

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Цай Миншэн

**Исследование структурных и люминесцентных свойств перовскитных
люминофоров на основе BaScO_2F , легированных ионами висмута и европия**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент Валиев Дамир Талгатович

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Физико-химические свойства и кристаллическая структура люминофоров со структурой перовскита.....	12
1.1.1 Простая кристаллическая структура оксида перовскита	12
1.1.2 Сложная кристаллическая структура оксида перовскита	14
1.1.3 Простая кристаллическая структура оксифторида перовскита.....	16
1.2 Электронное строение и люминесценция ионов висмута и европия.....	17
1.2.1 Структура энергетических уровней иона – активатора Bi^{3+}	18
1.2.2 Структура энергетических уровней иона – активатора Eu^{2+}	21
1.3 Влияние компенсации заряда на люминесцентные свойства люминофоров.....	24
1.4 Влияние изменения микроокружения матрицы люминофора на люминесцентные свойства	29
1.5 Методы синтеза перовскитных люминофоров.....	38
1.5.1 Метод высокотемпературного твердофазного синтеза	38
1.5.2 Сольвотермический метод	40
1.5.3 Метод соосаждения.....	42
1.5.4 Золь-гель метод	44
1.6 Выводы	45
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ	47
2.1 Объекты исследования и методика получения люминофоров	47
2.2 Синтез перовскитных люминофоров переменного состава.....	48
2.3 Методы анализа и исследования синтезированных люминофоров	50
2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия	50
2.3.2 Исследование размеров и морфологии перовскитных люминофоров.....	51
2.3.3 Люминесцентная спектроскопия	51
2.3.4 Спектрально-кинетические характеристики люминофоров	53
2.3.5 Температурные характеристики люминесценции	53
2.3.6 Светотехнические характеристики люминофоров	54

2.4 Программное обеспечение для вычислительного анализа	54
2.4.1 Структурное уточнение методом Ритвельда	54
2.4.2 Расчет по первым принципам	56
2.5 Изготовление источников излучения на основе светодиодов	56
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ СОСТАВА $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+$, K^+, Rb^+)	59
3.1 Микроструктура люминофора $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+).....	59
3.2 Люминесценция $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+$, K^+ , Rb^+).....	63
3.3 Применение люминофора $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ в светодиодах	74
3.4 Выводы по главе 3	75
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ Ca^{2+} НА МИКРООКРУЖЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$	77
4.1 Микроструктура люминофора $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$	77
4.2 Люминесцентные свойства перовскитных люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$	82
4.3 Применение люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ для подсветки дисплеев.....	87
4.4 Выводы по главе 4.....	89
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНОГО СО- ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ Eu^{2+} И Bi^{3+} ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$	90
5.1 Микроструктура люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$	90
5.2 Спектрально-кинетические характеристики люминофоров $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$	93
5.3 Применение люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ для защиты от подделок.....	99
5.4 Выводы по главе 5	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	102
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	105

ВВЕДЕНИЕ

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^{3+} , 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 $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$ 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.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время оксидные люминофоры с перовскитной структурой стали перспективными кандидатами на роль светоизлучающих материалов. Среди оксидных систем потенциал применения имеют оксифторидные неорганические соединения со структурой перовскита BaScO_2F за счет сочетания высоких значений светоизлучающих свойств и температурной стабильности. Тем не менее, известны небольшое количество исследований по данной тематике. Технология синтеза оптимальных составов и оценка люминесцентных свойств матрицы BaScO_2F , легированной ионами Bi^{3+} , Eu^{2+} остаются все еще мало изученными.

Известны физико-химические подходы для получения оксидных перовскитных люминофоров. Наиболее простым и оптимальным методом получения является твердофазный метод синтеза. Данный метод синтеза может рассматриваться как простой, универсальный и эффективный способ получения оксифторидных перовскитных люминофоров. В тоже время достижение

спектральной перестройки излучения в широком спектральном диапазоне является широко распространенной проблемой в области светоизлучающих структур для создания источников излучения белого света. Чтобы удовлетворить растущий спрос людей на источники света в различных областях, люминесцентные характеристики можно улучшить, изменив микроокружение кристаллической решетки. Применяя подходы по изменению микроокружения с разработкой оптимальных составов люминофоров и последующей характеристикой требует систематических исследований.

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 были поставлены 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 BaScO_2F со структурой перовскита и провести оценку люминесцентных параметров.

Объектом исследования – люминофоры со структурой перовскита переменного состава BaScO_2F .

Предмет исследования – установление влияния легирующих примесей ионов Bi^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Eu^{2+} на структуру, морфологию, светоизлучающие и светотехнические характеристики перовскитных люминофоров состава BaScO_2F .

Научная новизна исследований:

1. Впервые были синтезированы и исследованы параметры кристаллической структуры, люминесцентные свойства и термостабильность перовскитного люминофора BaScO_2F , легированного ионами Bi^{3+} . Показано, что синтезированные люминофоры относятся к структуре перовскита (кубическая, пространственная группа Pm-3m). Ионы Bi^{3+} занимают позиции 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 Bi^{3+} , вызывающего локальное искажение структуры, вызванное октаэдрическим наклоном границы зоны, что приводит к изменению излучающих свойств.

2. Впервые обнаружено влияние компенсации заряда катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ на люминесцентные свойства и термическую стабильность перовскитных люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$. Благодаря включению Na^+ , K^+ и 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 Na^+ , K^+ и 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 Ca^{2+} , замещают ионы Ba^{2+} , что приводит к эффекту сжатия кристаллической подрешетки и увеличивает уровень расщепления кристаллического поля ионов 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 BaScO_2F , со-легированного ионами Eu^{2+} и Bi^{3+} . Было установлено, что интенсивность двойного излучения ($\lambda_{\text{макс}} = 479$ и 509 нм) может регулироваться путем изменения концентрации легирования ионами Bi^{3+} и Eu^{2+} .

Научная значимость работы:

1. Результаты исследований расширяют представление о процессах, влияющих на светоизлучающие и светотехнические характеристики ионов Bi^{3+} при компенсации заряда катионами Na^+ , K^+ и Rb^+ в перовскитном люминофоре BaScO_2F .

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

3. Легирование ионами 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 Bi^{3+} и 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) 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 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 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 спектроскопии 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).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В перовскитных люминофорах $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}$, легированных ионами 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 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 Bi^{3+} .

3. Со-легирование ионами европия 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.

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.

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 результатов исследования. 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.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 11 таблиц. Список литературы содержит 213 библиографических ссылок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические свойства и кристаллическая структура люминофоров со структурой перовскита

В 1839 году Густав Розе исследовал минерал перовскита (CaTiO_3), найденного в Уральских горах и присвоил минералу имя в честь российского политика (в будущем министра уделов и министра внутренних дел при Николае I) графа Л. А. Перовского (1792 – 1856) [1]. После чего начались исследования состава и свойств оксидов перовскитного типа. В 1940-х годах ученые открыли сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 [2], в 1950-х годах начались исследования структуры и электромагнитных свойств оксидов структуры перовскита ABO_3 [3 – 4]. Впоследствии широко изучались структурные, электрические, магнитные, термодинамические и каталитические свойства оксидов перовскита. Исследования показали, что функциональные материалы на основе оксида перовскита могут применяться в таких областях, как твердотопливные элементы, электролиты, датчики, высокотемпературные нагревательные материалы и катализаторы, превратившись в перспективную сферу исследований в области физики, химии и науки о материалах [5 – 14]. В последние годы все больше внимания стали уделять исследованиям оптических и светоизлучающих свойств оксидов перовскита [15 – 21].

1.1.1 Простая кристаллическая структура оксида перовскита

Структурная формула перовскита является ABO_3 , где A и B обозначают катионы (щелочной или щелочноземельный элемент и элемент переходного металла, соответственно), и в соответствии с принципом электрической нейтральности ABO_3 имеет три формы: $A^{2+}B^{4+}O_3$ (например, CaTiO_3), $A^{3+}B^{3+}O_3$ (например, LaAlO_3) и $A^+B^{5+}O_3$ (например, KNbO_3). Название структуры перовскита происходит от природного минерала титаната кальция CaTiO_3 ,

идеальная структура перовскита относится к кубической, пространственной группе симметрии $Pm-3m$ (рисунок 1.1).

