ЗСВ – заповнений стан вакансії

КГЕС – комбіновані густини електронних станів

ЛТ – люмінесцентний термометр

МА – молекулярний аніон

НСВ – незаповнений стан вакансії

ПГЕС – парціальні густини електронних станів

РЗЕ – рідкісноземельний елемент

ТФЕГ – теорія функціоналу електронної густини

УФ – ультрафіолет

ФЛ – фотолюмінесценція

ЦЛ – центр люмінесценції

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Розробка нових речовин і матеріалів для сучасної техніки є важливою науковою задачею сьогодення. При цьому, навіть матеріали з добре відомими характеристиками (наприклад,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , тощо) активно досліджуються як частина композитів для різноманітних застосувань. Останнім часом значна увага приділяється нанорозмірним матеріалам та їх застосуванню в «нанопристроях». Як показують численні дослідження, зменшення розміру частинки може призводити до змін її просторової та електронної структури, а при переході до субмікронних розмірів деякі фізичні характеристики матеріалів можуть суттєво покращитись. Нанорозмірні ефекти, як правило, пояснюються зростаючою роллю атомів і, особливо, дефектів на поверхні частинки в порівнянні з роллю атомів всередині неї.

Оксидні матеріали є широким класом сполук, дослідженню яких приділяється велика увага на сьогодні. В першу чергу це пов'язано із ефектами, які виникають при дії електромагнітного випромінювання на ці речовини. З погляду практичного використання, оксидні матеріали є перспективними для розробки: 1) люмінесцентних конвертерів випромінювання для сонячних комірок; 2) одно/багатоколірних люмінофорів для світлодіодів та плазмових дисплеїв; 3) активних лазерних середовища; 4) фотокаталізаторів; 5) люмінесцентних зондів для визначення розподілу температур з мікро- та нанометровою просторовою роздільною здатністю; 6) сцинтиляційних матеріалів, тощо.

Перевагою оксидних сполук над іншими класами матеріалів є висока механічна, хімічна та радіаційна стійкість, а також гарні оптичні характеристики та різноманіття структурних типів. Легування іонами перехідних (ПЕ) або рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє

покращити люмінесцентні характеристики цих матеріалів. Заміщення в катіонній та в аніонній підрешітках оксидних, зокрема таких, що містять молекулярні аніони (МА), кристалів дозволяє змінювати їх ширину забороненої зони в широких межах, а відповідно і варіювати положення смуг в спектрах поглинання та пропускання цих кристалів. Далі коротко розглянемо напрямки можливого застосування люмінесцентних оксидних матеріалів та виділимо найбільш перспективні для кожного із них.

Одержання генерації в різних спектральних діапазонах, можливість варіації довжини хвилі генерації, збільшення інтенсивності випромінювання (оптимізації характеристик лазера, підвищенню концентрації люмінесцентно-активних іонів) є визначальними при пошуку активних середовищ для твердотільних лазерів. Різноманітні оксидні кристали, скло та оптична склокераміка з домішками іонів хрому та рідкісноземельних елементів є перспективними для цього застосування. Раніше основна увага приділялась вивченню характеристик іонів  $\text{Cr}^{3+}$  в «простих» оксидних сполуках (оксид алюмінію, фосфатне скло) [1, 2]. Останнім часом основна увага зосереджена на легованих іонами РЗЕ та  $\text{Cr}^{3+}$  оксидних сполуках, які містять молекулярні аніони ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , тощо) в аніонній підрешітці [3-9]. Це обумовлено, зокрема, наявністю широких смуг поглинання в УФ області, зумовлених цими та іншими молекулярними аніонами (наприклад,  $\text{WO}_4^{2-}$  або  $\text{WO}_6^{6-}$ ) та ефективною передачею енергії збудження від цих молекулярних груп до активаторних домішок.

Одним із найбільш популярних напрямків люмінесцентних досліджень є пошук матеріалів для світлодіодів білого світла. На сьогодні як матеріал червоної компоненти таких світловипромінюючих пристроїв використовуються один із оксидів:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  або  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Ці люмінесцентні матеріали мають низьку інтенсивність



свічення в порівнянні із матеріалами синьої (InGaN) та зеленої/жовтої ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) компонент [11-13]. На основі літературних даних можна зробити висновок, що матеріали для цього напрямку варто легувати іонами самарію [12] та європію [13]. Щодо ефективних матриць для зазначених РЗЕ іонів, то їх пошук якраз і є основним напрямком наукових досліджень. Сильне поглинання в УФ та синьому діапазоні та можливість передачі енергії збудження від матриці до активних в люмінесценції іонів, робить сполуки, які містять молекулярні групи  $PO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ ,  $WO_6^{6-}$  перспективними для розробки ефективних червоних люмінофорів для світлодіодів [14].

