

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Цай

Цай Миншэн

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТНЫХ  
ЛЮМИНОФОРОВ  $BaScO_2F$ , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ  
ВИСМУТА И ЕВРОПИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Научный руководитель:**

**Валиев Дамир Талгатович**

кандидат физико-математических наук, доцент

**Официальные оппоненты:**

**Михайлов Михаил Михайлович**

доктор физико-математических наук, профессор, Томский университет систем управления и радиоэлектроники (г. Томск), заведующий лабораторией радиационного и космического материаловедения

**Колесников Илья Евгеньевич**

доктор физико-математических наук, специалист, Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург), Научный парк, Ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества»

Защита состоится «17» апреля 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.03  
доктор технических наук



Гынгазов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

В последние годы белые светодиоды привлекли к себе значительное внимание благодаря таким характеристикам, как длительный срок службы, низкое энергопотребление по сравнению с традиционными источниками света. Согласно прогнозу, к 2035 году на светодиодное освещение будет приходиться 84% всех осветительных установок. Область применения белых светодиодов разнообразна, они широко используются в подсветке, автомобильном, бытовом и сельскохозяйственном освещении. Однако современные белые светодиоды, которые, как правило, изготавливаются путем сочетания синего светодиодного чипа и желтого люминофора YAG:Ce<sup>3+</sup>, выступающего в качестве преобразователя излучения, имеют низкий индекс цветопередачи ( $R_a < 80$ ) и невысокие значения термостабильности. Это существенно сказывается на практическое применение данных систем. Для решения повышения индекса цветопередачи ведутся поиски по усовершенствованию преобразователей белого свечения на основе люминофоров, разрабатываются новые подходы по получению узкополосных светоизлучающих материалов в зеленой или красной области спектра с широкой цветовой гаммой. Так был предложен усовершенствованный подход с использованием в качестве источника возбуждения светодиодного чипа ближнего ультрафиолета (360 – 420 нм) и смешанных красно-зелено-синих люминофоров. Однако при таком подходе проявляется недостаток в спектре свечения спектральной компоненты в диапазоне 480 – 520 нм, что снижает общий уровень цветопередачи. Одним из возможных путей решения данной проблемы является разработка высокоярких узкополосных люминофоров, излучающих голубой цвет (480–520 нм), что в совокупности с широкополосным ультрафиолетовым возбуждением и дополнительными спектральными компонентами, может способствовать повышению цветопередачи белых светодиодов.

Как правило, люминофоры состоят из матричного материала, определяющую кристаллическую структуру и активаторов – примесных центров, ответственных за светоизлучающие свойства люминофора. Сочетание свойств матрицы/активатор напрямую влияет на люминесцентные свойства, включая эффективность преобразования излучения, длину волны излучения, термическую стабильность и форму спектров свечения.

Известны разнообразные типы матриц люминофора, такие как силикаты, ванадаты, гранаты, фториды, фосфаты и так далее. Отдельно можно выделить оксифторидные перовскитные системы, за счет относительно простых условий синтеза и стабильных свойств люминофора. Фторсодержащие перовскитоподобные соединения обладают высокой стабильностью диэлектрической проницаемости, отсутствием токсичных элементов в составе соединения, что обуславливает перспективы применения таких систем в качестве лазерных, люминесцентных материалов, керамик с низкой температурой спекания, электрооптических модуляторов. Структура



перовскита  $ABO_3$  с замещением аниона ( $F^-$ ), например,  $BaScO_2F$  со стехиометрией  $A^{2+}B^{3+}[X^{2-}]_2[Y^-]$ , может быть использована в качестве матрицы для получения узкополосных светоизлучающих материалов. Структура такой матрицы состоит из угловых соединений  $[Sc(O/F)_6]$ , расположенных в октаэдрической полости с координацией кубооктаэдров  $[Ba(O/F)_{12}]$ , что позволяет регулировать и модифицировать оптические свойства материалов за счет влияния кристаллической структуры. Искажение микроструктуры, вызванное заменой фтора на кислород, приводит к значительному расщеплению кристаллического поля.

В качестве активатора для люминофоров широко исследуются ионы  $Bi^{3+}$  благодаря полосе возбуждения в УФ – области спектра и практически отсутствию реабсорбции в видимой области. Люминесценция  $Bi^{3+}$  достаточно сильно зависит от исходной матрицы и координационного окружения и меняется в спектральном диапазоне от 370 до 650 нм, подобные процессы обусловлены повышенной чувствительностью свободных  $6s$  и  $6p$  электронов  $Bi^3$  к кристаллическому полю.

Путем направленного изменения микроокружения в кристаллической решетке и со-активацией примесными центрами свечения (ионы висмута/европия) можно варьировать спектральный состав и повышать эффективность светоизлучающих характеристик люминофора. При возбуждении 360 нм люминофоры на основе  $BaScO_2F$ , активированные ионами  $Eu^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ , могут излучать яркий голубой и зеленый свет в диапазоне 480 – 520 нм. Поэтому ожидается, что совместно легированные ионами  $Eu^{2+}$  и  $Bi^{3+}$  перовскитные люминофоры  $(Ba,Ca)ScO_2F$  станут однокомпонентным флуоресцентным материалом с зависимостью от длины волны возбуждения обеспечивающие улучшенные значения индекса цветопередачи, термостабильности и возможностью плавной перестройки спектрального состава излучения.

Таким образом, исследование процессов и подходов по направленному изменению микроокружения в перовскитном люминофоре, оценке спектрально-люминесцентных и светотехнических характеристик имеет существенное значение для их применения в качестве светоизлучающих структур применяемых для решения разнообразных практических задач.

**Цель диссертационной работы:** установление закономерностей влияния катионного замещения, примесных центров на структуру, процессы передачи энергии возбуждения, светоизлучающие и светотехнические характеристики перовскитных люминофоров состава  $BaScO_2F$ .

**Для достижения указанной цели решались следующие задачи:**

1. Синтезировать новые составы перовскитных  $BaScO_2F$  люминофоров путем направленного изменения микроокружения матрицы и примесных центров люминесценции.

2. Исследовать структуру и физико-химические свойства полученных люминофоров методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа.



3. Провести анализ влияния состава синтезированных люминофоров на спектрально-кинетические и светотехнические параметры светоизлучающих люминофоров со структурой перовскита.

4. Изучить влияние со-легирования центров свечения на процессы передачи энергии возбуждения в оксидных люминофорах  $\text{BaScO}_2\text{F}$  со структурой перовскита и провести оценку люминесцентных параметров.

#### **Научная новизна исследования**

1. Впервые были синтезированы и исследованы параметры кристаллической структуры, люминесцентные свойства и термостабильность перовскитного люминофора  $\text{BaScO}_2\text{F}$ , легированного ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Показано, что синтезированные люминофоры относятся к структуре перовскита (кубическая, пространственная группа  $\text{Pm-3m}$ ). Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  занимают позиции  $\text{Ba}^{2+}$  в люминофоре  $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$  с голубым излучением с максимумом при 506 нм при возбуждении на 415 или 360 нм. При этом образуются два излучающих центра  $\text{Bi}(1)$  и  $\text{Bi}(2)$ , которые приписывают замещению меньшего радиуса иона  $\text{Bi}^{3+}$ , вызывающего локальное искажение структуры, вызванное октаэдрическим наклоном границы зоны, что приводит к изменению излучающих свойств.

2. Впервые обнаружено влияние компенсации заряда катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  на люминесцентные свойства и термическую стабильность перовскитных люминофоров  $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$ . Благодаря включению  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  интенсивность цианового излучения (480 – 520 нм) увеличивается на 27,3%, 34,4% и 10,8% соответственно за счет эффекта компенсации заряда. В люминофорах, легированных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , наблюдается повышенная термическая стабильность. Интенсивность излучения остается на уровне 73%, 87% и 84% при 423 К от исходной интенсивности при комнатной температуре.

3. С использованием подхода катионного замещения были синтезированы перовскитные люминофоры состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  ( $x = 0 - 0,12$  моль%) для разработки светодиодов полного спектра излучения. Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , замещают ионы  $\text{Ba}^{2+}$ , что приводит к эффекту сжатия кристаллической подрешетки и увеличивает уровень расщепления кристаллического поля ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , что напрямую сказывается на повышении интенсивности люминесценции и термическую стабильность перовскитных люминофоров  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ . Катионное замещение является значительным подходом к спектральной модуляции светоизлучающих характеристик за счет управления ионным окружением в кристаллической решетке.

4. Впервые подробно исследованы факторы, влияющие на структурные изменения, люминесцентные свойства и термостойкость перовскитного люминофора  $\text{BaScO}_2\text{F}$ , со-легированного ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ . Было установлено, что интенсивность двойного излучения ( $\lambda_{\text{макс}} = 479$  и 509 нм) может регулироваться путем изменения концентрации легирования ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ .



### Научная значимость работы

1. Результаты исследований расширяют представление о процессах, влияющих на светоизлучающие и светотехнические характеристики ионов  $\text{Bi}^{3+}$  при компенсации заряда катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$  в перовскитном люминофоре  $\text{BaScO}_2\text{F}$ .

2. Установленные закономерности позволяют обоснованно подбирать тип и количество легирующей примеси для повышения эффективности свечения, эксплуатационных характеристик оксифторидных перовскитных люминофоров.

3. Легирование ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , используя подход замещения катионов в люминофорах состава  $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ , позволяет повысить светоотдачу и термическую стабильность, получить высокие значения индекса цветопередачи выбранных люминофоров на основе матрицы.

4. Полученные результаты углубляют понимание механизмов влияния добавок  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  на структуру матрицы и центр люминесценции в перовскитных люминофорах, а также демонстрируют перспективность получения спектрально-перестраиваемых люминофоров путем изменения соотношения концентраций со-активаторов.

### Практическая значимость работы

1. Разработаны принципы и подходы по созданию оксифторидных перовскитных люминофоров состава  $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  для источников белого света с улучшенной цветопередачей (индекс цветопередачи более 96, цветовая температура 4434 К) с потенциалом применения для подсветки дисплеев с широкой цветовой гаммой.

2. Разработаны способы получения, стабильных люминофоров  $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  со-активированных ионами  $\text{Eu}^{2+}$  в оптимальных концентрациях, обеспечивающие возможность разработки эффективных светоизлучающих маркеров для защиты от подделок, путем изменения спектрального состава излучения при различных энергиях возбуждения.

**Методология и методы исследования** Перовскитные люминофоры были изготовлены методом твердофазного синтеза. Для анализа фазовых и структурных характеристик порошка люминофора и морфологии использовались методики рентгеноструктурного анализа и методов сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии. Оценка элементного состава люминофоров проводилась методом энергодисперсионной спектроскопии. Методы фотолюминесцентной спектрометрии применялись для исследования спектрально-кинетических характеристик, синтезированных перовскитных люминофоров. Эффективность преобразования излучения люминофоров измерялась с помощью интегрирующей сферы. Исследование электронной и геометрической структуры проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП), реализованного в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).