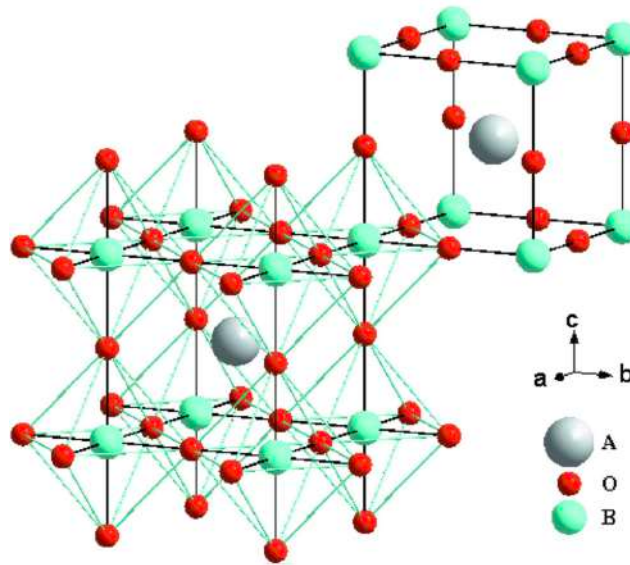


Рисунок 1.1 – Идеальная структура перовскита [22]

На рис. 1.1, катион типа A представляет собой катион с большим ионным радиусом, занимающий верхнее угловое положение центра вертикальной стороны; B представляет собой катион с меньшим ионным радиусом, расположенный в центре куба; O^{2-} анионы занимают гранецентрированное положение вертикального центра. 12-координатные A – ионы с O – ионом 12 и вместе образуют кубическое плотное накопление, а 6-координатные B – ионы с O – ионом 6, образуя положительный октаэдр BO_6 . Для идеальной кубической перовскитной структуры каждый катион может быть строго связан с ионом кислорода, радиус между ионами удовлетворяет следующему соотношению:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

где r_A , r_B и r_O : ионные радиусы для катионов A , B и O соответственно. Однако, если радиус иона A уменьшается таким образом, что его недостаточно для соединения с анионом для поддержания кубической перовскитной структуры, цепь $B - O - B$ слегка искривляется, что приводит к наклону положительного октаэдра BO_6 , в результате чего ионы кислорода соединяются с ионами A .

В 1926 году немецким ученым В. М. Гольдшмитом было предложено использовать фактор толерантности по ионному радиусу t_{IR} для изучения стабильности перовскитных структур [22]:

$$t_{IR} = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.2)$$

При факторе толерантности $t_{IR} = 1$ для оксида перовскита идеальной структуры кристаллическая структура перовскитного типа соединения ABO_3 наиболее стабильна при факторе допуска $0,75 < t_{IR} < 1$. Чем ближе значение фактора допуска к единице, тем ближе структура соединения к идеальной перовскитной структуре, а структурное искажение соединения в квадратные, трехсторонние или другие кристаллические линии с меньшей симметрией обусловлено постепенным уменьшением значения фактора толерантности.

Фактор толерантности t_{IR} также может служить измерением степени искажения кубического перовскита, который имеет кубическую структуру в диапазоне $0,8 - 0,9$. Если t_{IR} не находится в этом диапазоне, то это означает, что структура искажена, что уменьшает симметрию кубической решетки и перестает быть кубической структурой [22 – 23]. Все искажения перовскита поддерживают координацию типа A и B – ионов с ионами кислорода и при растяжении или сжатии в осевом направлении (ось C) превращаются из кубической в квадратную систему; при искажении в двух осевых направлениях происходит переход в ортогональную кристаллическую систему; при искажении не в осевом направлении, а в направлении диагонали тела образуется трехсторонняя ромбоэдральная решетка.

1.1.2 Сложная кристаллическая структура оксида перовскита

Сложный оксид перовскита назван относительно простого перовскита ABO_3 , и одной из основных особенностей структуры является наличие двух различных ионов, совместно занимающих положение B , где катионы различных валентных

состояний распределены в определенной пропорции в зависимости от их окисленного состояния и радиуса иона.

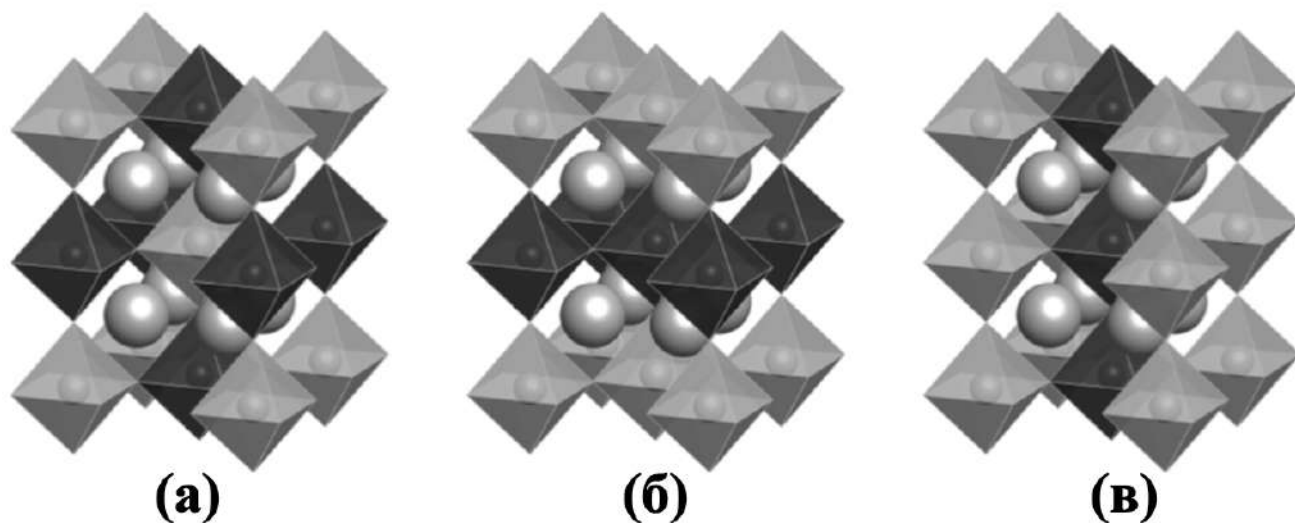


Рисунок 1.2 – Различные упорядочения катионов B в перовскитах $A_2B'B''O_6$: (а) каменная соль, (б) слоистый и (в) столбчатый порядок. [24]

Частичное замещение катионов является очень распространенным методом изменения свойств перовскитных соединений. Такое замещение может происходить как на A катионах, так и на катионах B , причем в разной степени. Однако в последние годы особый интерес вызывает случай, когда ровно половина B катионов заменяется другим катионом. В этом случае два различных катиона, B' и B'' , могут оставаться неупорядоченными в позиции B , или они могут упорядочиваться, образуя так называемый B -узел упорядоченный двойной перовскит $A_2B'B''X_6$ [24 – 30]. Катионы могут упорядочиваться тремя различными способами, как показано на рисунке 1.2. В наиболее распространенном случае катионы чередуются во всех трех измерениях, создавая расположение типа каменной соли, также известное как структура эльпасолита, по названию минерала K_2NaAlF_6 . Иногда катионы B' и B'' могут также образовывать слоистый порядок, где они чередуются только в одном направлении. В редких случаях может иметь место столбчатый порядок, когда два различных катиона B чередуются в двух направлениях, но этот тип упорядочения был обнаружен только тогда, когда позиция катиона A также занята двумя различными

элементами. Возможность упорядочения катионов увеличивает сложность и модифицируемость соединений перовскита.

1.1.3 Простая кристаллическая структура оксифторида перовскита

Одним из путей исследования систем перовскитов являются смешанные анионные перовскиты с общей формулой ABO_2F . Эффективная замена анионов (F^- замещает анион O^{2-}), позволяет получить стабильную структуру фтороксида перовскита, в том числе матрицы составов $BaScO_2F$, $BaFeO_2F$ и $BaInO_2F$. Однако структура матриц $BaFeO_2F$ и $BaInO_2F$ не обладает широкой шириной запрещённой зоны, чтобы эффективно применяться в качестве матрицы люминофора. Матрица $BaScO_2F$ – имеет широкополосный зазор и является кандидатом на люминофорную матрицу.