Люмінесцентних конверторів сонячної енергії покликано забезпечити перетворення сонячного світла УФ та синього діапазону у люмінесцентне випромінювання червоного та ближнього ІЧ діапазонів (оптимально, коли  $\lambda_{\text{люм.}} \approx 1$  мкм). Відомо, що іони  $Nd^{3+}$  та  $Yb^{3+}$  введені до твердотільної матриць можуть виявляти люмінесценцію з  $\lambda_{\text{люм.}} \approx 1$  мкм. Основними характеристиками, якими повинна володіти матриця є: хімічна та температурна стійкість матриці протягом тривалого часу (10 і більше років), інтенсивне поглинання в діапазоні довжин хвиль  $260 < \lambda < 950$  нм, ефективна передача енергії збудження до люмінесцентних іонів  $Nd^{3+}$  та/або  $Yb^{3+}$ , високий квантовий вихід та мала реабсорбція випромінювання останніх. Перелічені властивості є притаманними для неорганічних оксидних сполук, зокрема, для вольфраматів, ванадатів та молібдатів.

При розробці матеріалів для плазмових дисплеїв віддають перевагу фосфатним матрицям, які мають смуги сильного поглинання у вакуумному ультрафіолеті (147 – 190 нм), адже ж саме в цьому діапазоні лежать інтенсивні лінії випромінювання основного компонента плазми – ксенону [15, 16]. Згадане поглинання якраз і обумовлено переходами з поглинанням у фосфатних молекулярних групах.

Сцинтиляційні матеріали останнім часом активно розроблюються для дослідження подвійного безнейтринного бета-розпаду (так званий  $2\beta$ -розпад) [17-19]. Здатність ізотопу  $^{100}\text{Mo}$  до такого розпаду і висока концентрація цього ізотопу в природному молібдені ( $\approx 9,7\%$ ) робить молібдати перспективними для створення ефективних сцинтиляторів. Це пов'язано із суміщенням джерела та сцинтилятора в одному і тому ж кристалі, що значно збільшує ймовірність реєстрації безнейтринного  $2\beta$ -розпаду [19].

Добре відомо, що характеристики випромінювання люмінесцентних матеріалів (інтенсивність та час загасання люмінесценції, положення максимуму та напівширина смуг) можуть суттєво залежати від температури. Відповідні температурні залежності можна використати для вимірювання температури поверхні, на якій знаходиться люмінесцентний матеріал. Тобто, останній, фактично, виконує функцію робочого тіла своєрідного термометра. В ряді робіт продемонстровано принципову можливість створення люмінесцентних термометрів для широких діапазонів температур (4,2 – 80 та 270 – 1200 К), на основі оксидних матеріалів, активаторними іонами в яких є іони РЗЕ та  $\text{Cr}^{3+}$  (наприклад, [20, 21]). В цілому характеристики таких термометрів залежать від властивостей матриці та від концентрації люмінесцентних іонів. Для реалізації високої просторової роздільної здатності люмінесцентного термометра потрібно зменшувати розмір частинок люмінофору. При цьому поглинання світла частинками повинне бути суттєвим, що не можна досягти шляхом поглинання виключно в активаторних іонах, адже їх вміст в матриці, як правило, невеликий. Тобто речовина матриці повинна мати широкі смуги поглинання та можливість ефективної передачі енергії збудження до люмінесцентно-активного іона. Як уже зазначалось вище, потрібними оптичними характеристиками володіють оксидні сполуки з молекулярними аніонами.

Актуальним напрямком досліджень є розробка багатоколірних матеріалів, які здатні випромінювати у широкому спектральному діапазоні, або ж змінювати цей діапазон залежно від довжини хвилі збуджуючого випромінювання. Такі люмінофори можна використовувати для більшості вищезазначених пристроїв: світлодіодів, плоских дисплеїв, люмінесцентних конверторів сонячної енергії.