### **Положения, выносимые на защиту:**

1. В перовскитных люминофорах  $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}$ , легированных ионами  $\text{K}^+$  наблюдается повышение интенсивности излучения на 34,4% и улучшенная термическая стабильность, обусловленная влиянием компенсации заряда, позволяющая формировать источники белого света с повышенным индексом цветопередачи.

2. Увеличение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (с 0 до 0,06 моль%) в перовскитной матрице  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}$  приводит к увеличению интенсивности излучения в 2,5 раза, по сравнению с нелегированными люминофорами с длинноволновым смещением спектра излучения (красное смещение с 504 до 510 нм), обеспечивая термическую стабильность за счет «эффекта сжатия» элементарной ячейки и увеличения расщепления кристаллического поля  $\text{Bi}^{3+}$ .

3. Со-легирование ионами европия  $\text{Eu}^{2+}$  0,02 моль% оксифторидного перовскитного люминофора  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$  приводит к возможности перестраивания излучения в спектральном диапазоне 400 – 600 нм за счет возможного канала передачи энергии между ионами европия и висмута.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается систематическим характером исследования, воспроизводимостью полученных результатов, сравнением результатов исследований с теоретическими и экспериментальными данными представленными в отечественной и зарубежной литературе, использованием современных методов исследования и сертифицированного программного обеспечения.

**Апробация работы** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: 1st Edition of the International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices–Asia, (Chongqing China, 2020); The 2nd Chongqing Materials Conference, (Chongqing China, 2020); The 8th National Academic Conference on Luminescence Properties of Doped Nanomaterials, (Jilin China, 2021); Academic Frontier forum on Luminescent Materials 2022, (Shanghai, 2022); The 12th International Symposium on Phosphor Materials (Lanzhou China, 2022); XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, Томск, 2023) (отмечен дипломом за устный доклад).

**Публикации** Основные материалы исследований опубликованы в 4 статьях, индексируемых международных базах данных Scopus и Web of Science в журналах, входящих в первый и второй квартили.

**Личный вклад автора** Постановка цели и задач исследования были выполнены совместно с научным руководителем. Проведение большинства исследований (планирование экспериментов, подготовка порошковых смесей для синтеза перовскитных люминофоров, отработка режимов синтеза порошков люминофоров, исследование микроструктуры, люминесцентных, спектрально-кинетических, энергетических характеристик излучения) были выполнены лично автором.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав,



заклучения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 11 таблиц. Список литературы содержит 213 библиографических ссылок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены основные результаты, определяющие её научную новизну и практическую ценность.

**В первой главе** представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования, отражающий её актуальность, кратко излагается состояние исследований перовскитных люминофоров. Приведен анализ результатов исследований структурных и люминесцентных свойств перовскитных люминофоров и влияния микроокружения на светоизлучающие характеристики. Рассматриваются методы синтеза люминофоров со структурой перовскита.

**Во второй главе** приведено обоснование выбора материалов для синтеза люминофоров. Серии исследуемых люминофоров переменного состава  $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+ (\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+)$ ;  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+ (x = 0 - 0,12 \text{ моль}\%)$ ;  $\text{Ba}_{0,94-x-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: xEu}^{2+}; \text{yBi}^{3+}; \text{yK}^+$  люминофоров перовскита ( $x = 0 - 0,025 \text{ моль}\%$ ;  $y = 0 - 0,002 \text{ моль}\%$ ) получены твердофазным методом синтеза.

Приводится подробное описание использованных в работе методов исследования. Фазовый состав, кристаллическую структуру образцов анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Дандун, Китай) с  $\text{Cu K}\alpha$ -излучением ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и фотовозбуждения (ФВ) измеряли с использованием флуоресцентного спектрофлуориметра (F-7000, Hitachi, Япония) с Хе-лампой мощностью 150 Вт в качестве источника возбуждения люминесценции. Морфологию образцов оценивали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, HITACHI S-4800) с системой энергодисперсионного элементного анализа.

**В третьей главе** приведены основные результаты исследования по влиянию компенсации заряда катионами ( $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ) на структурные, люминесцентные свойства перовскитных люминофоров на основе  $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+ (\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+)$ .

Методом рентгенофазового анализа был установлен факт формирования кристаллической структуры, соответствующей структурному типу перовскита, для порошков состава  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+ (\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+)$  (рисунок 1 а). Обнаружено, что все дифракционные пики принадлежат стандартной карточке ICSD #150171 подтверждающей наличие фазы  $\text{BaSc}_2\text{OF}$ .



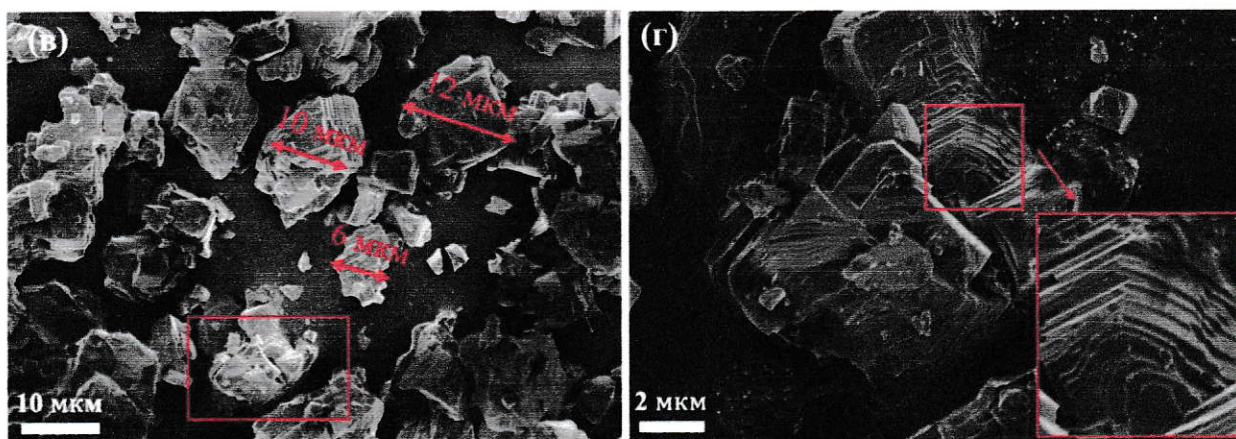
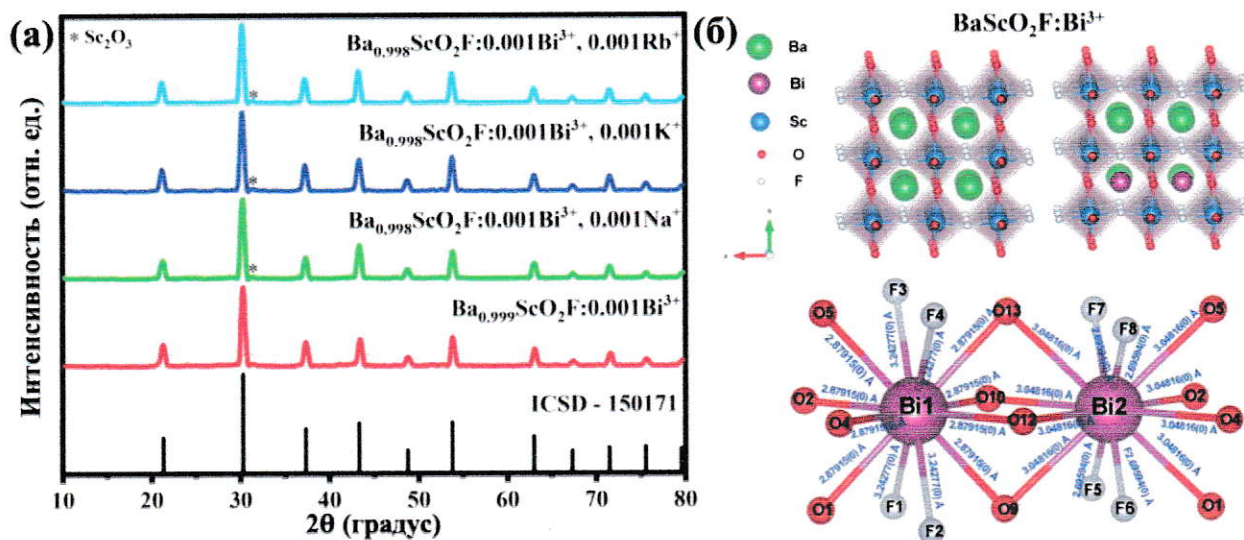


Рисунок 1 – (а) Дифрактограммы перовскитных люминофоров состава  $Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001R^+$  ( $R = Na, K, Rb$ ); (б) Кристаллическая структура  $BaScO_2F:Bi^{3+}$ ; СЭМ-изображение порошка  $Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001K^+$  при различном увеличении (в), (г).

По данным рентгеновской дифракции рассчитаны кристаллографические параметры серии люминофоров  $Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001R^+$  ( $R = Na, K, Rb$ ) (Таблица 1).

Таблица 1. Уточненные результаты и структурные параметры основы  $BaScO_2F$  в  $Ba_{0,999}ScO_2F:0,001Bi^{3+}$  и  $Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001R^+$  ( $R = Na, K, Rb$ ).

Уточненная формула	$BaScO_2F$	$Ba_{0,999}ScO_2F:0,001Bi^{3+}$	$Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001Na^+$	$Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001K^+$	$Ba_{0,998}ScO_2F:0,001Bi^{3+}; 0,001Rb^+$
Кристаллическая структура	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая	кубическая
кристаллографическая группа	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$
Параметр ячейки $a = b = c$ (Å)	4,16560	4,16364	4,16265	4,16454	4,16568
Объем (Å <sup>3</sup> )	72,2825	72,1807	72,1288	72,2274	72,2868
Длина связи (Ba–O/F)	2,94552	2,94414	2,94344	2,94478	2,94558
$U_{iso}(Ba)$ (Å <sup>2</sup> )	–	–	0,01872	0,01288	0,01425
$R_p$	6,83%	6,47%	6,64%	6,78%	6,52%
$R_{wp}$	9,58%	9,24%	9,41%	9,54%	9,46%



На основании расчетов установлено, что пары ионов  $\text{Bi}^{3+} - \text{R}^+$  потенциально располагаются в позициях  $\text{Ba}^{2+}$  решетки матрицы. Объем ячейки и длина связи  $\text{Ba} - \text{O/F}$ , уменьшается с легированием ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (Таблица 1). Ионы  $\text{Bi}^{3+}$  занимают позиции  $\text{Ba}^{2+}$ , поскольку ионный радиус  $\text{Ba}^{2+}$  больше, чем иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Легирование катионами  $\text{R}^+$  перовскита  $\text{BaScO}_2\text{F}$  необходимо для компенсации разницы зарядов между ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Катионы  $\text{R}^+$  заменяют  $\text{Ba}^{2+}$  за счет близких значений ионных радиусов ( $r_{\text{Ba}} = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Na}} = 1,39 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{K}} = 1,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Rb}} = 1,72 \text{ \AA}$ , координационное число = 12). Следовательно, позицию А в кристаллической решетке  $\text{BaScO}_2\text{F}$  занимают ионы  $\text{Ba}^{2+}/\text{Bi}^{3+}/\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Rb}^+$ .