Формирование кубических перовскитных структур также соответствует фактору толерантности Гольдшмита, r_A , r_B , r_O и r_F являются атомными радиусами катионов типа A , B , O и F соответственно для $BaScO_2F$. Расчетное значение t составляет 0,997, что соответствует кубической структуре ($0,9 < t_{IR} < 1,0$).

$$t_{IR} = \frac{r_A + 0.66r_O + 0.33r_F}{\sqrt{2}(r_B + 0.66r_O + 0.33r_F)} \quad (1.3)$$

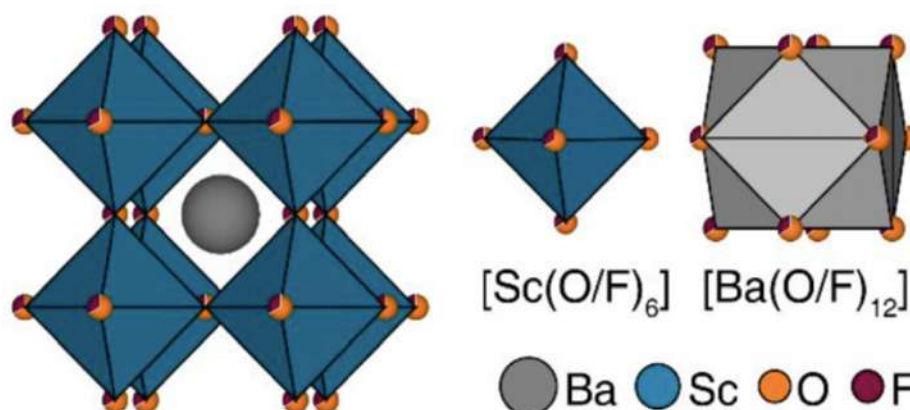


Рисунок 1.3 – Кристаллическая структура оксифторидного перовскита состава $BaScO_2F$ [32]

В перовските оксифторида бария скандия $BaScO_2F$, Sc^{3+} С и шесть лигандов кислорода. В кристалле образуется октаэдральная структура, при возбуждении

ультрафиолетовым светом создает $O^{2-} - Sc^{2+}$ перенос электрического заряда, то есть O^{2-} электроны на орбите $2p^6$ мигрируют на Sc^{3+} орбите $5d^0$. Благодаря стабильной структуре между $Sc - O$ эффективность миграции заряда увеличивается при облучении ультрафиолетовым излучением. Группа $Sc(O/F)_6$ способна более эффективно поглощать энергию и передавать часть поглощенной энергии непосредственно ионам активатора. Этот процесс передачи энергии значительно повышает интенсивность свечения порошка люминофора. Все химические свойства перовскита оксифторида $BaScO_2F$ очень стабильны, а привнесение F -ионов изменяет интенсивность кристаллического поля полученного люминофора [31 – 36]. $BaScO_2F$ – перовскитная структура с моноклинной системой кристаллов, где ионы Ba^{2+} образуют слоистую упорядоченную структуру, обеспечивающие большое количество кристаллических решеток, которые могут быть использованы для легирования ионами различных активаторов. Кроме того, группа $Sc(O/F)_6$ обладает высокой величиной поглощения ультрафиолетового и синего излучения и может передавать больше энергии ионам активатора, что позволяет эффективно повышать световую эффективность люминофора [32]. Кроме того, в кристаллической решетке $BaScO_2F$ возможно замещение атомами с меньшим радиусом с аналогичными химическими свойствами. Например, Sr^{2+}/Ca^{2+} замещает Ba^{2+} или Al^{3+} замещает Sc^{3+} , что может обеспечить необходимые усовершенствования для повышения световой эффективности и термостабильности материала, обеспечивая наиболее эффективное использование люминофора данного состава [32]. Поэтому разработка новых светоизлучающих материалов с использованием оксифторидной перовскитной структуры имеет высокий потенциал применения.

1.2 Электронное строение и люминесценция ионов висмута и европия

Люминофоры являются наиболее распространенными неорганическими люминесцентными материалами легированные центрами свечения, которые, как правило, состоят из основного соединения (матрицы) и легирующих добавок

(активаторов) [37 – 39]. Матрица обычно состоит из кристаллов, которые имеют стабильную кристаллическую структуру, а материал матрицы обеспечивает статическое кристаллическое поле. Активаторы и сенсibilизаторы присутствуют в матрице в виде ионов, которые часто замещают ионы кристаллической решетки матрицы. Основной процесс люминесценции люминофора заключается в следующем: активатор является центром люминесценции и производит характерное излучение люминесценции после возбуждения порцией внешней энергией.

1.2.1 Структура энергетических уровней иона – активатора Bi^{3+}

Ионы Bi^{3+} могут использоваться в качестве иона-активатора в люминофорах. Основным состоянием свободного иона Bi^{3+} с электронной конфигурацией $6s^2$ является состояние 1S_0 . Возбужденные состояния, исходящие из конфигурации $6s6p$, представляют собой состояния 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 (в порядке возрастания энергии). Переходы от 1S_0 к 3P_1 , 3P_2 и 1P_1 обозначаются в спектроскопии полосами А, В и С, как показано на рисунке 1.4. Кроме того, в некоторых матрицах, легированных Bi^{3+} , можно обнаружить переходы с переносом заряда, называемые D-полосой, энергия которой выше, чем у С – полосы [40].

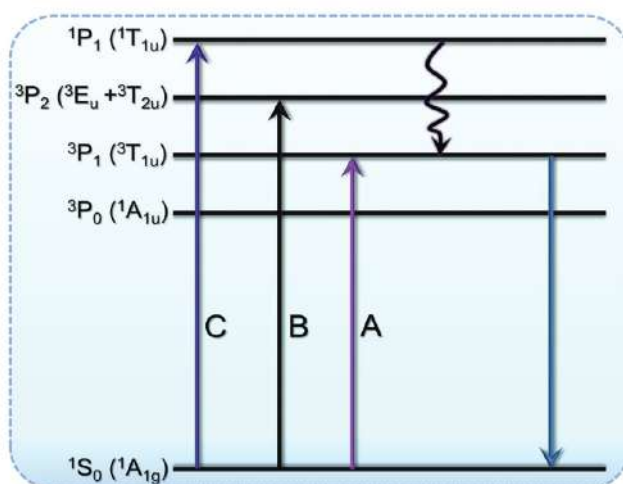


Рисунок 1.4 – Схема энергетических уровней иона Bi^{3+} [40].

Если не рассматривать другие конфигурации, то переходы от 1S_0 к 3P_0 и 3P_2 полностью запрещены по спину. Два энергетических уровня 3P_1 и 1P_1

смешиваются за счет спин-орбитальной связи. Поэтому ожидается, что только переходы $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ будут иметь приемлемую силу поглощения. У большинства люминофорных матриц полоса А расположена в УФ-диапазоне, а полоса С – в вакуумной УФ – области (ВУФ), которая представляет собой широкую полосу поглощения иона Bi^{3+} . Такие оптические характеристики имеют большое значение для практического применения, поскольку они могут повысить поглощающую способность люминофоров, легированных ионами Bi^{3+} . Люминесценция Bi^{3+} очень сложна, и она может представлять собой многоцветную люминесценцию, включая излучение как в синей, зеленой и желтой областях спектра. Соответствующее положение полосы излучения сильно зависит от основной кристаллической решетки матрицы люминофора [40 – 64].

Хорошо известно, что 3P_0 и 3P_1 являются возбужденными состояниями в изолированном ионе Bi^{3+} [40]. В этих случаях люминесценция возбуждается путем облучения перехода $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, а излучательный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ является единственно возможным. Люминесценция Bi^{3+} состоит из запрещенных $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ и разрешенных $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ оптических переходов. Состояние 3P_0 в ионе Bi^{3+} расположено ниже состояния 3P_1 . Вероятность перехода из состояния 3P_0 в состояние 1S_0 мала, и это метастабильное состояние действует как ловушка для электронов. Излучающий процесс интерпретируется в рамках трехуровневой схемы (1S_0 , 3P_1 , 3P_0) и зависит от температуры. Низкоэнергетическое состояние 3P_0 действует как оптическая ловушка при низких температурах, поэтому в спектре свечения ответственного за ионы Bi^{3+} преобладает запрещенный переход $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$. При более высоких температурах термическое заселение состояния 3P_1 с более высокой энергией приводит к тому, что частично разрешенный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ имеет приоритет над запрещенным переходом $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$.

Например, в 2020 году Ху и др. сообщили о синтезе перовскитного люминофора $LiTaO_3$, легированного ионами Bi^{3+} , высокотемпературным твердофазным методом [41]. Новый синтезированный люминофор состава $LiTaO_3: Bi^{3+}$ излучает цвет голубого свечения при фотовозбуждении с максимумом,

расположенным при 430 нм, что объясняется переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в ионе Bi^{3+} (рисунок 1.5).

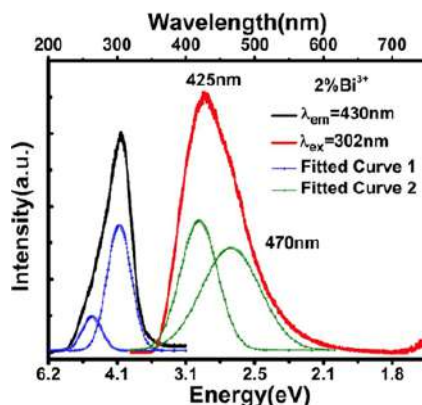


Рисунок 1.5 – Спектры возбуждения и излучения люминофора $\text{LiTaO}_3: 2,0\%\text{Bi}^{3+}$ [41].