Основними способами одержання багатоколірних люмінесцентних матеріалів є: 1) підбір суміші простих сполук, кожна із яких дає, умовно, один свій колір, або 2) синтез однієї кристалічної сполуки, як правило, це твердий розчин, яка здатна, за рахунок спрямованого набору компонент, випромінювати набір технологічно важливих кольорів. У кожного із зазначених способів є свої переваги та недоліки. Перший спосіб є більш простим, в тому числі і за способом одержання матеріалу, але, не дозволяє забезпечити обмін енергією збудження між компонентами. Другий спосіб дозволяє перенос енергії між складовими компонентами, дозволяє формувати складні центри люмінесценції, але існують обмеження по складу компонент та зазвичай наявні суттєві труднощі його технічної реалізації.

Із вищезазначеного випливає **актуальність** вивчення оптичних властивостей сполук, аніонну підрешітку яких побудовано молекулярними аніонами, а в катіонній підрешітці можуть розміщуватися іони перехідних металів та/або РЗЕ. Ці катіони можуть бути як регулярними складовими сполуки (регулярний катіон присутній в кожній елементарній комірці решітки), так і домішками, тобто сполуки тоді є, відповідно, нелеговані або леговані активними в люмінесценції іонами.

Особливе місце займають речовини, де один із регулярних катіонів решітки має іонний радіус близький до радіусу іонів перехідних металів або РЗЕ. В цьому випадку легуюча домішка з

високою ймовірністю займає позицію регулярного катіона, що створює можливість одержання матеріалу з великим вмістом активатора без суттєвих змін в структурі. Такими регулярними катіонами можуть бути тривалентні іони  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  та  $\text{La}^{3+}$ , які можуть заміщуватися іонами РЗЕ, та  $\text{Al}^{3+}$  або  $\text{Fe}^{3+}$ , замістити які можуть іони  $\text{Cr}^{3+}$  (радіуси іонів перелічених елементів наведено в Таблиці 1).

Таблиця 1. Іонні радіуси деяких тривалентних катіонів [10]

Іон	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Bi}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$
R, Å	0,57	0,67	0,64	0,97	1,04	1,20	1,02	1,00	0,99	0,97	0,97

З Таблиці 1 добре видно, що з погляду подібності іонних радіусів, при пошуку нових твердотільних матриць для люмінесцентно-активних **катіонів** доцільно зосередити увагу на Al-, Y-, та Bi- вмісних сполуках, які сформовано молекулярними аніонами. Легко бачити, що привабливими катіонами решітки для заміщення їх домішковими тризарядними іонами РЗЕ є саме іони бісмуту,  $\text{Bi}^{3+}$ , у зв'язку подібністю його іонного радіусу до іонного радіусу РЗЕ.

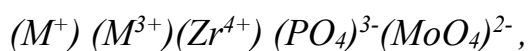
Таким чином, в цій монографії приведено результати роботи по дослідженню двох класів сполук з молекулярними аніонами – фосфати та молібдати, як нелеговані, так і леговані іонами РЗЕ або хромом. Вибір цих класів сполук було здійснено виходячи з наступних міркувань.

А) Практична цінність результатів обумовлена різноманітністю типів структур фосфатів та молібдатів; їх сильним поглинанням в області від вакуумного ультрафіолету до синього спектрального діапазону; можливим ефективним переносом енергії збудження до центрів люмінесценції. Наявність різноманітних структур з молекулярними аніонами  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  та  $\text{PO}_4^{3-}$  дозволяє вивчати

зв'язок між люмінесцентними характеристиками та особливостями будови і складу кристалічної решітки молібдатів або фосфатів.

Б) Наукова цінність роботи пов'язана з особливостями електронної будови молібдатів та фосфатів. Відомо, що для більшості складно-оксидних сполук стеля їх валентної енергетичної зони (ВЗ), незалежно від типу молекулярних аніонів, формується  $p$  орбіталями кисню. Однак, за наявності серед регулярних катіонів кристалічної решітки іонів РЗЕ або перехідних металів, а також ртутеподібних іонів (в першу чергу  $Ві^{3+}$ ), стеля валентної зони утворюється суперпозицією станів цих катіонів та кисню. На відміну від особливостей формування стелі ВЗ, формування дна енергетичної зони провідності (ЗП) сильно залежить від типу молекулярних аніонів. Дно ЗП формується переважно станами регулярних катіонів решітки, як правило, у випадку широкозонних оксидних діелектриків, тобто речовин із великим значенням ширини забороненої зони,  $E_g$ . Такими сполуками є, зокрема, і фосфати, які є одними із найбільш широкозонних оксидних матеріалів (типові значення  $E_g \sim 6-8$  еВ [23]). В матеріалах з малою шириною енергетичної щілини, дно ЗП є суперпозицією станів катіона та молекулярного аніона. Представниками такого типу оксидних сполук з відносно невеликою шириною забороненої зони є молібдати та ванадати ( $E_g \sim 2-4$  еВ [19]). Така різниця в будові стелі ВЗ та дна ЗП для фосфатів і молібдатів знаходить відображення в їх оптичних властивостях, серед яких механізми поглинання, передачі енергії до центрів люмінесценції та випромінювання світла. Зазначене вище вказує на доцільність обрання фосфатів та молібдатів як представників, широкозонних і вузькозонних оксидних матеріалів, відповідно.