Кристаллическая структура состоит из соединенных октаэдров  $[\text{Sc}(\text{O/F})_6]$  с полиэдрами  $[\text{Ba}(\text{O/F})_{12}]$ , которые располагаются в октаэдрической полости, как показано на рисунке 1 б. Анион состоит из неупорядоченного кислорода и фтора примерно в соотношении 67%:33%. Было установлено, что при катионном замещении  $\text{Bi}^{3+}$  более крупным  $\text{Ba}^{2+}$ , формируется два центра  $\text{Bi}(1)$  и  $\text{Bi}(2)$  (рисунок 1 б).

В ходе работы было обнаружено, что морфология люминофора  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  образуется в виде слоистых пластин (рисунок 1 в – г). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было подтверждено однородное распределение элементов  $\text{Ba}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Bi}$  и  $\text{K}$  внутри частицы  $\text{BaScO}_2\text{F}$ , что свидетельствует об успешном включении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{K}^+$  в состав люминофора.

В спектрах фотовозбуждения образцов  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$  ( $\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ) наблюдаются четыре полосы с максимумами около 271, 294, 360 и 415 нм (рисунок 2 а). Возбуждаемая в спектральном диапазоне 271 и 294 нм люминесценция приписываются спин–разрешенным переходам  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$   $\text{Bi}(1)^{3+}$  и  $\text{Bi}(2)^{3+}$  в ионе висмута. Две высокоинтенсивные полосы возбуждения на 360 нм и 415 нм, приписываются спин–разрешенным переходам  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$   $\text{Bi}(1)^{3+}$  и  $\text{Bi}(2)^{3+}$  в ионе висмута [1]. Регистрируемые полосы возбуждения с пиками на 360 и 415 нм хорошо соответствуют коммерческим чипам светодиодов ближнего УФ излучения с  $\lambda_{\text{изл.}} = 365 \text{ нм}$ , которые можно использовать в качестве стандартного источника возбуждения.

Для исследования влияния компенсации заряда на люминесцентные свойства были измерены спектры ФЛ люминофоров  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001 \text{K}^+$ , как показано на рисунке 2 б. В спектре ФЛ наблюдается яркое голубое излучение в области от 430 до 750 нм при возбуждении 360 нм, связанное с разрешенным энергетическим переходом  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  в ионе  $\text{Bi}^{3+}$ . Данный излучающий подход позволяет дополнить спектр белого свечения наличием бирюзовой (480 – 520 нм) составляющей. Измеренная полоса излучения  $\text{Bi}^{3+}$  (рисунок 2 б) может быть разложена на две Гауссовы составляющие с максимумами излучения на 504 нм (2,46 эВ) и 534 нм (2,32 эВ). Очевидное перекрытие между двумя пиками излучения указывает на то, что координационное окружение  $\text{Bi}^{3+}$  почти одинаково, но вероятно может происходить из разных люминесцентных центров.



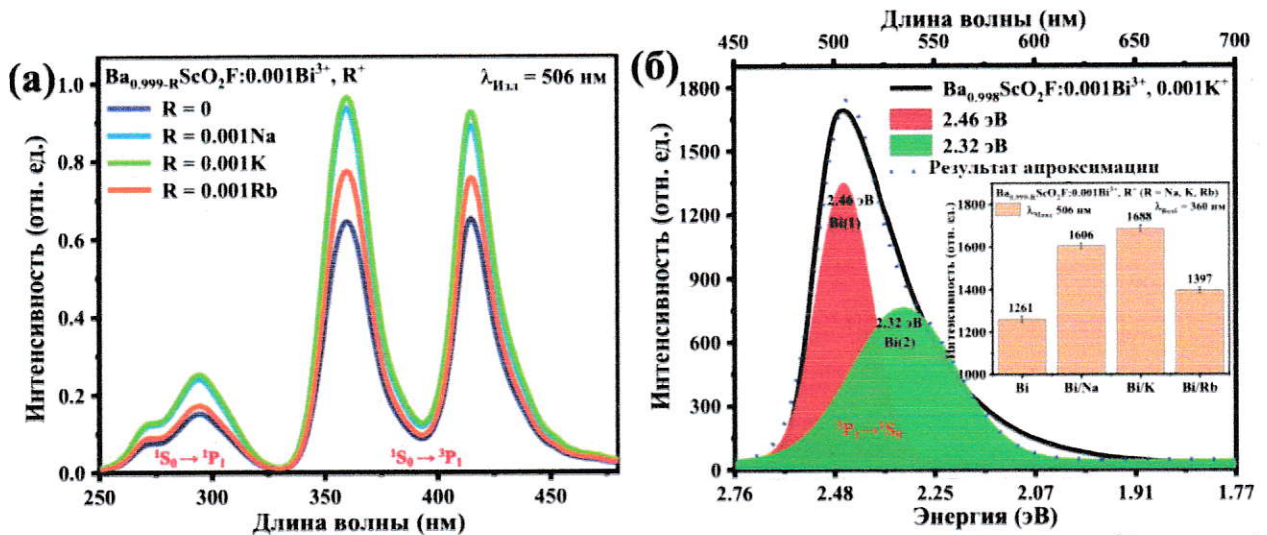


Рисунок 2 – (а) Спектры возбуждения (а) и ФЛ образцов  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$  ( $\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ) (б) Разложенный на Гауссианы спектр ФЛ  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}:0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  при 298 К. На вставке показана зависимость интенсивности люминесценции от состава активаторов.

Установлено, что введение катиона  $\text{K}^+$  наиболее эффективно сказывается на интенсивность свечения с максимумом на 506 нм, повышая ее в 1,3 раза по сравнению с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Rb}^+$ . Возможной причиной повышения интенсивности свечения в люминофорах, легированного совместно с  $\text{K}^+$ , можно объяснить различными значениями ионных радиусов между ионами  $\text{K}^+$  (1,8%) и  $\text{Ba}^{2+}$  разница меньше, чем для  $\text{Na}^+$  (13,6%) и  $\text{Rb}^+$  (6,8%). Добавление ионов  $\text{K}^+$  в состав перовскитных люминофоров вызывает меньшее искажение кристаллической решетки по сравнению с  $\text{Na}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , в результате чего интенсивность свечения люминофора с катионами  $\text{K}^+$  имеет наибольшее значение.

Центр люминесценции  $[\text{BiO}_{12}]$  образуется за счет  $\text{Bi}^{3+}$ , замещающего  $\text{Ba}^{2+}$ , что нарушает электронейтральность соединения ( $\text{Ba}^{2+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Ba}^{2+}$ ). Замещение приводит к образованию избыточных вакансий  $\text{O}^{2-}$  для образования фотонных ловушек и ингибированию люминесценции  $\text{Bi}^{3+}$ . Однако при введении щелочных металлов  $\text{R}^+$  (таких как  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Rb}^+$ ) несбалансированная электрическая нейтральность ( $\text{Ba}^{2+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Bi}^{3+}$ ) превращается в баланс ( $\text{R}^+ - \text{Sc}^{3+} - \text{Bi}^{3+} = \text{Ba}^{2+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Ba}^{2+}$ ) и удаляет вакансии  $\text{O}^{2-}$ , что приводит к повышению интенсивности свечения  $\text{Bi}^{3+}$ .

Природа двух кристаллографических позиций, возможно, связана с локальным искажением структуры, вызванным заменой  $\text{Bi}^{3+}$ . Из-за замещения иона  $\text{Ba}^{2+}$  большего радиуса на меньший  $\text{Bi}^{3+}$ , что может привести к октаэдрическому наклону в кристаллической решетке. Октаэдрический наклон можно рассматривать как наклон соединенного углами  $[\text{B}(\text{X}/\text{Y})_6]$  октаэдра, который является наиболее распространенной деформацией перовскита. Следовательно, потеря локальной симметрии от  $\text{Pm-3m}$  до  $\text{P21/m}$  приводит к двум кристаллографически независимым катионам  $\text{Bi}(1)$  и  $\text{Bi}(2)$  соответственно. Теоретический анализ происхождения двух пиков излучения, связанный с искажением локальной структуры, обусловленный заменой  $\text{Bi}^{3+}$ ,



проводился с помощью моделирования в рамках теории функционала плотности (DFT). Анализ локальной структуры, оптимизированной теорией функционала плотности вокруг Bi(1) и Bi(2), показывает небольшие различия; Bi(1) имеет многогранный объем 64,5062 Å<sup>3</sup>. Однако Bi(2) имеет меньший полиэдрический объем 60,1494 Å<sup>3</sup>, чем Bi(1). Тонких различий в геометрии и длинах связей для координационного окружения Bi<sup>3+</sup> достаточно, чтобы вызвать изменения в расщеплении кристаллического поля орбиталей Bi <sup>3</sup>P<sub>1</sub>, стоксов сдвиг и сдвиг центра. Важно проанализировать эти эффекты, таким образом, пики излучения обусловлены небольшими изменениями расщепления кристаллического поля, которые можно рассчитать с помощью уравнения (1) [2].

$$D_q = \frac{Ze^2r^4}{6R^5} \quad (1)$$

где,  $D_q$  – энергия расщепления,  $Z$  – заряд аниона,  $e$  – заряд электрона,  $r^4$  – среднее значение радиальной координаты  $d$  – электрона,  $R$  – длина связи.

Согласно уравнению (1), расщепление кристаллического поля  $D_q$  в основном зависит от длины связи  $R$ . Малая длина связи приводит к большему расщеплению кристаллического поля, что соответствует длинноволновой полосе возбуждения. Результаты расчетов (таблица 2) показывают, что длина связи между двумя полиэдрами Bi(1) и Bi(2) в этой структуре различна. Кроме того, полиэдры Bi(1) и Bi(2) имеют разную среднюю длину связи 3,0004 Å и 2,9307 Å соответственно. Ясно, что Bi(2) имеет более сильную напряженность кристаллического поля и большее расщепление кристаллического поля по сравнению с многогранником Bi(1). Таким образом, Bi(2) имеет более интенсивный пик излучения, чем Bi(1), что доказывает, что пики излучения при 504 и 534 нм принадлежат Bi(1) и Bi(2) соответственно.