В работе исследовательской группы Цзи и др. высокотемпературным твердотельным методом был синтезирован голубой люминофор состава $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6:\text{Bi}^{3+}$ [42] со структурой перовскита. В матрице $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ ионы Zn^{2+} и Ti^{4+} , находящиеся в позиции В, располагаются в структуре каменной соли, и считается, что ионы Bi^{3+} замещают ионы Gd^{3+} , занимая позицию типа А. При возбуждении на длине волны 375 нм люминофор может излучать узкополосный синий свет с длиной волны 400 – 500 нм, что объясняется переходом $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в ионе Bi^{3+} как показано на рисунок 1.6.

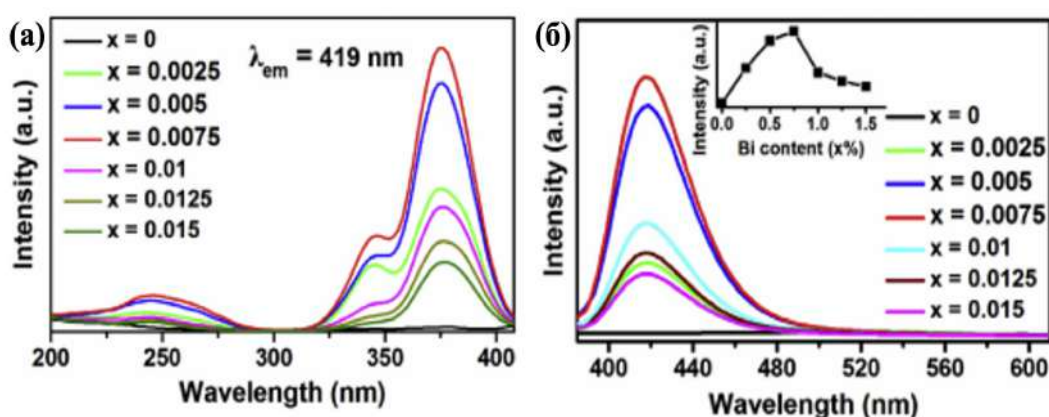


Рисунок 1.6 – (а) Спектр возбуждения ($\lambda_{\text{em}}=419$ нм); (б) спектр ФЛ люминофоров состава $\text{Gd}_{2-x}\text{ZnTiO}_6: x\text{Bi}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0,015$) при возбуждении на длине волны 375 нм. Вставка: зависимость интенсивности ФЛ от содержания ионов Bi^{3+} [42].

Как отмечалось ранее в разных матрицах светоизлучающие характеристики ионов Bi^{3+} будут различны. Например, в люминофоре состава NaTaO_3 : Bi^{3+} регистрировалось излучение с максимумом на 435 нм при возбуждении 250 нм [43]; люминофор состава CaSnO_3 : Bi^{3+} демонстрирует излучение с полосой свечения на 448 нм при возбуждении 308 нм [44]; спектр люминесценции люминофора состава $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Bi^{3+} проявляется на длине волны 405 нм при возбуждении 330 нм [45]; для люминофора LaAlO_3 : Bi^{3+} наблюдается излучение с максимумом полосы излучения на 418 нм при возбуждении 368 нм [46] и другие (как показано в таблице 1).

Таблица 1 – Излучающие свойства ионов Bi^{3+} в люминофорах со структурой перовскита

Люминофор	Полоса возбуждения	Полоса излучения	литература
LiTaO_3 : Bi^{3+}	302 нм	430 нм	[41]
NaTaO_3 : Bi^{3+}	250 нм	435 нм	[43]
CaSnO_3 : Bi^{3+}	308 нм	448 нм	[44]
CaZrO_3 : Bi^{3+}	300 нм	400 нм	[44]
CaTiO_3 : Bi^{3+}	360 нм	580 нм	[44]
LaAlO_3 : Bi^{3+}	285 нм	375 нм	[46]
LaGaO_3 : Bi^{3+}	308 нм	378 нм	[47]
LaInO_3 : Bi^{3+}	260 нм	515 нм	[46]
$\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$: Bi^{3+}	330 нм	405 нм	[45]
GdZnTiO_6 : Bi^{3+}	375 нм	430 нм	[42]
CaLaMgTaO_6 : Bi^{3+}	350 нм	440 нм	[48]
$\text{Ba}_2\text{GdNbO}_6$: Bi^{3+}	367 нм	473 нм	[49]
$\text{NaLaTa}_2\text{O}_7$: Bi^{3+}	300 нм	510 нм	[50]
KLaTa_2O_7 : Bi^{3+}	325 нм	550 нм	[50]
$\text{RbLaTa}_2\text{O}_7$: Bi^{3+}	310 нм	540 нм	[50]

1.2.2 Структура энергетических уровней иона – активатора Eu^{2+}

Ионы редкоземельных металлов, такие как Eu^{2+} , активно используются в настоящее время в люминофорах, излучающих в спектральном диапазоне 490 – 520 нм (голубое свечение). Электронная конфигурация Eu^{2+} – $[\text{Xe}]4f_7 5s_2 5p_6$, а основным излучающим переходом является разрешенный переход из возбужденного состояния $4f_6 5d_1$ в основное состояние $4f_7$. Поскольку электроны d

– слоя Eu^{2+} экранируются во внешнем слое, на них легко влияет окружение решетки – матрицы, поэтому его световой диапазон может варьироваться от ультрафиолетовой области до красной области [65 – 69]. То есть уровни энергии ионов – активаторов и свободных ионов в матрице не совпадают. Для свободного иона Eu^{2+} ширина запрещенной зоны между основным состоянием $4f$ и нижним возбужденным состоянием $5d$ велика и составляет около 4,216 эВ ($34\,000\text{ см}^{-1}$) [66].

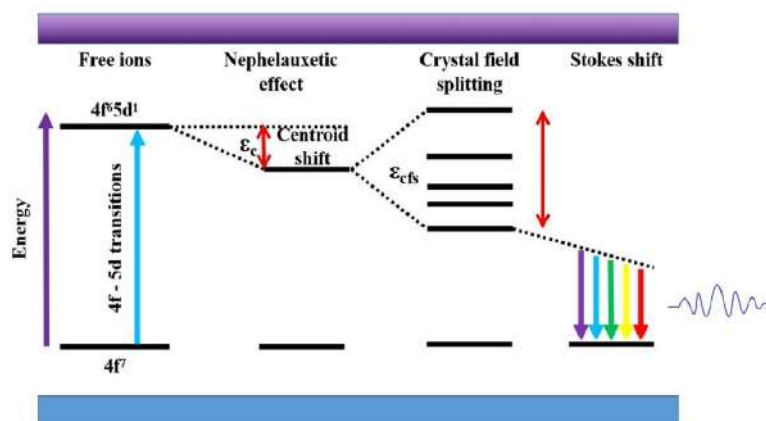


Рисунок 1.7 – Схема энергетических уровней иона Eu^{2+} [67]

Однако, когда Eu^{2+} легирован в решетку матрицы люминофора, на энергетический уровень $5d$ влияет основная среда, что приводит к смещению центроида (т. е. к эффекту перегруппировки электронного облака) и расщеплению кристаллического поля, при этом наблюдается смещение в красную область спектра. Спектр возбуждения люминофоров, легированных Eu^{2+} , определяется двумя факторами: центроидальным сдвигом и расщеплением кристаллического поля, а спектр излучения определяется положением нижнего энергетического уровня $5d$ и стоксовским сдвигом (рисунок 1.7). В целом Eu^{2+} в высокосимметричных позициях может обеспечивать узкополосное излучение, а позиции с низкими координационными числами могут способствовать красному излучению и даже излучению в ближней инфракрасной области. Поэтому, регулируя кристаллическую структуру матрицы, можно изменить смещение центра тяжести, расщепление кристаллического поля и стоксов сдвиг активированного Eu^{2+} люминофора, тем самым регулируя люминесцентные свойства активированного Eu^{2+} люминофора.

Гарсия, К.Р. и др. впервые сообщили о перовскитном люминофоре EuAlO_3 : Eu^{2+} , который был получен методом сжигания под давлением. Пик люминесценции этого люминофора расположен при 530 нм. Люминофор имеет широкое поглощение излучения при 398 нм (рисунок 1.8 а – б) [68].