З огляду на зазначені вище факти, пошук багатоколірних люмінофорів варто проводити в класах речовин, які відповідають наступній схемі:



де  $M^+$  = лужний метал;  $M^{3+} = Al^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}$ .

Варто зазначити, що ряд сполук цієї схеми можуть виявляти інтенсивну люмінесценцію, яка не пов'язана із домішками люмінесцентно активних іонів. Це так звана власна люмінесценція, яка спостерігається наприклад у молібдатів, де центрами власного свічення є молібдатні молекулярні групи. Крім того, сполуки із катіоном  $Bi^{3+}$  на регулярних позиціях також можуть виявляти досить інтенсивну фотолюмінесценцію, пов'язану з переходами в цьому ртутеподібному іоні (це питання розглянуто детальніше в Розділі 1). Для поліпшення люмінесцентних властивостей оксидних матриць можна провести їх легування іонами  $Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}$  або  $Cr^{3+}$ .

Досить привабливою є можливість використання власного свічення поряд із випромінюванням іона-активатора, як одного із компонентів багатоколірного люмінофора. Якщо ж для складної сполуки власне свічення і виявиться слабким, в порівнянні зі свіченням іонів домішок, то відомості про процеси поглинання енергії збудження матрицею та передачі енергії збудження від матриці до люмінесцентно-активних іонів РЗЕ або перехідних металів, все одно є важливим елементом досліджень.

Складність синтезу оксидних сполук зі складом згідно вищенаведеної схеми є не єдиною проблемою при дослідженні таких матеріалів. Зокрема, дослідженню власної люмінесценції приділялась суттєво менша увага в порівнянні з вивченням люмінесцентних властивостей оксидів, легованих люмінесцентно-активними іонами. Вважається, що центри власного та й домішкового випромінювання пов'язані не лише з контрольованими домішками і структурою кристалів, але й суттєво залежать від типу та кількості дефектів та неконтрольованих домішок. Ці питання наразі є слабо вивченими і потребують більшої кількості як експериментальних так і теоретичних

(розрахункових) досліджень. Зокрема, відомо що іони  $Zr^{4+}$  не належать до люмінесцентно-активних, але в той же час люмінесценція нелегованих фосфатів цирконію спостерігається при збудженні в діапазонах ультрафіолету (УФ) та вакуумного ультрафіолету (ВУФ). При поясненні такої люмінесценції оксидних сполук цирконію припускають її зв'язок із центрами люмінесценції, які утворені дефектами решітки в оточенні іонів  $Zr^{4+}$ . Цю ж люмінесценцію відносять до випромінювальних переходів, пов'язаних із катіоном Zr в «нетиповому» зарядовому стані  $3+$ , який, тим не менше, знаходиться у регулярному вузлі решітки. Таким чином, іони цирконію в кисневому оточенні можна визначати як люмінесцентні, а тому його введення до складу сполук розширює можливості по розробці багатоколірних люмінофорів. З погляду фізики люмінесцентних процесів для нас є важливим, що чітко визначеними дефектами оточення іонів Zr є вакансії кисню. Відомо також, що в багатьох оксидних сполуках катіони  $Zr^{4+}$  можуть досить легко заміщуватися тривалентними РЗЕ іонами (іонний радіус  $Zr^{4+} - 0,82 \text{ \AA}$ ), які, в свою чергу, можуть бути структурними люмінесцентними зондами. Тобто, існує можливість проаналізувати роль таких кисневих вакансій в формуванні центрів люмінесценції сполук, причому як експериментальним, так і теоретичним методами. Ці особливості катіонів цирконію, які фактично можна розглядати як модифікатори структури, були аргументами на користь вибору фосфатів цирконію для дослідження в цій роботі.