Таблица 2. Длины связей для атомов Bi в суперячейке 4×4×4

Bi (1)		Bi (2)	
	Длина связи		Длина связи
1	d (Bi1 – F1) = 3,24277(0) Å	1	d (Bi2 – O9) = 3,04816(0) Å
2	d (Bi1 – F2) = 3,24277(0) Å	2	d (Bi2 – O10) = 3,04816(0) Å
3	d (Bi1 – O1) = 2,87915(0) Å	3	d (Bi2 – O12) = 3,04816(0) Å
4	d (Bi1 – O2) = 2,87915(0) Å	4	d (Bi2 – O13) = 3,04816(0) Å
5	d (Bi1 – O4) = 2,87915(0) Å	5	d (Bi2 – F5) = 2,69594(0) Å
6	d (Bi1 – O5) = 2,87915(0) Å	6	d (Bi2 – F6) = 2,69594(0) Å
7	d (Bi1 – F3) = 3,24277(0) Å	7	d (Bi2 – F7) = 2,69594(0) Å
8	d (Bi1 – F4) = 3,24277(0) Å	8	d (Bi2 – F8) = 2,69594(0) Å
9	d (Bi1 – O9) = 2,87915(0) Å	9	d (Bi2 – O1) = 3,04816(0) Å
10	d (Bi1 – O10) = 2,87915(0) Å	10	d (Bi2 – O2) = 3,04816(0) Å
11	d (Bi1 – O12) = 2,87915(0) Å	11	d (Bi2 – O4) = 3,04816(0) Å
12	d (Bi1 – O13) = 2,87915(0) Å	12	d (Bi2 – O5) = 3,04816(0) Å
Средний d	3,0004 Å	Средний d	2,9307 Å
Объем (Å <sup>3</sup> )	64,5062 Å <sup>3</sup>	Объем (Å <sup>3</sup> )	60,1494 Å <sup>3</sup>

Схематическая диаграмма уровней энергии для ионов Bi<sup>3+</sup> в матрицах BaScO<sub>2</sub>F представлена на рисунке 3 а. Два энергетических уровня <sup>3</sup>P<sub>1</sub> и <sup>1</sup>P<sub>1</sub> смешиваются за счет спин-орбитальной связи. Следовательно, только переходы <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>3</sup>P<sub>1</sub> (360 и 415 нм) и <sup>1</sup>S<sub>0</sub>→<sup>1</sup>P<sub>1</sub> (271 и 294 нм) имеют приемлемую силу поглощения. Люминесценция Bi<sup>3+</sup> в матрице BaScO<sub>2</sub>F состоит из



запрещенных  ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$  и разрешенных  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$  (506 нм) оптических переходов. Что еще более важно, влияние расщепления кристаллического поля обычно учитывается для люминесценции  $\text{Bi}^{3+}$ . Таким образом, два пика излучения от  $\text{Bi}$  (1) и  $\text{Bi}$  (2) формируются из-за того, что замена меньшего иона  $\text{Bi}^{3+}$  вызывает локальное искажение структуры, вызванное октаэдрическим наклоном границы зоны.

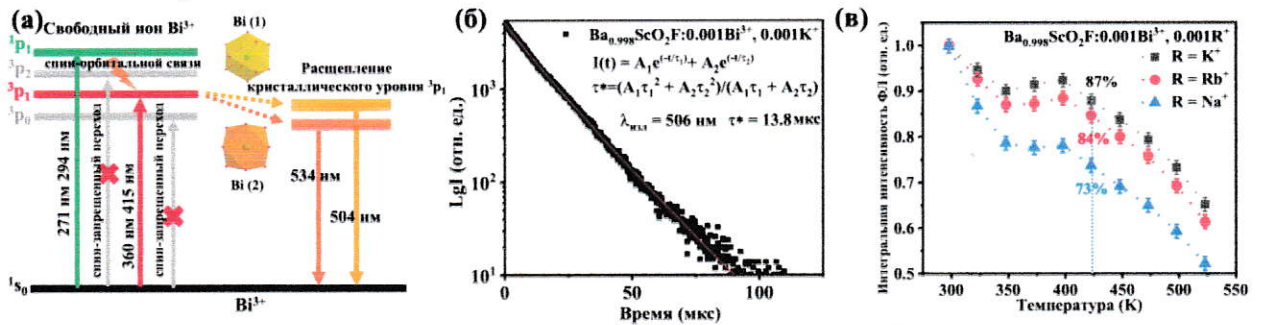


Рисунок 3 – (а) Диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (б) Кинетика затухания люминесценции  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  (в) Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения люминофоров  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$  ( $\text{R}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ) в интервале температур 298 – 523 К.

В подтверждение существования двух центров свечения ионов  $\text{Bi}^{3+}$  является наличие двух экспоненциальных компонент в кинетике затухания люминесценции, что характерно для свечения ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , происходящей из кристаллографически независимых позиций замещения.

Кинетика затухания люминесценции описывается суммой двух экспоненциальных функций: [3]

$$I(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2)$$

где,  $t$  – время,  $I(t)$  – интенсивность люминесценции,  $A_1$  и  $A_2$  – величины амплитуды свечения,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена затухания соответствующих экспоненциальных составляющих. Значение среднего времени жизни  $\tau^*$  может быть выражено как:

$$\tau^* = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (3)$$

Для полосы излучения на 506 нм время жизни оценивается как 13,8 мкс.

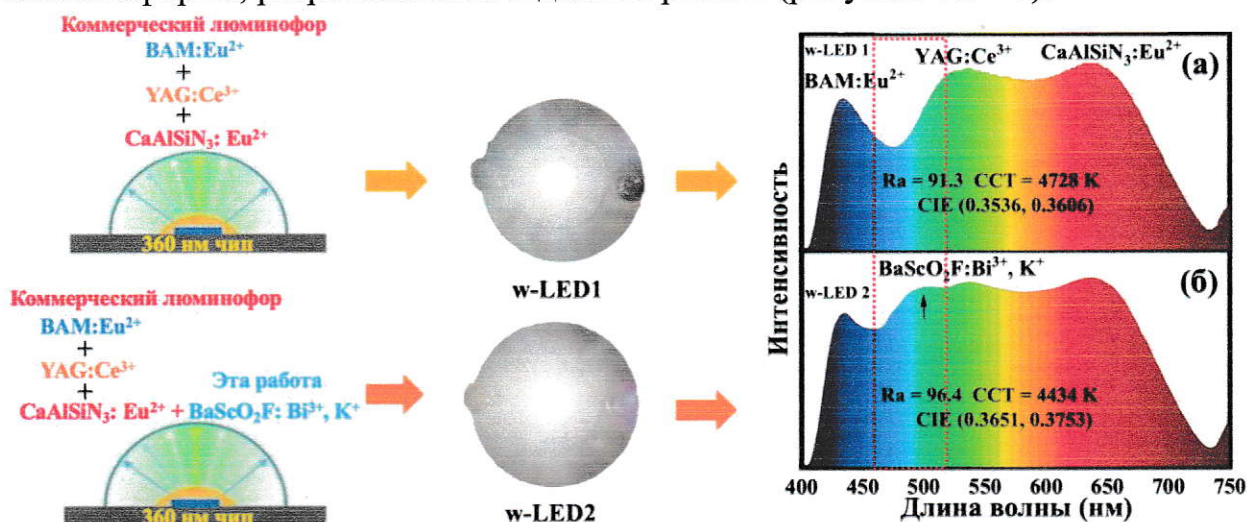
Нормированная интегральная интенсивность излучения люминофоров  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) при различных температурах представлена на рисунке 3 в. Установлено, что интенсивность люминесценции для всех образцов имеет тенденцию к снижению, увеличению и затем к уменьшению при повышении температуры. В общем, появление термического тушения в основном связано с повышением вероятности безызлучательного перехода.

При компенсации заряда введение ионов щелочных металлов с близким ионным радиусом вызывает небольшое искажение решетки, обеспечивая стабильность кристаллической решетки. При 423К интегральная интенсивность излучения замещенных ионов щелочных металлов ( $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$ ) снижается до 73%, 87% и 84% от таковой при 298К соответственно.



Полученные результаты свидетельствуют о том, что люминофоры  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$  ( $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) обладают высокими значениями термической стабильности люминесценции.

Для изучения потенциального применения синтезированных люминофоров были изготовлены два разных белых светодиода (w-LED), состоящие из комбинации УФ-чипов ( $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$ ) с нанесенными на поверхность чипа композициями различными коммерчески доступными люминофорами ( $\text{BAM}: \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ ) и с перовскитным люминофором, разработанным в данной работе (рисунок 4 а – б).



(в)	Светодиод	Индекс цветопередачи $R_a$	Литература
	Синий чип + $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$	76	J. Lumin. 2019, 207, 98–104.
	Синий чип + $\text{Lu}_3\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	80	J. Mater. Chem. C. 2020, 8, 14507.
	$\text{BAM}: \text{Eu}^{2+} + \text{YAG}: \text{Ce}^{3+} + \text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$	91	Inorg. Chem. 2021, 60, 15519–15528.
	$\text{CGHA}: \text{Ce}^{3+} + \text{BAM}: \text{Eu}^{2+} + \text{BSS}: \text{Eu}^{2+} + \text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$	92	Mater. Today. Energy. 2020, 17, 100447.
	$\text{BaScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+ + \text{BAM}: \text{Eu}^{2+} + \text{YAG}: \text{Ce}^{3+} + \text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$	96	Эта работа

Рисунок 4 – Спектры электролюминесценции w-LED 1 (чип 360 нм +  $\text{BAM}: \text{Eu}^{2+} + \text{YAG}: \text{Ce}^{3+} + \text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ ) и (б) w-LED 2 (чип 360 нм +  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+ + \text{BAM}: \text{Eu}^{2+} + \text{YAG}: \text{Ce}^{3+} + \text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ ); (в) Значения индекса цветопередачи  $R_a$  различных составов люминофоров, опубликованных в литературе.

Конструкция w-LED с чипом в сочетании со смесью разработанного в настоящей работе перовскитных люминофоров  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  в сочетании с коммерческими образцами  $\text{BAM}: \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{YAG}: \text{Ce}^{3+}$  и  $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$  демонстрирует высокие светотехнические характеристики, в том числе высокие индекс цветопередачи  $R_a = 96,4$  при светоотдаче  $41,2 \text{ лм Вт}^{-1}$ , координаты CIE (0,36; 0,37) и соответствующим значением цветовой температуры CCT = 4434 К при прямом токе смещения 350 мА. Полученный результат превосходит показатель w-LED 1 без добавления перовскитного люминофора  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ .

**В четвертой главе** приведены результаты исследования посвященные реализации модификации микроокружения полученных на предыдущем этапе люминофоров путем катионного замещения ионами  $\text{Ca}^{2+}$  в люминофорах состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  и оценке замещения на светотехнические характеристики.