Кроме того, группа Джакоа Бргоча сообщила о приготовлении твердофазным методом синтеза люминофора BaScO_2F : Eu^{2+} со структурой перовскита [32]. Спектр люминесценции, которого обусловлен двумя разными центрами свечения. Как показано на рисунке 1.8 в, люминофор имеет широкую полосу возбуждения в ближней УФ-области, а полоса люминесценции охватывает широкий диапазон излучения с максимумом на 481 нм, и, что более важно, его квантовая эффективность столь же высока как 80,3%, что является наиболее подходящим классом желто-зеленого люминофора для возбуждения в ближнем ультрафиолете.

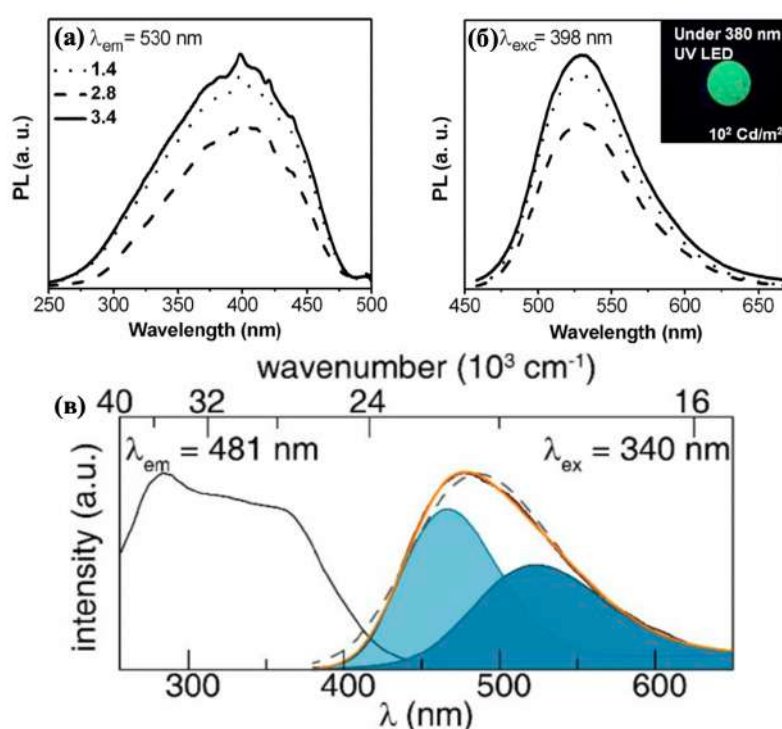


Рисунок 1.8 – Спектры возбуждения (а) и ФЛ (б) люминофора EuAlO_3 : Eu^{2+} [68].

(в) Спектры возбуждения и ФЛ люминофора BaScO_2F : Eu^{2+} [32].

В 2010 году Чжоу и др. сообщили, что красный оксидный люминофор $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5$: Eu^{2+} со структурой типа перовскита синтезирован в результате твердофазной реакции. В спектрах фотолюминесценции обнаружена широкая

красная полоса излучения при 620 нм, обусловленная излучательным переходом $4f^65d \rightarrow 4f^7$ ионов Eu^{2+} при возбуждении на длине волны 450 нм (рисунок 1.9) [69].

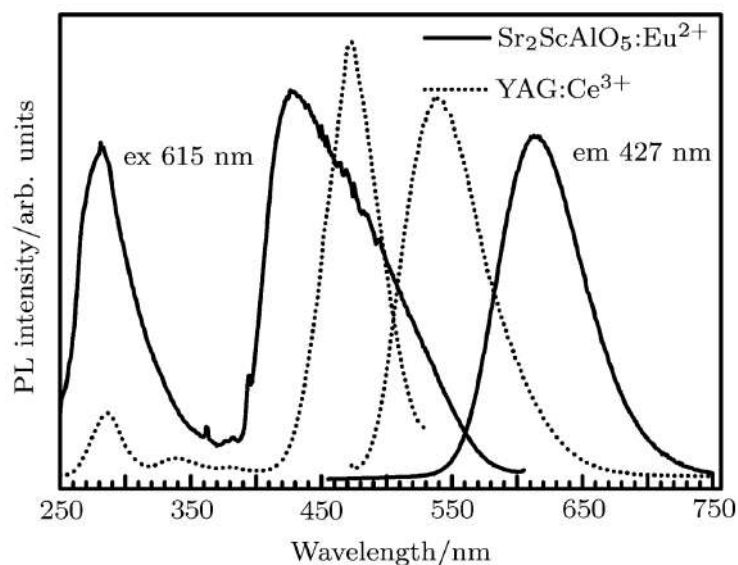


Рисунок 1.9 – Спектры возбуждения и излучения $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{ScAlO}_5$ [69].

1.3 Влияние компенсации заряда на люминесцентные свойства люминофоров

Модификация решетки люминофора является одной из наиболее эффективных стратегий для улучшения люминесцентных свойств уже известных соединений [70 – 71]. Такая модификация решетки люминофора может быть легко осуществлена путем совместного легирования, которое может изменить симметрию локального участка иона – активатора или индуцировать дефект, а затем изменить процесс релаксации излучения. Во многих литературных источниках сообщается, что ионы щелочных металлов, такие как Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ являются наиболее подходящими модификаторами решетки для усиления люминесценции за счет низких значений степеней окисления и больших ионных радиусов [72 – 80].

Например, Сонг сообщил, что активаторы трехвалентного диспрозия (Dy^{3+}) были легированы в матрицу $\text{Ba}_2\text{TeP}_2\text{O}_9$ (ВТП) методом твердофазного спекания, где ионы щелочных металлов ($\text{A} = \text{Li}^+$, Na^+ и K^+), со-легированы в качестве компенсатора заряда для улучшения люминесцентных характеристик [81]. Ионы

Dy^{3+} могут замещать ион Ba^{2+} . Неэквивалентное замещение приводит к появлению вакансии Ba (V_{Ba}): $3\text{Ba}^{2+} \rightarrow 2\text{Dy}^{3+} + V_{\text{Ba}}$. Дефектные структуры могут создавать центры тушения и снижать интенсивность люминесценции. Поэтому ионы моновалентных щелочных металлов A ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ и K^+) могут быть легированы в матрицу ВТР в качестве компенсаторов заряда для уменьшения дефектов решетки и улучшения интенсивности свечения [82]. На рисунке 1.10 а показаны профили дифрактограмм приготовленных образцов ВТР: $0,03\text{Dy}^{3+}$; $0,03\text{A}^+$, которые сохраняют ту же структуру, что и чистая фаза ВТР (JCPDS 97041 – 6032). Все рентгенограммы хорошо согласуются с данными образцов ВТР: Dy^{3+} , показанными на рисунке 1.10 а. Небольшое количество компенсаторов заряда A^+ в составе люминофора не изменило структуру матрицы ВТР.

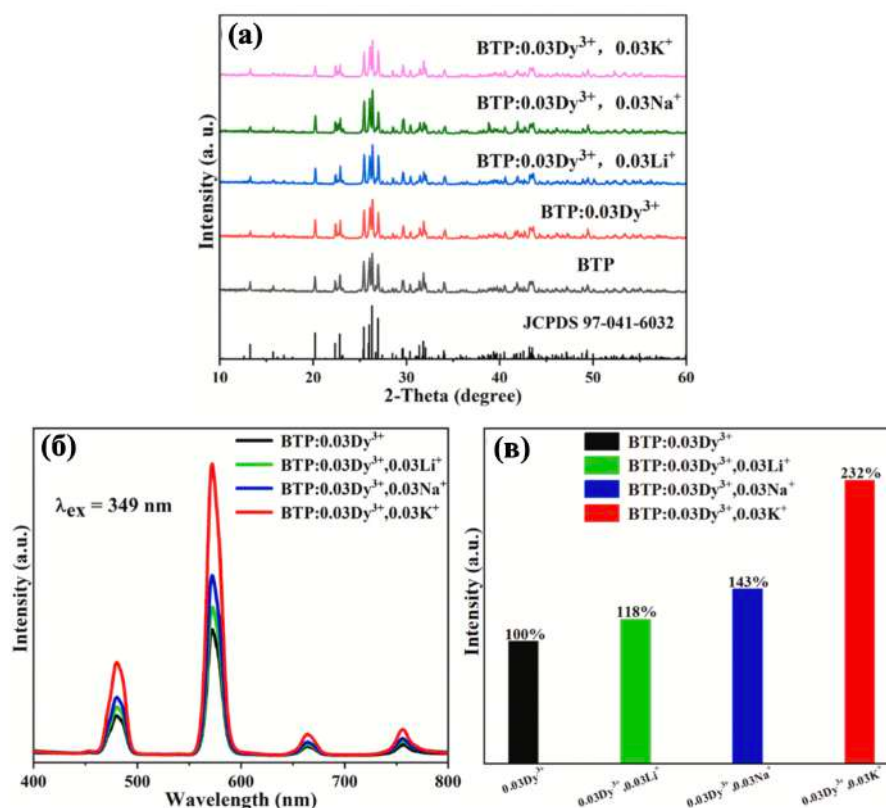


Рисунок 1.10 – (а) Рентгеновские дифрактограммы; (б) спектры ФЛ образцов ВТР: $0,03\text{Dy}^{3+}$ и ВТР: $0,03\text{Dy}^{3+}; 0,03 \text{A}^+$ ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ и K^+) при возбуждении на 349 нм и (в) интенсивность излучения в зависимости от компенсации заряда A^+ [81].