Варто зазначити, що практично недослідженими залишаються питання утворення комплексних центрів люмінесценції, які містять регулярний або домішковий тривалентний катіон та регулярний молекулярний аніон. Зокрема, це стосується ролі бісмуту в процесах люмінесценції та її збудження в нелегованих Ві-вмісних молібдатах. Це пов'язано зі складністю технічної задачі по розділенню смуг

випромінювання  $\text{Bi}^{3+}$  та молібдатних груп, які можуть лежати в одному й тому ж спектральному діапазоні. Таке перекриття смуг люмінесценції суттєво ускладнює аналіз спектрів та встановлення природи центрів люмінесценції  $\text{Bi}$ - вмісних молібдатів. Важливу інформацію для вирішення цієї задачі можуть надати інформацію щодо зв'язку особливостей кристалічної структури і симетрії позицій, які займають тривалентні катіони, із люмінесценцією активаторних іонів [22].

Таким чином, визначення зв'язку оптичних, в тому числі і люмінесцентних властивостей речовин із особливостями їх просторової будови та електронної структури є важливою задачею фізики. Вирішення цієї задачі покликане полегшити спрямовану розробку матеріалів, оптимальних для конкретного напрямку практичних застосувань. Саме тому значну частину цієї роботи складають теоретичні розрахунки електронної енергетичної структури речовин та розподілу густини електронних станів поблизу стелі  $V_3$  та дна  $3P$  досліджених сполук, а також аналіз і порівняння цих результатів із відповідними експериментальними даними.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**  
Дослідження, результати яких представлено в монографії, проводились в рамках наукової тематики кафедри фізики Національного університету біоресурсів та природокористування України та НДІ «Спектроскопія конденсованого стану речовини» фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Автори брали участь в науково-дослідних роботах за темами: № 110/14-пр-2019 «Підвищення енергоефективності світлодіодів для агробіологічних потреб шляхом створення нових люмінесцентних конверторів» (держ. реєстр. № 0119U100847), № 11БФ051-01 «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій»



(№ 0111U004954) та № 18БФ051-01 «Новітні підходи до створення оптичних склокерамічних матеріалів на основі гібридних мікро/наноструктурованих оксид-вуглець композитів» (№ 0118U001101). Робота виконувалась також в рамках проектів: HASYLAB (Лабораторія Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, м. Гамбург, Німеччина) № I-20110592 та № II-20080221; українсько-білоруського наукового проекту «Складні оптичні центри з підвищеною ефективністю “up”- і “down”-конверсії в метастабільний стан рідкісноземельних активаторів» відповідно до укладеної між Державним фондом фундаментальних досліджень України та Білоруським республіканським фондом фундаментальних досліджень угоди про співробітництво; українсько-французького наукового проекту «Розробка люмінесцентних нанотермометрів для високороздільної візуалізації розподілу температури» в рамках угоди про співробітництво між НАН України та CNRS.

### **Мета та задачі досліджень, які представлено в монографії**

Метою досліджень було встановлення люмінесцентних характеристик нелегованих кристалів фосфатів та молібдатів із тривалентними катіонами (Al, Fe, Y, Bi); моделювання центрів люмінесценції та процесів переносу енергії збудження в досліджуваних кристалах; знаходження взаємозв'язку між особливостями кристалічної структури, люмінесцентними характеристиками та електронною зонною будовою фосфатів і молібдатів.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити наступні **задачі**:

1. Вимірювання та аналіз спектрів люмінесценції та її збудження в полікристалічних зразках фосфатів та молібдатів, які містять молекулярні аніони  $P_2O_7^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$  та  $MoO_4^{2-}$ ;

2. Розрахунок електронної зонної структури кристалів фосфатів і молібдатів як ідеальних, так і таких, які містять дефекти (вакансії, домішки заміщення);

3. Дослідження температурної залежності параметрів смуг люмінесценції (інтенсивність, напівширина);

4. Дослідження впливу зміни катіонного та аніонного складу на характеристики люмінесценції;

5. З'ясування фізичних процесів (поглинання, передачі енергії збудження), які визначають характеристики власної люмінесценції.

Для дослідження було обрано кристалічні сполуки:

1. Zr- та Ві- вмісних фосфатів  $ZrP_2O_7$ ,  $KZr_2(PO_4)_3$ ,  $BiPO_4$ ,  $K_3Bi_5(PO_4)_6$ ;

2. Подвійних молібдатів  $A^I B^{III}(MoO_4)_2$  (де  $A^I=Li, Na, K$ ;  $B^{III}=Al, Fe, Y, Bi$ ) та  $K_5Bi(MoO_4)_4$  фосфато-молібдату  $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ .

3. Складні багатокомпонентні сполуки фосфату –  $K_2BiZr(PO_4)_3$  та фосфато-молібдату –  $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ .

Сполуки  $ZrP_2O_7$  та  $KZr_2(PO_4)_3$  досліджувалися як модельні, оскільки інформація щодо їх структурних та оптичних характеристик є важливими для встановлення природи центрів люмінесценції складного фосфату  $K_2BiZr(PO_4)_3$ .

*Об'єкт дослідження* – спектрально-люмінесцентні характеристики та електронна зонна структура складно оксидних сполук фосфатів і молібдатів з тривалентними катіонами.

*Предмет дослідження* – вплив катіонного та аніонного складу решітки на характеристики власної люмінесценції; роль тривалентних катіонів матриці та їх найближчого кисневого оточення у формуванні центрів люмінесценції; механізми переносу енергії збудження від центрів поглинання до центрів випромінювання.

**Методи дослідження**

1. Вимірювання спектрів люмінесценції в діапазоні довжин хвиль 250 – 850 нм; спектрів збудження люмінесценції в діапазоні 90 – 700 нм; кінетики загасання ФЛ в діапазоні від 0,5 нс до 10 мс.
2. Вивчення і аналіз температурної поведінки характеристик смуг люмінесценції, її збудження та кінетики загасання в діапазоні температур 8 – 300 К.
3. Розрахунок електронної зонної структури кристалів.
4. Використання іонів РЗЕ як джерела випромінювання та як люмінесцентного зонду структури кристалів.
5. Моделювання процесів поглинання/випромінювання та структури центрів люмінесценції.
6. Покрокове «виключення» складових досліджуваних сполук, а саме, заміна люмінесцентно-активних іонів  $\text{Bi}^{3+}$  на іони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ; заміна молібдатної групи на люмінесцентно-неактивну фосфатну групу, тощо.
7. Проведення в межах наукової групи експериментальних вимірювань та теоретичних розрахунків.

### **Наукова новизна одержаних в монографії результатів**

1. Вперше досліджено та проаналізовано люмінесцентні властивості та електронну будову нелегованих кристалів  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{K}_2\text{BiZr}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}=\text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{B}^{\text{III}}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Y}$ ),  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$  та  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$  та визначено ширини їх заборонених зон.
2. Вперше досліджено та проаналізовано люмінесцентні властивості кристалів  $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ , легованих іонами європію.
3. Запропоновано механізми УФ та видимої люмінесценції в кристалах  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  та  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ .
4. Виділено роль бісмуту та молібдатних груп в формуванні смуг люмінесценції та збудження в подвійних Ві-вмісних молібдатах та фосфато-молібдаті  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ .

5. Показано роль вакансій кисню в процесах люмінесценції досліджених сполук.

6. Показано можливість використання сполуки  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ , легованої іонами хрому,  $\text{Cr}^{3+}$ , як матеріалу люмінесцентного нанотермометра.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Досліджувані сполуки фосфатів та молібдатів мають перспективи практичного застосування. Зокрема, Zr-вмісні фосфати  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  та  $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  можуть застосовуватись в безртутних люмінесцентних лампах. Композитна система  $(\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2 + \text{Al}_2\text{O}_3):\text{Cr}^{3+}$  може бути робочим тілом люмінесцентних нанотермометрів високої просторової роздільної здатності. Леговані іонами ітербію ( $\text{Yb}^{3+}$ ) або неодиму ( $\text{Nd}^{3+}$ ) кристали  $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)$ ,  $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MoO}_4)_4$  є перспективними лазерними середовищами. Сполуки  $\text{BiPO}_4$ ,  $\text{LiY}(\text{MoO}_4)_2$  та  $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ , леговані іонами європію є гарними кандидатами для розробки матеріалу червоної компоненти білих світлодіодів.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПРИРОДИ ЦЕНТРІВ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ В КРИСТАЛАХ ФОСФАТІВ І МОЛІБДАТІВ

Оксидні сполуки леговані іонами перехідних металів та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є одними із найбільш ефективних люмінесцентних матеріалів на сьогодні. Практичне використання інтенсивного люмінесцентного свічення таких матеріалів в різних галузях науки і техніки пояснює зростаючу увагу до вивчення оптичних властивостей різноманітних складних оксидів. Серед оксидних сполук в першу чергу цікавлять такі, що містять молекулярні аніони та характеризуються сильним поглинанням в ультрафіолетовій ділянці спектру. Саме сильне поглинання фотонів збуджуючого випромінювання, а також потенційна можливість передачі енергії від центрів в поглинання до центрів випромінювання робить оксидні матеріали гарними матрицями для їх легування іонами РЗЕ та перехідних металів.