Дифракционные пики хорошо согласуются с  $\text{BaScO}_2\text{F}$  (стандартная карта ICSD #150171), что свидетельствует об образовании чистой фазы (рисунок 5 а). Следовательно, структура основной фазы не изменяется при совместном легировании  $\text{Vi}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , в результате чего успешно получают ожидаемые люминофоры. С увеличением концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  все дифракционные пики смещаются в сторону больших углов из-за меньшего ионного радиуса  $\text{Ca}^{2+}$  (1,34 Å), замещающего  $\text{Ba}^{3+}$  (1,61 Å). Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  замещаются ионами  $\text{Ca}^{2+}$  меньшего радиуса, что приводит к сжатию элементарной ячейки и уменьшению расстояния между ионами. Рассчитанные кристаллографические параметры методом Ритвельда для люминофоров  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}$ :  $\text{Vi}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$  ( $x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$  моль%) представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Структурные параметры  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}$ :  $\text{Vi}^{3+}$ ;  $\text{K}^+$  ( $x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$  моль%).

Уточненная формула	$x = 0$	$x = 0,03$	$x = 0,06$	$x = 0,09$	$x = 0,12$
Параметр ячейки $a = b = c$ (Å)	4,1678(8)	4,1675(4)	4,1671(6)	4,1664(1)	4,1655(7)
Объем (Å <sup>3</sup> )	72,441(6)	72,421(4)	72,401(3)	72,386(5)	72,364(7)
Длина связи (Ba/Ca/Vi/K–O/F)	2,9490(4)	2,9481(3)	2,9469(3)	2,9457(2)	2,9440(5)
$U_{\text{iso}}$ (Ba) (Å <sup>2</sup> )	0,0130(7)	–	0,0104(2)	–	–
$R_p$	6,37%	6,48%	6,54%	6,62%	6,73%
$R_{\text{wp}}$	9,22%	9,31%	9,47%	9,52%	9,61%

Параметры ячейки и объем ячейки линейно уменьшается с увеличением концентрации легирования  $\text{Ca}^{2+}$ . Более того, длины связей  $d(\text{Ba/Ca/Vi/K} - \text{O/F})$  уменьшаются с 2,9490(4) Å до 2,9440(5) Å с увеличением  $x$ , как показано в таблице 3. Показано, что легирование ионами  $\text{Ca}^{2+}$  перовскитных люминофоров оказывает очевидное влияние на полиэдр  $(\text{Ba/Ca/Vi/K})\text{O}_{12}$ , который демонстрирует сжатие элементарной ячейки с увеличением концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , что приводит к более коротким длинам связей  $d(\text{Ba/Ca/Vi/K} - \text{O})$ . Следовательно, изменение длины связи  $(\text{Vi} - \text{O})$  вызывает искажение полиэдра  $[\text{ViO}_{12}]$  и изменяет локальную напряженность кристаллического поля  $\text{Vi}^{3+}$ . Небольшое смещение полиэдров может быть в форме асимметричного сжатия, скручивания и изгиба, что приводит к разной степени искажения полиэдров. Искажение полиэдра  $\text{ViO}_{12}$  связано с асимметричным сжатием связей  $(\text{Vi} - \text{O})$ . Следовательно, индекс полиэдрического искажения ( $D$ ) можно рассчитать по следующему уравнению:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - d_{av}|}{d_{av}} \quad (4)$$

где,  $d_i$  представляет собой расстояние от центрального атома до  $i$ -го координационного атома, а  $d_{av}$  представляет собой среднюю длину всех связей. Результаты показывают, что индекс полиэдрического искажения ( $D$ ) линейно увеличивается с 0,0009 до 0,0049 с увеличением концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ . Увеличение полиэдрического искажения  $\text{ViO}_{12}$  может увеличить расщепление кристаллического поля  $\text{Vi}^{3+}$ , что приводит к меньшему смещению энергетического уровня  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ .



На рисунке 5 а представлена кристаллическая структура  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$ :  $0,001\text{Bi}^{3+}$ ;  $0,001\text{K}^+$ , из которой видно, что элементарная ячейка состоит из угловых соединений  $[\text{Sc}(\text{O}/\text{F})_6]$  с катионом  $\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Bi}/\text{K}$  находящиеся в октаэдрической полости с кубооктаэдрической координацией  $[\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Bi}/\text{K}(\text{O}/\text{F})_{12}]$ . Анионная подрешетка состоит из неупорядоченных атомов кислорода и фтора в соотношении примерно 67%:33%.

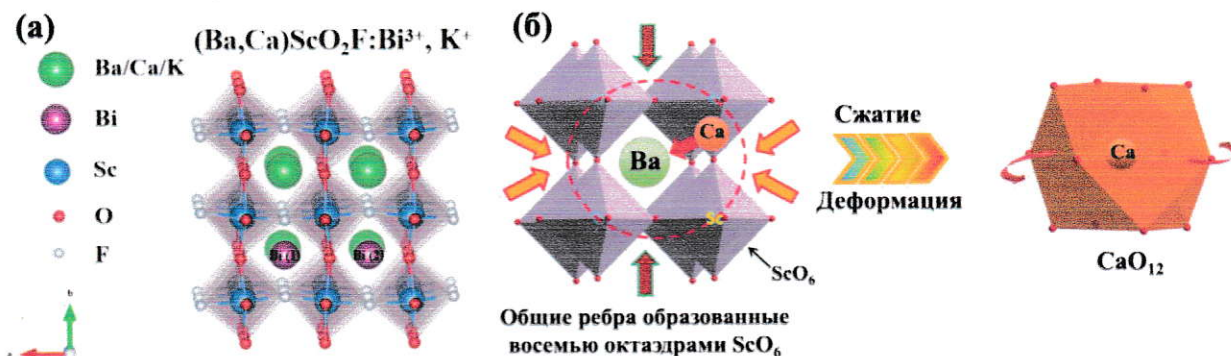


Рисунок 5 – (а) Кристаллическая структура люминофоров  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:$   $0,001\text{Bi}^{3+}$ ;  $0,001\text{K}^+$  ( $x = 0 - 0,12$  моль%); (б) Влияние легирования ионами  $\text{Ca}^{2+}$  на локальное координационное окружение вокруг  $(\text{Ba}/\text{Ca})\text{O}_{12}$  в  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:$   $0,001\text{Bi}^{3+}$ ;  $0,001\text{K}^+$ .

Для доказательства взаимосвязи замещения  $\text{Ca}^{2+}$  в матрице, допустимая процентная разница в ионном радиусе между легированными и замещенными ионами не должна превышать 25% на основе химического состава дефектов. Соотношение замещения можно рассчитать по следующему уравнению:

$$D_r = 100 \cdot \frac{[R_m(\text{CN}) - R_d(\text{CN})]}{R_m(\text{CN})} \quad (5)$$

где,  $D_r$  представляет собой разность радиусов в процентах,  $R_m$  и  $R_d$  представляют собой радиусы катиона-хозяина и легированного иона соответственно, а  $\text{CN}$  представляет собой координационное число. Известно, что ионный радиус легирующей примеси  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34 \text{ \AA}$ , координационное число (КЧ) = 12) близок по величине к  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$ , КЧ = 12), а значения процентного несоответствия радиуса между  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 16,6%, что меньше предельного значения. Следовательно, ионы  $\text{Ca}^{2+}$  могут быть введены в матрицу  $\text{BaScO}_2\text{F}$  для замены позиций  $\text{Ba}^{2+}$ , как показано на рисунке 5 б.

Для исследования влияния  $\text{Ca}^{2+}$ , замещающего  $\text{Ba}^{2+}$ , на люминесцентные свойства в матрице, были измерены спектры возбуждения и ФЛ люминофоров  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:$   $\text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$  ( $x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$  моль%), как показано на рисунке 6 а – б. Спектры возбуждения ФЛ указывают на наличие двух явных полос поглощения с максимумами при 360 и 415 нм, наблюдаемых при сканировании на 510 нм. Полосы с максимумами при 360 и 415 нм связаны с переходами  $\text{Bi}(1)^{3+}$  и  $\text{Bi}(2)^{3+}$  из основного состояния  $^1\text{S}_0$  в возбужденные состояния  $^3\text{P}_1$  соответственно. В спектрах излучения наблюдается яркое голубое свечение от 430 до 750 нм, так как образец возбуждается при 415 нм, что связывают с переходом  $\text{Bi}^{3+}$  от  $^3\text{P}_1$  к  $^1\text{S}_0$ .



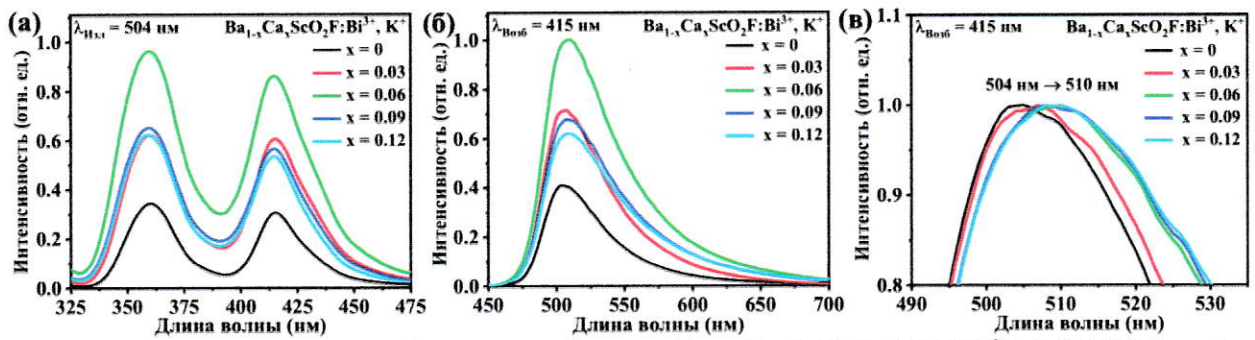


Рисунок 6 – (а) Спектры возбуждения образцов  $Ba_{1-x}Ca_xScO_2F: 0,001Bi^{3+}; 0,001K^+$  ( $x = 0 - 0,12$  моль%); (б – в) Спектры ФЛ  $Ba_{1-x}Ca_xScO_2F: 0,001Bi^{3+}; 0,001K^+$  ( $x = 0 - 0,12$  моль%) при возбуждении 415 нм.