На рисунке 1.10 б. показаны спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex}} = 349 \text{ нм}$) образцов ВТР: $0,03\text{Dy}^{3+}; 0,03 \text{A}^+$ ($A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ и K^+). Было установлено влияние

концентрации катионов A^+ на интенсивность люминесценции люминофора ВТР, активированного Dy^{3+} . По сравнению с образцами ВТР: $0,03Dy^{3+}$, легирование катионами A^+ в качестве компенсатора заряда не привело к изменению положения и формы полос люминесценции, обусловленных 4-4f переходами в ионе Dy^{3+} . Примечательно, что интенсивность свечения ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03A^+$ ($A = Li^+, Na^+$ и K^+) выше по сравнению с люминофором ВТР: $0,03Dy^{3+}$, как показано на рисунке 1.10 в.

Поскольку легирование ионами A^+ может эффективно уменьшить вакансию решетки, интенсивность люминесценции ВТР: $0,03Dy^{3+}$ улучшается. Было установлено, что компенсаторы заряда в порядке убывания улучшают интенсивность свечения: K^+ , Na^+ и Li^+ . Особенно, по сравнению с ВТР: $0,03Dy^{3+}$; ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03K^+$ имеет 232% от первоначальной интенсивности. Разница в усиливающих эффектах компенсаторов заряда A^+ объясняется различием их ионных радиусов [83]. В восьми- или десяти координационном окружении ионные радиусы K^+ , Ba^{2+} , Na^+ и Li^+ уменьшаются по порядку [84]. Среди них разница в ионном радиусе между K^+ и Ba^{2+} наименьшая. Таким образом, легирование ионами K^+ в вакансию Ва может привести как к минимальному искажению решетки, так и к уменьшению структурной вакансии, что соответствует уменьшению безызлучательного переноса энергии. В результате усиливающий эффект легирования ионами K^+ как компенсатора заряда на интенсивность люминесценции является наилучшим. Кроме того, исследовались влияние концентрации со-легирования катионами A^+ на термическую стабильность активированного Dy^{3+} люминофора ВТР. При повышении температуры до 423 К, интенсивность излучения ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03 A^+$ ($A = Li^+$, Na^+ и K^+) сохраняется на уровне 72,7%; 74,2% и 81,9% от начальной интенсивности (рисунок 1.11 а – в). Совместное легирование ионами K^+ оказывает незначительное влияние на термическую стабильность ВТР: $0,03Dy^{3+}$. Однако совместное легирование ионами Li^+/ Na^+ приводит к снижению термической стабильности по сравнению с образцами состава ВТР: $0,03Dy^{3+}$. Как уже упоминалось выше, легирование ионами K^+ приводит к небольшому искажению

решетки и сохраняет структурную жесткость благодаря малой разнице в ионном радиусе между K^+ и Ba^{2+} .

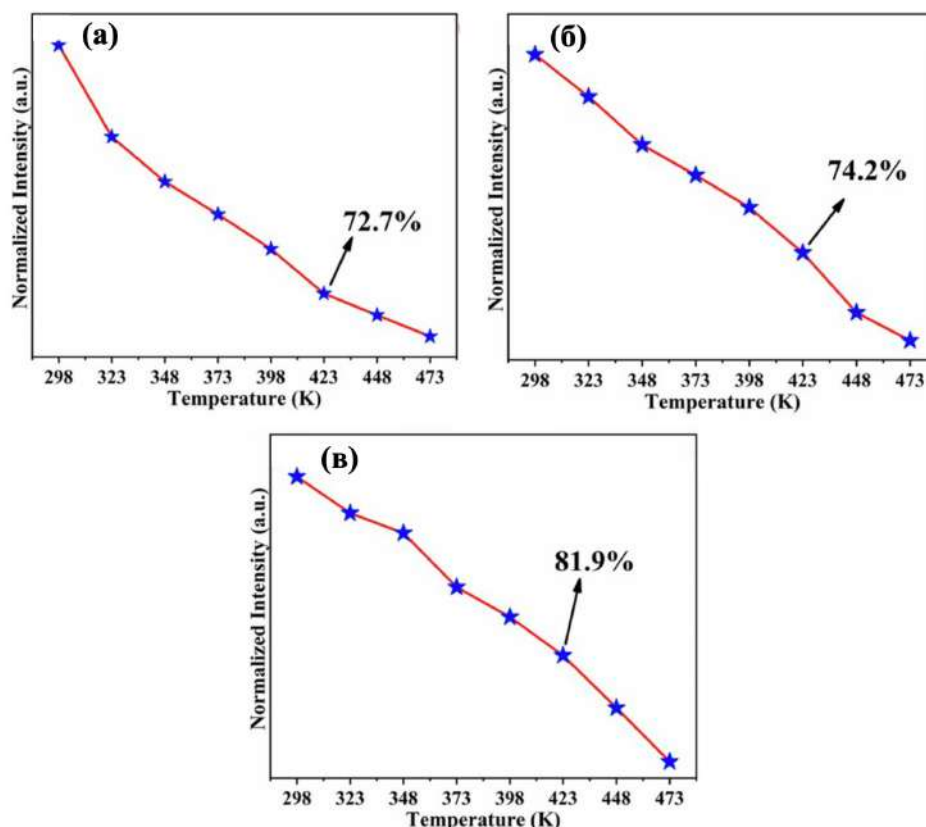


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения люминофоров ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03Li^+$; ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03Na^+$ и ВТР: $0,03Dy^{3+}$; $0,03K^+$ в интервале температур 298 – 473 К при возбуждении 349 нм [81].

Уао и соавторы провели исследование по влиянию компенсаторов заряда, включая ионы Li^+ , Na^+ и K^+ на синее излучение люминофоров состава $CaSb_2O_6: 0,75Bi^{3+}$ [85]. Как можно видеть из спектра свечения люминофора, рисунок 1.12, форма и положение полос свечения для образцов, содержащих ионы Li^+ , Na^+ и K^+ практически не меняется. С другой стороны, интенсивность излучения была улучшена введением ионов щелочных металлов, и интенсивность излучения $CaSb_2O_6: 0,75Bi^{3+}$; $0,75Li^+$; $CaSb_2O_6: 0,75Bi^{3+}$; $0,75Na^+$ и $CaSb_2O_6: 0,75Bi^{3+}$; $0,75K^+$ примерно в 1,24; 1,67 и 1,42 раза выше, чем у $CaSb_2O_6: 0,75Bi^{3+}$, соответственно.

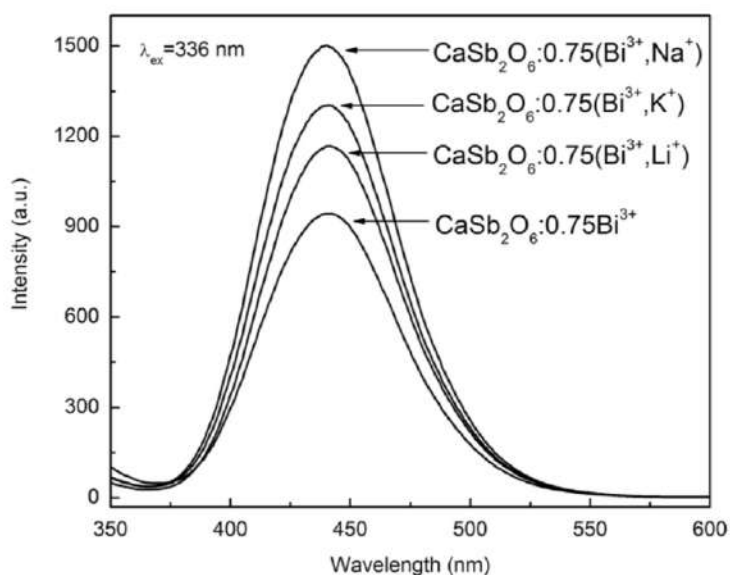
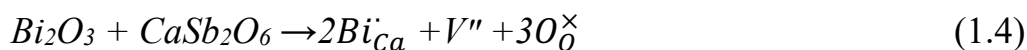
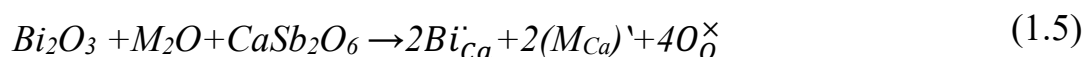


Рисунок 1.12 – Спектры ФЛ образцов $\text{CaSb}_2\text{O}_6: 0,75\text{Bi}^{3+}$ и $\text{CaSb}_2\text{O}_6: 0,75\text{Bi}^{3+}; 0,75\text{M}^+$ ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ и K^+) [85].