В цьому розділі проаналізовано сучасний стан проблем, які виникають при вивченні люмінесцентних спектрально-кінетичних властивостей молібдатів і фосфатів із тривалентними катіонами. Описано власні та домішкові центри свічення, які можуть виникати в таких сполуках. Основну увагу присвячено люмінесцентним властивостям іонів  $\text{V}^{3+}$  в різних оксидних матрицях. Також проаналізовано літературні відомості, щодо властивостей центрів люмінесценції (ЦЛ), утворених на основі домішкових іонів хрому та РЗЕ в зарядовому стані  $3+$ . Крім того, буде розглянуто літературні відомості стосовно розрахунку електронної структури різноманітних фосфатів та молібдатів, а також електронні енергетичні схеми іонів  $\text{V}^{3+}$  в оксидних сполуках.

## 1.1. Загальна характеристика центрів люмінесценції в оксидних кристалах

Випромінювання світла оксидними речовинами, як правило, пов'язане із наявністю так званих локальних центрів люмінесценції. Найбільш дослідженими на сьогодні є люмінесцентні властивості локальних центрів випромінювання, які утворено на основі активаторних іонів РЗЕ та перехідних металів, що входять до складу таких матеріалів. Кінетико-люмінесцентні властивості таких центрів, в основному, визначаються характером електронних переходів у внутрішніх оболонках таких іонів та впливом на них найближчого оточення. У тому випадку, коли іон РЗЕ або перехідного металу є домішковим, то він, з великою ймовірністю заміщує регулярний тривалентний катіон в кристалічній ґратці. Тобто, найближче кисневе оточення для іона домішки має бути аналогічним найближчому оточенню відповідного катіона ґратки, що був заміщений. Відповідно, за наявності інформації щодо впливу найближчого кисневого оточення тривалентного регулярного катіона на оптичні характеристики матриці, можна спробувати передбачити люмінесцентні властивості активаторного іона, який вводиться до такої матриці на позицію тривалентного катіона.

Деякі матеріали можуть виявляти люмінесценцію навіть за відсутності спеціального легування. Це так звані «самоактивовані» люмінофори, а така люмінесценція називається власною (безактиваторною) люмінесценцією [30]. Під власною люмінесценцією будемо мати на увазі випромінювання нелегованого матеріалу, яке пов'язане із регулярними елементами кристалічної ґратки (молекулярні аніони,  $\text{Bi}^{3+}$  тощо), екситонами та власними дефектами кристалічної структури (вакансії, міжвузельні атоми). Як правило, інтенсивність власної люмінесценції є значно меншою за інтенсивність

випромінювання активаторного іону домішки в такій матриці. Саме у зв'язку із малою інтенсивністю власної люмінесценції, її дослідженню присвячено досить мало робіт.

Випромінювальні переходи в локальних центрах свічення, зонно-зонна електрон-діркова рекомбінація або ж анігіляція екситонів можуть бути механізмами свічення нелегованих оксидних кристалів. Екситони, як відомо, можуть бути локалізованими або вільними [31]. Вільні екситони характеризуються великою рухливістю і, відповідно, можуть переносити по кристалу енергію збудження. Сильна екситон-фононна взаємодія може призводити до автолокалізації екситонів [32, 33]. Одночасне існування як вільних так і автолокалізованих екситонів в кристалі проявляється у вигляді двох компонент в спектрах люмінесценції. Більш довгохвильова широка смуга пов'язана із автолокалізованими екситонами, а вузька короткохвильова – із вільними.

Локальні центри свічення можуть бути як простими так і досить складними. При легуванні лужно-галоїдних кристалів ртутеподібними іонами, а оксидних кристалів – іонами РЗЕ, як правило, спостерігаються прості центри люмінесценції. Центри люмінесценції в нелегованих оксидних сполуках пов'язують із власними дефектами кристалічної структури, такими як вакансії кисню [34]. Таким чином, інформація щодо природи центрів безактиваторної люмінесценції оксидних кристалів може дати уявлення щодо власних дефектів кристала. Точне з'ясування природи випромінювання світла речовиною є складною, але, разом із тим, дуже важливою задачею фізики твердого тіла адже різні деформації та дефекти є присутніми в усіх реальних кристалах [35].