С увеличением содержания ионов  $Ca^{2+}$  интенсивность полосы ФЛ при 510 нм сначала растет, а затем наблюдается спад. Максимальная интенсивность излучения увеличивается в 2,5 раза при  $x = 0,06$  моль% по сравнению с составом люминофора при  $x = 0$  моль%. Возможно, это обусловлено за счет малого размера ионов  $Ca^{2+}$ , которые замещают ионы  $Ba^{2+}$  с большим радиусом. Эффективность люминесценции люминофоров  $Ba_{1-x}Ca_xScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  повышается за счет эффекта усадки решетки, уменьшающего процесс безызлучательной релаксации, и повышается жесткость каркасов структур  $BaScO_2F$ . Однако при замене большого количества  $Ba^{2+}$  на  $Ca^{2+}$  интенсивность фотолюминесценции снижается из-за образования дефектных энергетических уровней. Измеренная внутренняя квантовая эффективность  $Ba_{1-x}Ca_xScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  ( $x = 0; 0,06$  моль%) составляет 54,3 % ( $x = 0$  моль%) и 77,4% ( $x = 0,06$  моль%) соответственно при возбуждении длиной волны 415 нм при комнатной температуре.

С увеличением замещения  $Ba^{2+}$  ионами  $Ca^{2+}$  полосы излучения демонстрируют явное красное смещение от 504 до 510 нм, как показано на рисунке 6 в. Красное смещение связано с уменьшением объема ячейки (или параметров решетки) и усадкой кристаллической решетки, что обычно вызывает сильное расщепление кристаллического поля. Как известно, незначительное изменение длины связи для координационного окружения  $Bi^{3+}$  с увеличением содержания  $Ca^{2+}$  может привести к изменению расщепления орбиталей  $Bi^3P_1$ , стоксову сдвигу и сдвигу центроида. Поэтому важно обсудить изменение кристаллического поля, которое можно проанализировать с помощью уравнения 3

Уравнение 3 показывает, что расщепление кристаллического поля  $D_q$  в основном зависит от длины связи  $R$ . Когда ионы  $Ba^{2+}$  заменяются ионами  $Ca^{2+}$ , средняя длина связи  $R$  уменьшается, что приводит к большему расщеплению кристаллического поля. Следовательно, красное смещение полосы излучения связано с усилением кристаллического расщепления Р – орбиталей ионов  $Bi^{3+}$ . Кроме того, симметрия снижается при введении легирующих ионов, что влияет на преимущественную ориентацию  $Bi^{3+} P$  орбиталей, за счет чего наблюдается смещение полосы излучения  $Bi^{3+}$  в более длинноволновую область спектра.



Время затухания люминесценции люминофора зависит от излучения активатора и безызлучательных переходов. На рисунке 7 а представлены кривые затухания свечения образцов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$  ( $x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$  моль%), измеренные на 510 нм при комнатной температуре. Кривые затухания можно аппроксимировать суммой двух экспоненциальных функций.

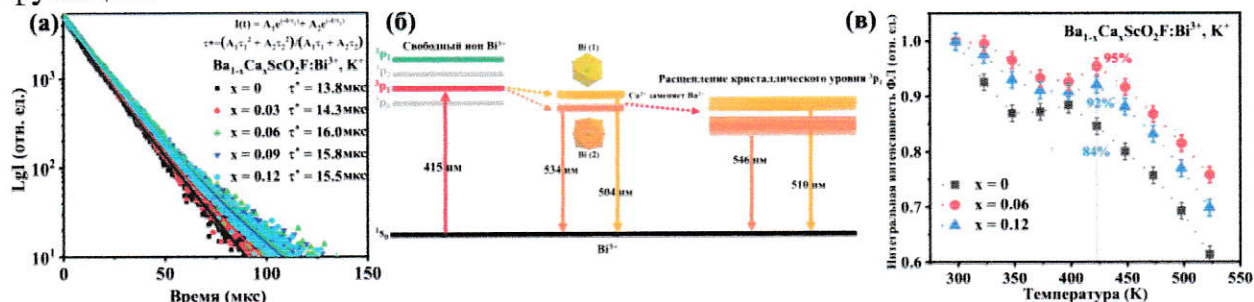


Рисунок 7 – (а) кинетика затухания люминесценции  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ , ( $\lambda_{\text{макс}} = 510$  нм). (б) диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в структуре  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$ . (в) Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения люминофоров  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  ( $x = 0; 0,06; 0,12$  моль%) в интервале температур 298 – 523 К.

Результаты показывают, что среднее время жизни  $\tau^*$  сначала увеличивается с 13,8 мкс до 16,0 мкс из-за увеличения радиационного перехода  $\text{Bi}^{3+}$  с увеличением замещения  $\text{Ca}^{2+}$ , а затем снижается с 16,0 мкс до 15,5 мкс за счет увеличения безызлучательного перехода на более высокое замещение  $\text{Ca}^{2+}$ .

Схематическая диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в кристаллической структуре  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$  показана на рисунке 7 б. Хорошо известно, что основным состоянием  $\text{Bi}^{3+}$ , происходящим из электронной конфигурации  $6s^2$ , является состояние  $^1\text{S}_0$ . Возбужденные состояния  $\text{Bi}^{3+}$  с конфигурацией  $6s6p$  представляют собой состояния  $^3\text{P}_0$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_2$  и  $^1\text{P}_1$  соответственно. Переходы от  $^1\text{S}_0$  к  $^3\text{P}_0$  и  $^3\text{P}_2$  полностью запрещены по спину. Два энергетических уровня  $^3\text{P}_1$  и  $^1\text{P}_1$  смешиваются за счет спин-орбитальной связи. Поэтому только переходы  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  и  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$  имеют приемлемую силу поглощения. Люминесценция  $\text{Bi}^{3+}$  сильно зависит от кристаллографического окружения в матрице решетки [1]. Следовательно, два пика излучения от  $\text{Bi}^{(1)}$  и  $\text{Bi}^{(2)}$  демонстрируют красное смещение, потому что замещение меньшего  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает усиление расщепления кристалла.

На рисунке 7 в приведены нормированные интегральные интенсивности излучения люминофоров  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$  ( $x = 0; 0,06; 0,12$  моль%) от 298 К до 523 К при возбуждении на длине волны 415 нм. Обнаружено, что термическая стабильность перовскитного люминофора увеличивается с легированием ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , в результате чего введение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  делает структуру более стабильной и увеличивает структурные искажения по сравнению с таковой без легирования  $\text{Ca}^{2+}$ . Повышение термической стабильности может быть связано с улучшенной структурной стабильностью и усиленным образованием уровней дефектов в матрице. Люминофоры  $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$  демонстрируют низкое термическое тушение при 423 К.



В частности, при  $x = 0,06$  моль% при 423 К интенсивность остается на уровне 95,6% от интенсивности при 298 К.

Для дальнейшей оценки потенциала применения люминофоров  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  для дисплейной подсветки, был собран белый-светодиод, состоящий из 415 нм коммерческого чипа, коммерческого красного люминофора  $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$  и синтезированного в данной работе люминофора  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+$ .

В этом выражении  $(x, y)$  представляет координаты CIE  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  зеленого люминофора,  $(x_i; y_i)$  представляет координаты цветности источника белого света равные энергиям со значениями  $(0,3333; 0,3333)$ , а  $(x_d; y_d)$  – координаты CIE соответствующей доминирующей длины волны источника света. Расчетная чистота цвета люминофора  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  составляет около 68,4%, что обуславливает хорошие перспективы применения в области дисплеев с задней подсветкой. Кроме того, цветовой охват изготовленного белого светодиода может достигать 110,3% от значения международного комитета по телевизионным стандартам (NTSC).

В таблице 4 перечислены некоторые заявленные w-LED для светодиодной подсветки. На основании этих фотоэлектрических параметров сделан вывод, что люминофор  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+$  является эффективным зеленым компенсатором. Светодиод с такой широкой цветовой гаммой и отличным качеством цветопередачи демонстрирует потенциал для применения в дисплеях.

Таблица 4. Основные светотехнические параметры некоторых известных белых-светодиодов.

Зеленый излучающий люминофор	Красный излучающий люминофор	ССТ (К)	Цветовая гамма (%NTSC)	Ссылки
YAG: $Ce^{3+}$	CASN: $Eu^{2+}$	10260	80	[Wang, L. 2018]
$Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$	CASN: $Eu^{2+}$	8000	74,7	[Oh, J. H. 2015]
$\beta$ -Sialon: $Eu^{2+}$	CASN: $Eu^{2+}$	8620	82.1	[Tang, Z. B. 2022]
$SrGa_2S_4: Eu^{2+}$	CASN: $Eu^{2+}$	12723	83,8	[Oh, J. H. 2015]
$Rb_3Na(Li_3SiO_4)_4: Eu^{2+}$	$K_2SiF_6: Mn^{4+}$	8743	103,5	[Liao, M. 2021]
$RbLi(Li_3SiO_4)_2: Eu^{2+}$	$K_2SiF_6: Mn^{4+}$	6221	107	[Zhao, M. 2018]
<b><math>Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Bi^{3+}; K^+</math></b>	<b>CASN: <math>Eu^{2+}</math></b>	<b>4369</b>	<b>110,3</b>	<b>[Эта работа]</b>

**В пятой главе** приведены результаты исследования структуры и люминесцентных свойств люминофоров на основе перовскита со-легированного ионами висмута – европия люминофора  $Ba_{0,94-x-2y}Ca_{0,06}ScO_2F: xEu^{2+}; yBi^{3+}; zK^+$ . Ионы  $K^+$  были выбраны в качестве легирующих элементов для компенсаторов заряда в связи с заменой  $Bi^{3+}$  на  $Ba^{2+}$ . Ионы  $Ca^{2+}$  были выбраны в качестве легирующих элементов замещения катионов. При меньших размерах ионов  $Ca^{2+}$ , замещающих  $Ba^{2+}$ , уменьшение структуры приводит к увеличению уровня расщепления кристаллического поля. Следовательно, интенсивность люминесценции и термическая стабильность могут быть эффективно повышены.



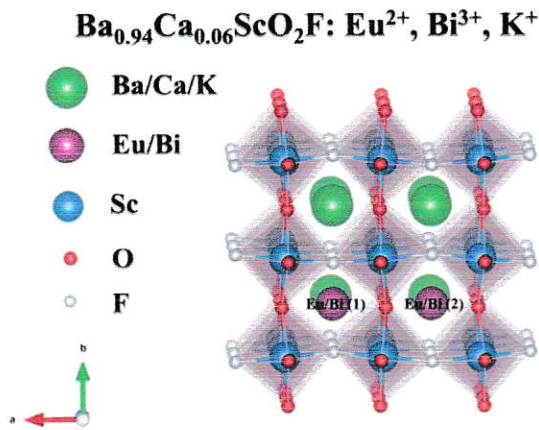


Рисунок 8 – Кристаллическая структура  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ .

Позиция  $\text{Ba}^{2+}$  занята ионами  $\text{Ca}^{2+}/\text{Eu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}/\text{K}^+$  из-за их близких ионных радиусов ( $r_{\text{Ba}} = 1,61 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Ca}} = 1,34 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{K}} = 1,64 \text{ \AA}$ , координационное число ( $KЧ$ ) = 12). Ионы  $\text{K}^+$  компенсируют кислородные вакансии, вызванные легированием  $\text{Bi}^{3+}$ . На рисунке 8 представлена кристаллическая структура

$\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ , из которой видно, что элементарная ячейка состоит из угловых соединений  $[\text{Sc}(\text{O}/\text{F})_6]$  с  $\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}$  катион, находящийся в октаэдрической полости с кубооктаэдрической координацией  $[\text{Ba}/\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}(\text{O}/\text{F})_{12}]$ . Кроме того, центры  $\text{Bi}$  (1)/ $\text{Bi}$  (2) и  $\text{Eu}$  (1)/ $\text{Eu}$  (2) обусловлены октаэдрическим наклоном границы зоны из-за замещения более крупного  $\text{Ba}^{2+}$   $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$ . Анионная подрешетка состоит из неупорядоченных фтора и кислорода в соотношении примерно 33%:67%.

Для исследования влияния концентрации легирования  $\text{Eu}^{2+}$  на люминесцентные свойства перовскитов  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{xEu}^{2+}$  были измерены спектры возбуждения ФЛ и ФЛ образцов  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{xEu}^{2+}$  ( $\text{x} = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$  моль%), как показано на рисунке 9 а – б. Спектры возбуждения ФЛ перовскитов  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{xEu}^{2+}$  ( $\text{x} = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025$  и  $0,03$  моль%) сканируются на 479 нм. Результаты показывают, что в спектрах возбуждения ФЛ наблюдается полоса в диапазоне от 240 до 450 нм с максимумом на 345 нм, обусловленная переходами  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Спектры ФЛ при возбуждении 360 нм демонстрируют яркую голубую эмиссию в диапазоне от 400 до 650 нм с максимумом при 479 нм, что является результатом типичного спин-разрешенного перехода  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . С увеличением содержания  $\text{Eu}^{2+}$  интенсивность пиков на 479 нм постепенно увеличивается до достижения максимума при  $\text{x} = 0,02$  моль%, а затем постепенно уменьшается, что объясняется эффектом концентрационного тушения, который в основном возникает в результате безызлучательного переноса энергии между активаторами (как показано на рисунке 9 в).

Для исследования влияния концентрации совместного легирования ионами  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  на люминесцентные свойства люминофоров  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ , были измерены спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов  $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{0,02Eu}^{2+}; \text{yBi}^{3+}; \text{yK}^+$  ( $\text{y} = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$  и  $0,002$  моль%), как показано на рисунке 9 г – д.



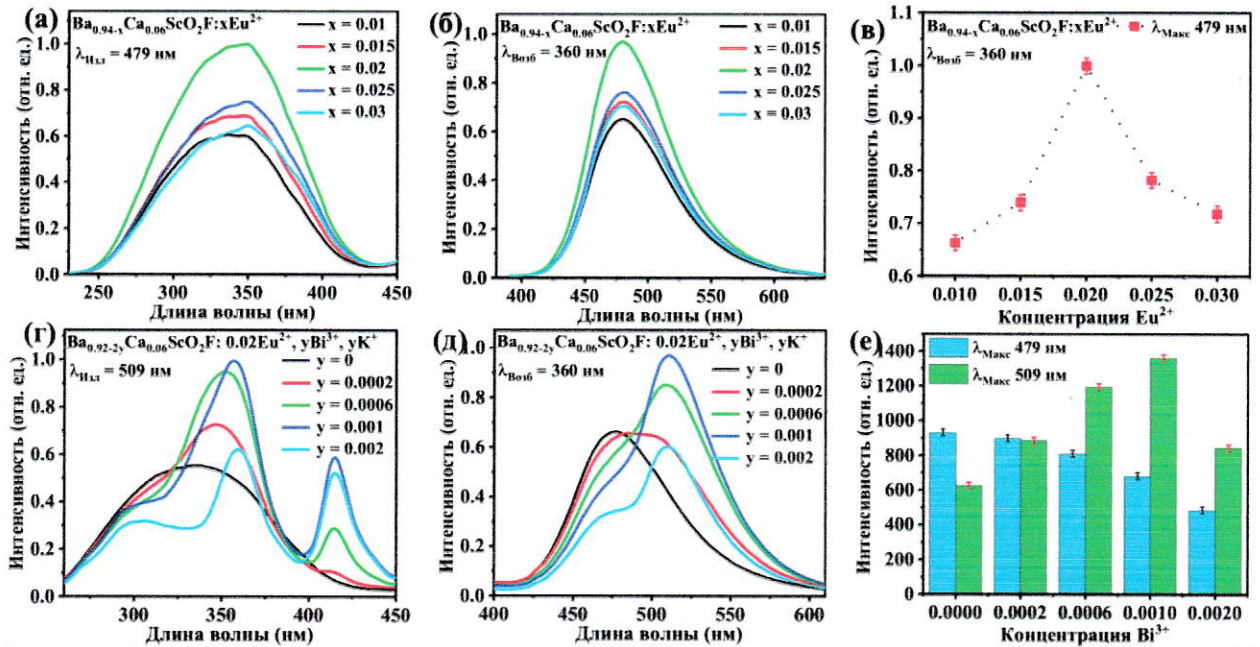


Рисунок 9 – Спектры возбуждения (а) и спектры ФЛ (б) образцов  $\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$  моль%); зависимость интенсивности  $\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}$  ( $x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$  моль%) от концентрации ионов  $\text{Eu}^{2+}$  (в); спектры возбуждения (г) и спектры ФЛ (д) образцов  $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$  ( $y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$  и  $0,002$  моль%); соотношение интенсивности свечения  $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 479$  и  $509$  нм) при различных концентрациях иона висмута (е).

Спектры возбуждения ФЛ люминофоров  $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$  ( $y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$  и  $0,002$  моль%) сканируются на  $509$  нм. На рисунке 9 г видно, что в спектрах возбуждения ФЛ присутствуют три полосы в диапазоне от  $260$  до  $450$  нм с максимумами около  $345$ ,  $360$  и  $415$  нм: слабая широкая полоса с максимумом на  $345$  нм, обусловленная переходами  $4f^7 \rightarrow 4f^65d$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и две очень интенсивные широкие полосы возбуждения с пиками на  $360$  и  $415$  нм, принадлежащие спин-разрешенному переходу  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$   $\text{Bi}(1)^{3+}$  и  $\text{Bi}(2)^{3+}$ . Более того, спектр ФЛ при возбуждении  $360$  нм демонстрирует яркое «голубовато-зеленое» излучение с максимумами на  $479$  и  $509$  нм, которые можно отнести к разрешенному по спину переходу  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и разрешенным энергиям перехода  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  ионов  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , соответственно (как показано на рисунке 9 д).

Видно, что с увеличением содержания легирующего  $\text{Bi}^{3+}$  интенсивность пиков на  $509$  нм постепенно увеличивается до максимума при  $x = 0,001$  моль%, а затем постепенно снижается за счет концентрационного тушения (Рисунок 9 е). Следует отметить, что с увеличением концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  в спектрах ФЛ постепенно преобладает зеленое излучение ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , а интенсивность излучения с максимумом на  $479$  нм постепенно уменьшается по сравнению с  $y = 0$  моль%, что связано с перепоглощением энергии из ионов  $\text{Eu}^{2+}$  в  $\text{Bi}^{3+}$  (как показано на рисунке 9 е).

Согласно теории Декстера, для возникновения реабсорбции энергии от активатора А к активатору В необходимо спектральное перекрытие между спектром возбуждения ФЛ активатора В и спектром ФЛ активатора А [4].



Поэтому, чтобы исследовать причину возникновения реабсорбции энергии от ионов  $\text{Eu}^{2+}$  к  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ , спектр возбуждения ФЛ образца  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  был сопоставлен со спектром ФЛ образца  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ , как показано на рисунке 10 а. Наблюдается широкое спектральное перекрытие между этими двумя спектрами в диапазоне длин волн от 400 до 475 нм, свидетельствующее о возможности эффективного перепоглощения энергии от ионов  $\text{Eu}^{2+}$  к ионам  $\text{Bi}^{3+}$  в люминофоре  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ .

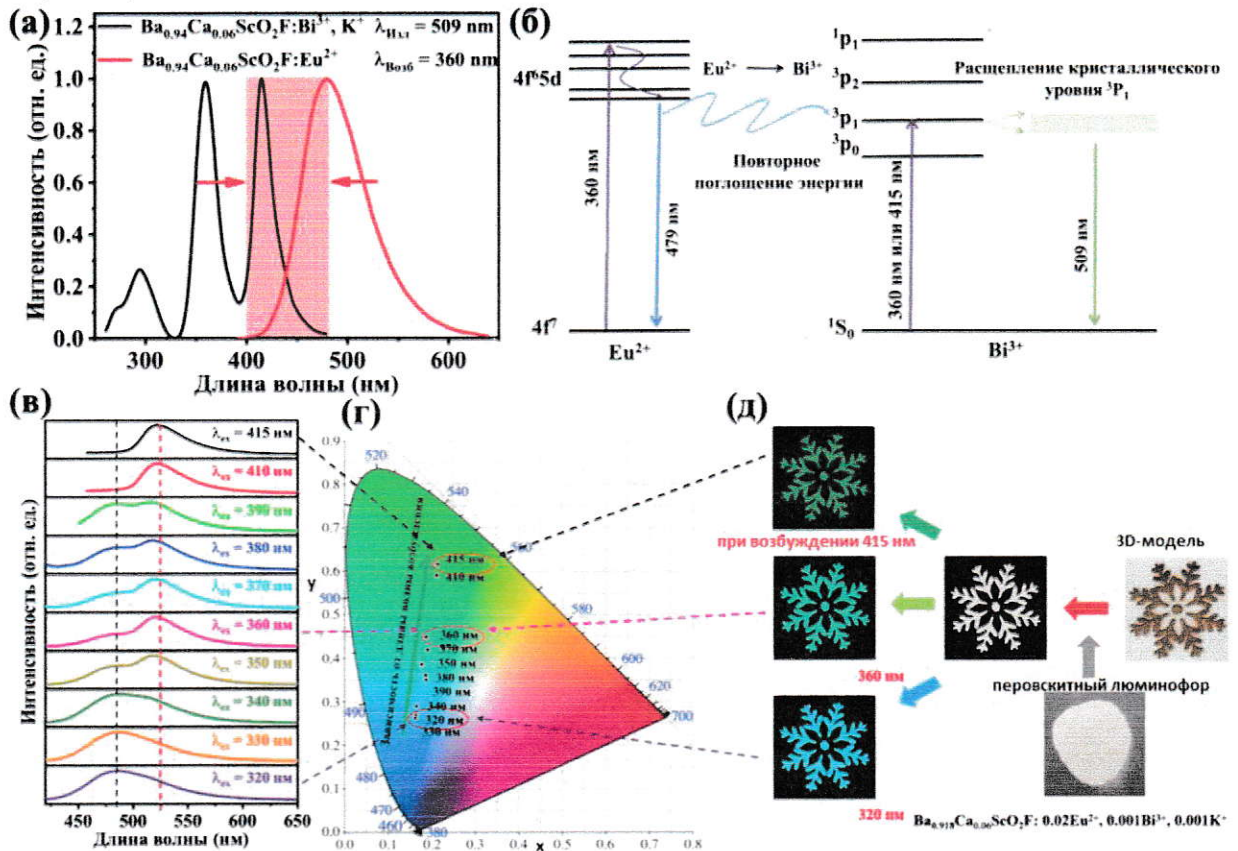


Рисунок 10 – (а) Перекрытие спектра возбуждения люминофора  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  и спектра ФЛ люминофора  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ ; диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ , демонстрирующая процесс реабсорбции энергии  $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  и механизм люминесценции (б). Спектры ФЛ  $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  при разных длинах волн возбуждения (в). Координаты цветности  $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  при разных длинах волн возбуждения (г). Фотографии светоизлучающих маркеров в виде снежинок, напечатанных на 3D-принтере с инкапсулированным в канавки синтезированным люминофором при разных длинах волн облучения (д).