Предполагается, что в образце $\text{CaSb}_2\text{O}_6: 0,75\text{Bi}^{3+}$ замещение Bi^{3+} на Ca^{2+} сопровождается образованием вакансий Са для компенсации заряда. Поэтому химическая реакция дефектообразования может быть описана следующим уравнением [85]:



Однако компенсация заряда может быть реализована $(\text{M}_{\text{Ca}})'$ для Bi, M-допированного CaSb_2O_6 , как показано в уравнении (2).



Вакансия в решетке является центром тушения люминесценции [86]. Появление $(\text{M}_{\text{Ca}})'$ уменьшает содержание $(\text{V}_{\text{Ca}})''$ в CaSb_2O_6 и, таким образом, повышает излучательные свойства люминофора. Поскольку Na^+ имеет такой же ионный радиус (1,02 Å), как и Ca^{2+} (1,00 Å), ожидается, что включение Na^+ вызовет меньшее искажение кристаллической решетки по сравнению с Li^+ (0,76 Å) и K^+ (1,38 Å) в Bi, M-со-легированным CaSb_2O_6 люминофором. Это может быть причиной того, что $\text{CaSb}_2\text{O}_6: 0,75\text{Bi}^{3+}; 0,75\text{Na}^+$ демонстрирует самую интенсивную люминесценцию, как показано на рисунке 1.12.

1. 4 Влияние изменения микроокружения матрицы люминофора на люминесцентные свойства

Катионное/анионное замещение является важной стратегией для модификации новых материалов и улучшения светоизлучающих функциональных свойств уже известных соединений [87 – 109]. Как уже говорилось выше, на сегодняшний день получено много новых люминофоров для светодиодных источников света в зависимости от дизайна различных структурных моделей и открытия новых люминофоров путем выращивания кристаллов. Однако настройка и оптимизация фотолюминесценции по-прежнему важны для практического применения, поэтому структурная модификация путем катионного/анионного замещения также важна для реализации этой цели. Как правило, существуют две основные стратегии для осуществления структурной модификации существующих люминофоров, которые включают в себя замещение катиона и замещение аниона.

Изовалентные замещения на отдельных участках катионов или анионов могут изменять химический состав изоструктурной матрицы люминофора, и далее служат основной причиной изменения координационных сред активаторов, которые затем позволяют «настраивать» фотолюминесценцию ионов Eu^{2+} или Bi^{3+} [100]. Замещение катионов может происходить на положении катионов металлов в матрице, таких как щелочной металл, щелочноземельный металл, редкоземельные ионы, а также может происходить на центральных катионах ионных комплексов, таких как B^{3+} в $(\text{BO}_3)^{3-}$ или $(\text{BO}_4)^{5-}$; Si^{4+} в $(\text{SiO}_4)^{4-}$; Al^{3+} в $(\text{AlO}_4)^{3-}$ или $(\text{AlO}_6)^{9-}$; P^{5+} в $(\text{PO}_4)^{3-}$. Замещение катионов включает два механизма: (1) среднюю и (2) локальную модификацию решетки, которые могут быть использованы для объяснения наблюдаемой перестройки фотолюминесценции [110,111].

В целом свойства люминофоров часто связаны с замещением катионов в решетке матрицы люминофора ионами-активаторами для получения люминесценции, что приводит к несоответствию кристаллической решетки обусловленным различием ионных радиусов. Эти несоответствия приводят к

расширению или сжатию решетки, которое оказывает существенное влияние на расщепление кристаллического поля и, таким образом, дополнительно влияет на разность энергий между 5d и 4f состояниями ионов Eu^{2+} . Простая модель, иллюстрирующая механизм спектральной перестройки люминофоров путем управления уровнем допирования ионов Eu^{2+} , показана на рисунке 1.13 [112].

В процессе допирования ионов Eu^{2+} в решетку матрицы, если их ионные радиусы меньше, чем у катионов хозяина, происходит сжатие решетки (рисунок 1.13 а). Впоследствии длины связей активатор-анион уменьшаются, а взаимодействие между ионами активатора и анионными лигандами усиливается (рисунок 1.13 б), что приводит к большему расщеплению кристаллического поля и более сильному нефелауксетическому эффекту 5d энергетических уровней ионов Eu^{2+} . Наконец, в этой системе при постепенном увеличении концентрации активатора можно наблюдать свечение с красным смещением спектра излучения, тогда как при увеличении концентрации активатора происходит излучения с коротковолновым смещением (рисунок 1.13 б).

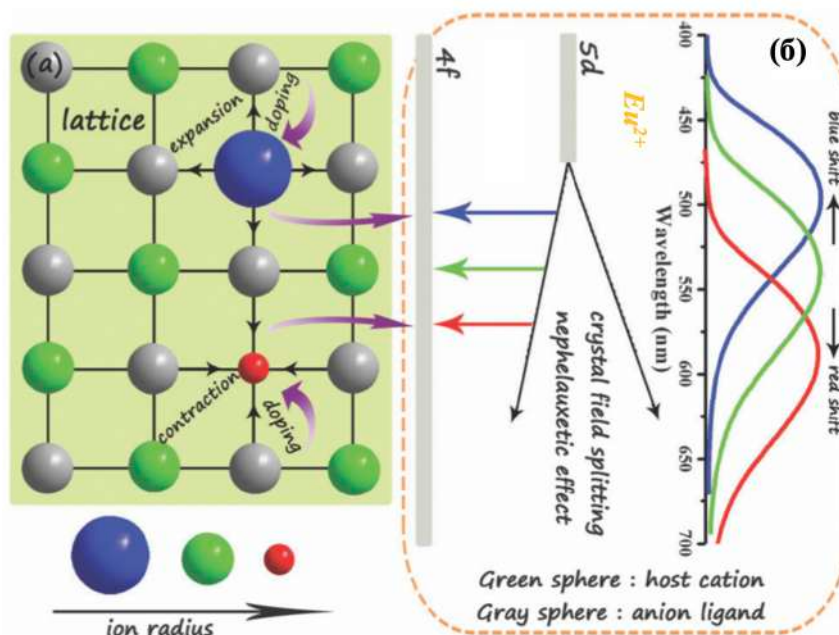


Рисунок 1.13 – Схематическое представление (а) изменения решетки матрицы люминофора. Зеленые и серые сферы представляют катионы и анионы лигандов, соответственно. (б) Механизмы спектрального красного и синего смещения, вызванные изменением кристаллической решетки [112].

Замещение аниона относится к другой общей стратегии настройки фотолюминесценции, поскольку взаимодействие активатора и аниона непосредственно изменяет разность энергий между 5d уровнями и основным состоянием ионов Eu^{2+} это называется нефелауксетическим эффектом. Более того, когда анионы имеют больший отрицательный заряд и меньший ионный радиус, это обычно обеспечивает более сильную ковалентную связь по сравнению с теми же катионами. Поэтому величина смещения центроида проявляется в порядке убывания: селениды > сульфиды > нитриды > оксиды > фториды, т.е. $\text{Se}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{N}^{3-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$ [108, 112]. Как правило, сульфидные и нитридные люминофоры, содержащие Eu^{2+} или Bi^{3+} , излучают в более длинноволновой части спектра, чем люминофоры оксидов. Основываясь на таких базовых знаниях о замещении катионов/анионов, мы продемонстрируем наиболее важные примеры, чтобы показать последние достижения в области светодиодных люминофоров.

Ортосиликатные люминофоры с общим составом M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Sr}$ и Ba), допированные Eu^{2+} , включая конечные или промежуточные составы, привлекли большое внимание в области твердотельного белого освещения [113 – 116]. В 1950 году Дженкинс и МакКиг впервые обнаружили этот вид щелочноземельных силикатов, активированных Eu^{2+} [114]. Ba_2SiO_4 и Sr_2SiO_4 кристаллизуются в орторомбической структуре $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Замещение катионов по-прежнему играет важную роль в модификации люминесцентных свойств.