Серед різних складних оксидів останнім часом велика увага зосереджена на дослідженні спектрально-люмінесцентних властивостей як нелегованих, так і легованих іонами РЗЕ та перехідних

металів сполуках молібдатів та фосфатів. Серед причин цього є, зокрема: а) сильне поглинання аніонних груп таких кристалів на спектральних ділянках ультрафіолету (УФ) та вакуумного ультрафіолету (ВУФ); б) можливий ефективний перенос енергії збудження до центрів випромінювання, зокрема, шляхом диполь-дипольної взаємодії (механізм Ферстера); в) різноманітність кристалічних структур фосфатів та молібдатів, що дозволяє з'ясовувати закономірності в залежностях спектроскопічних характеристик від особливостей позицій іонів в ґратці. Взаємозв'язок між люмінесцентними властивостями та структурними даними був предметом досліджень, зокрема, для обмеженої кількості цирконій-вмісних та бісмут-вмісних оксидних сполук [36, 37]. На сьогоднішній день не існує загальновизнаного підходу співставлення оптичних властивостей складних оксидних сполук та особливостей їх кристалічної структури. Тим не менш відомим є факт подібності характеристик процесів люмінесценції та її збудження (стоксові зсуви, температурна поведінка, положення максимумів та напівширини смуг, тощо) в різних кристалах, якщо ці процеси відбуваються за участю одного типу молекулярних аніонів [30]. В той же час суттєві зміни в спектроскопічних властивостях навіть ізоструктурних речовин спостерігаються при переході від одного типу молекулярних аніонів до іншого [38].

Важливою задачею є дослідження ролі катіонного складу при формуванні локальних центрів люмінесценції і ця задача, на жаль, комплексно не вирішувалася. В першу чергу це стосується речовин, де люмінесценція може одночасно бути пов'язаною як із катіоном так і з аніонною групою. Прикладами таких речовин є сполуки, в яких на регулярних позиціях ґратки знаходяться ртутеподібні іони ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) [39, 40]. Для полегшення з'ясування природи центрів люмінесценції в складних оксидних сполуках, які містять люмінесцентні іонами



необхідно знати властивості цих іонів у «вільному» стані. Раніше, опубліковано велику кількість досліджень, які було спрямовано на встановлення природи люмінесценції ртутеподібних іонів, зокрема в лужно-галоїдних кристалах [41-45], де такі іони формують ізольовані центри випромінювання. Поміж ртутеподібних іонів особливе місце займає іон  $\text{Bi}^{3+}$ , у зв'язку з тим, що його іонний радіус близький до іонних радіусів іонів РЗЕ. Зарядовий стан бісмуту, як регулярного елемента кристала, такий же як і у лантаноїдів (їх «типовий» зарядовий стан  $3+$ ). Завдяки цим особливостям,  $\text{Bi}$ - вмісні кристали можна відносно легко легувати люмінесцентно-активними РЗЕ іонами. Тобто, велика кількість робіт де досліджуються леговані іонами РЗЕ  $\text{Bi}$ - вмісні кристали не повинна дивувати. В той же час, порівняно невелика кількість робіт була присвячена дослідженню власної люмінесценції  $\text{Bi}$ - вмісних кристалів [39, 46].

Відомості щодо концентраційної та температурної поведінки люмінесценції можуть дати важливу інформацію щодо процесів міграції енергії збудження в кристалі. Як правило, власна та домішкова люмінесценція характеризуються сильним температурним загасанням. В ряді опублікованих досліджень було зроблено спроби пояснити зв'язок між структурними особливостями речовини та температурою загасання,  $T_q$ . Зокрема, для люмінесценції, яка пов'язана із молекулярними аніонними групами, температура загасання люмінесценції залежить заряду та іонного радіусу катіонів решітки, також від кількості атомів кисню в кисневому поліедри [30].

Далі в цьому розділі буде більш детально розглянуто літературні відомості щодо люмінесцентних властивостей нелегованих та легованих іонами  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Sr}^{3+}$  складнооксидних кристалів – фосфатів і молібдатів, а також іонів  $\text{Bi}^{3+}$  у лужно-галоїдних і оксидних кристалах.