Схематическая диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$  в матрице  $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$  изображена на рисунке 10 б, где подробно описан процесс реабсорбции энергии от ионов  $\text{Eu}^{2+}$  к  $\text{Bi}^{3+}$ . Основным состоянием  $\text{Bi}^{3+}$  с электронной конфигурацией  $6s^2$  является состояние  $1^1S_0$ . Возбужденные состояния  $\text{Bi}^{3+}$  с конфигурацией  $6s6p$  представляют собой состояния  $3^3P_0$ ,  $3^3P_1$ ,  $3^3P_2$  и  $1^1P_1$  соответственно. Стоит отметить, что переходы от  $1^1S_0$  к  $3^3P_0$  и  $3^3P_2$  полностью запрещены по спину. Кроме того, два энергетических уровня  $3^3P_1$  и  $1^1P_1$  смешиваются за счет спин-орбитальной связи. Следовательно, могли иметь



место только переходы  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$  и  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ . При облучении 360 нм электроны на основном энергетическом уровне  $Eu^{2+}$  переходят в возбужденное состояние  $4f^65d$ . Возбужденные электроны возвращаются в основное состояние  $4f^7$  с образованием полосы свечения с максимумом на 479 нм. При этом электроны ионов  $Bi^{3+}$  поглощают излучение с длиной волны 360 нм и переходят из основного состояния  $^1S_0$  в возбужденное состояние  $^3P_1$ . В дальнейшем часть возбужденных электронов ионов  $Bi^{3+}$  безызлучательно релаксирует в нижайшее энергетическое состояние  $^3P_1$ . Возбужденные электроны возвращаются в основное состояние  $^1S_0$ , создавая «голубовато-зеленое» излучение с пиком на 509 нм. Однако часть свечения ионов  $Eu^{2+}$  повторно поглощается ионами  $Bi^{3+}$ . В результате наблюдаются переходы в ионе  $Bi^{3+}$  из основного состояния  $^1S_0$  в возбужденное состояние  $^3P_1$ , а затем и возбужденные электроны ионов  $Bi^{3+}$  в состоянии  $^3P_1$ , возвращаются в основное состояние  $^1S_0$ , что приводит к излучению с максимумом на 509 нм.

Как показано на рисунке 10 в, образцы, легированные  $Eu^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ , имеют излучательные свойства, зависящие от длины волны возбуждения. В спектрах ФЛ образца  $Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO_2F: Eu^{2+}; Bi^{3+}; K^+$  при длине волны возбуждения в диапазоне от 320 до 415 нм наблюдается перестраиваемое излучение с максимумами на 479 и 509 нм. Важно отметить, что соотношение интенсивностей этих максимумов на 479 и 509 нм изменяется с длиной волны возбуждения, при этом цветовые координаты меняются с (0,1617; 0,2614) на (0,2117; 0,6144) (Рисунок 10 г).

Для демонстрации возможности перестраиваемого по спектру излучения были приготовлены люминесцентные маркеры в виде узоров снежинок, демонстрирующие потенциал применения для защиты от подделок (Рисунок 10 д). Показано, различие спектров излучения (изменение от бирюзового до зеленого цвета) при облучении светом с разными длинами волн (320, 360 и 415 нм). Полученные результаты демонстрируют, перспективы применения для защиты от подделок синтезированных перовскитных люминофоров состава  $(Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}; Bi^{3+}; K^+$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Были успешно приготовлены серии перовскитных люминофоров состава  $BaScO_2F$ , легированных  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Bi^{3+}$  с помощью высокотемпературного твердофазного метода синтеза. Полученные люминофоры относятся к структуре перовскита. Ионы  $Bi^{3+}$  занимают позиции  $Ba^{2+}$  в люминофоре  $BaScO_2F: Bi^{3+}$  с голубым излучением с максимумом при 506 нм при возбуждении на 415 или 360 нм.

2. Благодаря включению  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Rb^+$  интенсивность излучения образцов может быть улучшена примерно на 27,3%, 34,4% и 10,8% соответственно благодаря эффекту компенсации заряда. Согласно расчетам на основе теории функционала плотности, образуются два эмиссионных центра,  $Bi(1)$  и  $Bi(2)$ , которые приписывают замещению меньшего  $Bi^{3+}$ , вызывающего локальное



искажение структуры, вызванное октаэдрическим наклоном границы зоны, что приводит к изменению светоизлучающих свойств люминофоров.

3. В люминофорах, легированных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , наблюдается улучшенная термическая стабильность, которая показывает, что при 423 К интенсивность излучения может оставаться на уровне 73%, 87% и 84% от исходной интенсивности при комнатной температуре соответственно.

4. Устройство с w-светодиодом полного спектра с  $\text{Ra} = 96$  и  $\text{CCT} = 4434$  К получается путем упаковки  $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  и коммерческого ВАРМ:  $\text{Eu}^{2+}$ , YAG:  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$  на кристалле 360 нм. Это свидетельствует о важном влиянии люминофора  $\text{BaScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$  на закрытие голубого промежутка, и этот люминофор является весьма многообещающим.

5. Синтезирована серия термически стабильных перовскитных люминофоров состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  ( $x = 0 - 0,12$  моль%). Изменения характеристик люминесценции основаны на вариации микроокружения обусловленной замещения ионов  $\text{Ba}^{2+}$  большего ионного радиуса ионами  $\text{Ca}^{2+}$  с меньшим ионным радиусом, что приводит к «эффекту сжатия» структуры и как следствие к увеличению уровня расщепления кристаллического поля. Изменение микроокружения позволила повысить интенсивность люминесценции и термическую стабильность  $(\text{Ba},\text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$ .

6. Высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных оксифторидных люминофоров состава  $(\text{Ba},\text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ . Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума на 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{2+}$  в оптимальных сочетаниях. Более того, максимум спектра излучения перовскитного люминофора  $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$  можно эффективно перестраивать, меняя длину волны возбуждения в спектральном диапазоне 450 – 600 нм. Данные результаты демонстрируют потенциал применения синтезированных люминофоров в качестве люминесцентных маркеров для защиты от подделок.

### Список цитируемой литературы

[1] Dang, P. P. Recent Advances in Bismuth Ion-Doped Phosphor Materials: Structure Design, Tunable Photoluminescence Properties, and Application in White LEDs / P. P. Dang, D. J. Liu, G. G. Li, et al. // *Adv. Optical Mater.* – 2020. – Vol. 8. – P. 1901993 – 1902026.

[2] Zhou, G. Two-dimensional-layered perovskite  $\text{ALaTa}_2\text{O}_7: \text{Bi}^{3+}$  (A = K and Na) phosphors with versatile structures and tunable photoluminescence // G. Zhou, X. Jiang, J. Zhao, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – P. 24648 – 24655.



[3] Ji, C. Blue-emitting Bi-doped double perovskite  $Gd_2ZnTiO_6$  phosphor with near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diodes // C. Ji, Z. Huang, J. Wen, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – Vol. 788. – P. 1127 – 1136.

[4] Wang, S. Y. Blue-emitting Bi-doped double perovskite  $Gd_2ZnTiO_6$  phosphor with near-ultraviolet excitation for warm white light-emitting diodes // S.Y. Wang, B. Devakumar, Q. Sun, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2020. – Vol. 8. – P. 4408 – 4420.

### Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

*В зарубежных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science*

1. Cai M. S. Novel cyan-green-emitting  $Bi^{3+}$ -doped  $BaScO_2F$ ,  $R^+$  ( $R = Na, K, Rb$ ) perovskite used for achieving full-visible-spectrum LED lighting / M. S. Cai, T. C. Lang, T. Han, D. Valiev, S. Q. Fang, C. Z. Guo, S. S. He, L. L. Peng, S. X. Cao, B. T. Liu, L. Du, Y. Zhong, E. Polissadova // *Inorganic Chemistry.* – 2021. – Vol. 60. – P. 15519 – 15528. WOS, Q1, ИФ = 4.6.
2. Cai M. S. A green emitting  $(Ba,Ca)ScO_2F: Bi^{3+}, K^+$  perovskite phosphor with high efficiency and good thermal stability for LED backlight displays / M. S. Cai, T. C. Lang, T. Han, D. Valiev, S. Q. Fang, H. J. You, B. T. Liu, L. Du, Z. C. Xu, E. F. Polissadova // *Materials Advances.* – 2022. – Vol. 3. – P. 6171 – 6178. WOS, Q1, ИФ = 5.0.
3. Cai M. S. Color tunable  $(Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+$  perovskite with dependence of excitation wavelength for advanced anti-counterfeiting application / M. S. Cai, T. C. Lang, S. Q. Fang, T. Han, D. Valiev, H. J. You, C. Liu, J. Yu, P. Su, X. L. Jing, G. H. Ge, B. T. Liu, E. F. Polissadova // *Journal of Luminescence.* – 2023. – Vol. 257. – P. 119713. WOS, Q2, ИФ = 3.6.
4. Cai M. S. Light keys open locks of plant photoresponses: A review of phosphors for plant cultivation LEDs / S. Q. Fang, T. C. Lang, M. S. Cai, T. Han // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2022. – Vol. 902. – P. 163825. WOS, Q1, ИФ = 6.2.

### *Публикации в трудах российских конференций*

1. Cai M. S. Перестраиваемый по цвету  $(Ba,Ca)ScO_2F: Eu^{2+}, Bi^{3+}, K^+$  перовскитный люминофор для защиты от подделок // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» // Россия, Томск, 27 апреля 2023 г.