Группа Сешадри провела детальное исследование локальной структуры и настройки фотолюминесценции, изоструктурных ортосиликатных люминофоров состава $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ [117]. На рисунке 1.14а показаны рентгеновские дифракционные картины высокого разрешения при комнатной температуре, полученные для всех составов при синхротронном возбуждении. Результаты показывают, что изменения в средней структуре отсутствуют, и все образцы представляют собой чистую фазу с одинаковыми дифракционными рефлексами.

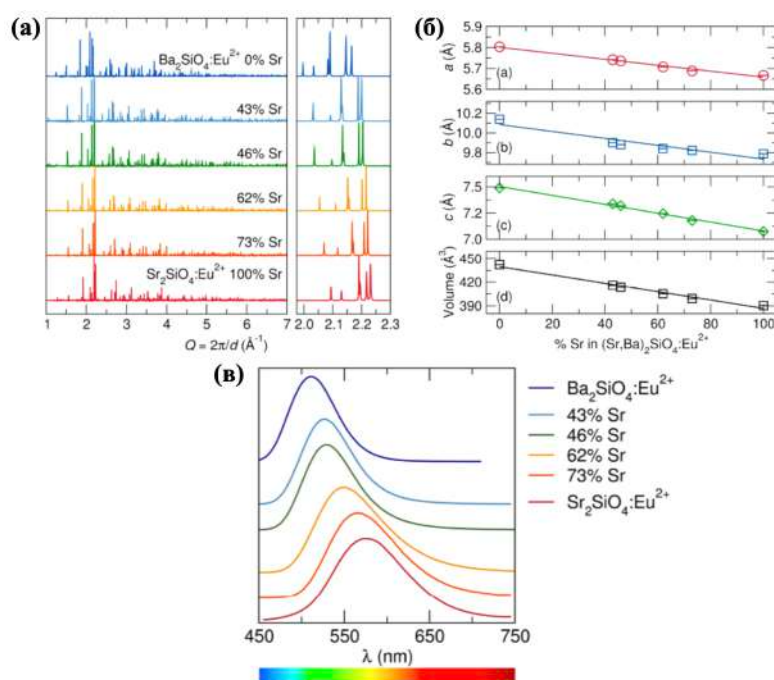


Рисунок 1.14 – (а) дифрактограммы, рассчитанные параметры кристаллической решетки (б) и спектры фотолюминесценции (в) изоструктурных люминофоров состава $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$: [117]

Более того, выделенные РФА рефлексы на рисунке 1.14а ясно указывают на сдвиги в основных дифракционных пиках. Как видно из рисунка 1.14 б, параметры элементарной ячейки a , b , c и объем ячейки (V) линейно уменьшаются по закону Вегарда при увеличении содержания Sr, что подтверждает образование изоструктурных люминофоров $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ и непрерывное уменьшение длины связи (Sr/Ba) – O. Считается, что средняя длина связи Eu – O также непрерывно уменьшается, когда ионы Eu^{2+} входят в участки Sr/Ba, что приводит к увеличению расщепления кристаллического поля, генерируя излучение со смещением в длинноволновую область спектра. Другая причина «красного» излучения объясняется более высоким содержанием ионов Eu^{2+} в узлах Sr/Ba1 при более высоком содержании Sr. Это вызывает больший нефеллауксетический эффект для ионов Eu^{2+} . Как показано на рисунке 1.14в, в спектрах фотолюминесценции люминофоров $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ при комнатной температуре, наблюдается смещение максимума полосы излучения (λ_{em}) от 511 нм для $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ до 574 нм для $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, демонстрируя широкую полосу излучения в

зелено-желтой области видимого спектра. Значение FWHM увеличивается с 64 до 100 нм при увеличении содержания Sr. Примечательно, что термическая стабильность люминофоров $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ улучшалась путем изменения соотношения Sr/Ba, а образец с промежуточным составом 46% Sr обладал наибольшей устойчивостью к термическому тушению люминесценции. Возможная причина этого эффекта заключается в том, что при промежуточных составах достигается оптимальная связь и формируется более жесткая кристаллическая структура, по сравнению с составами конечных членов.

Кроме того, новые неорганические материалы, управляемые анионами, дают нам больше возможностей для модификации фазовой структуры, и тогда можно реализовать настройку фотолюминесценции в $\text{M}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$. Парк сообщил о влиянии замен N^{3-} , Eu^{2+} и Ca^{2+} на фазовую структуру и люминесцентные свойства $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ [118]. На рисунке 1.15а приведено сравнение спектров люминофоров Sr_2SiO_4 (SSO) и $\text{Sr}_{2-y-z}\text{Ca}_z\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4: y\text{Eu}^{2+}$ (SCSON: Eu^{2+}), свидетельствующее о смещении пиков в результате замещения катиона/аниона. В SSOH: Eu^{2+} ($z = 0$) обнаружены два эмиссионных центра: Eu(I) и Eu(II). В процессе нитридирования происходит драматическое изменение кристаллического поля вокруг участка Eu(II) и небольшой эффект в участке Eu(I).

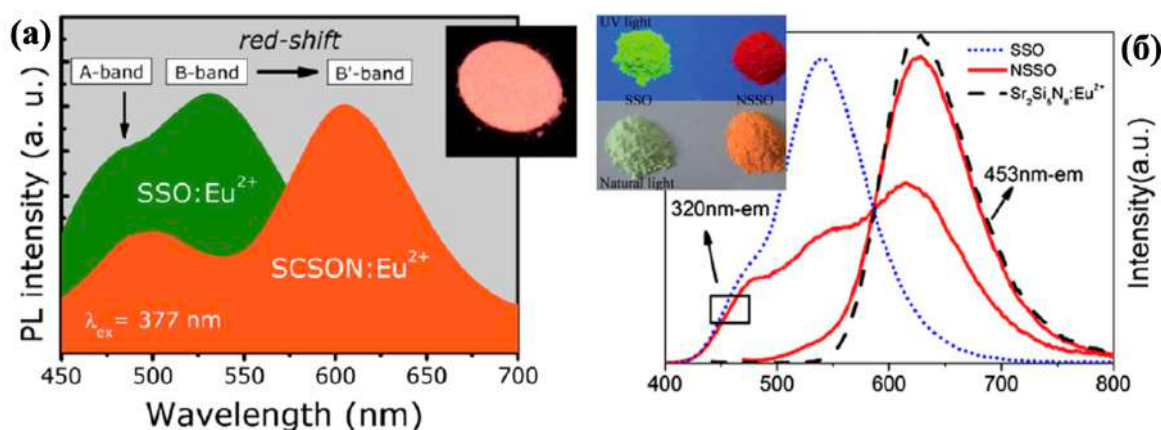


Рисунок 1.15 – (а) Сравнение спектров ФЛ Sr_2SiO_4 (SSO).

$\text{Sr}_{2-y-z}\text{Ca}_z\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4: y\text{Eu}^{2+}$ (SCSON: Eu^{2+}) и сдвиг пика через замещение катиона/аниона. (б) Эмиссионные спектры люминофоров $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ и модифицированного азотом $\text{Sr}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$, а также изображения люминофоров при УФ и естественном освещении [118 – 119].

По сравнению с зеленой эмиссией Eu (II) в SSO: Eu^{2+} , доминирующий пик эмиссии Eu (I) располагался в красном диапазоне эмиссии 605 – 630 нм, в зависимости от содержания Eu^{2+} . В SCSON: Eu^{2+} ионы Ca^{2+} преимущественно изменяли длину волны эмиссии Eu(I) и влияли на интенсивность эмиссии Eu(II). Джу сообщил о модификации координационного окружения вокруг Eu^{2+} в люминофорах Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} путем замещения N для достижения полноцветной эмиссии [119]. На рисунке 1.15б показаны спектры эмиссии люминофоров Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} и модифицированных N люминофоров Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} , а также изображения люминофоров при УФ и естественном освещении. Включение небольшого количества азота в люминофоры Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} позволяет добиться красной эмиссии с высокой термической стабильностью, что может быть связано с модификацией локального координационного окружения ионов Eu. Кроме этих двух докладов, существует множество других работ, посвященных анионному замещению фосфоров M_2SiO_4 : Eu^{2+} . Например, Сон сообщил о получении люминофоров $\text{Sr}_2\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$: Eu^{2+} методом искрового плазменного спекания [120]. Однако существующие фазы не были четко разделены. Гу сообщил о фосфорах Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} , легированных N. После нитридирования эмиссионные спектры были настроены на большую длину волны, а полоса возбуждения около 450 нм была усилена, чтобы соответствовать синим светодиодным чипам [121]. Ли сообщил о люминофорах $(\text{Sr},\text{M})_2\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4$: Eu^{2+} ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} и Ba^{2+}). Установлено, что кристаллическая структура Sr_2SiO_4 сохраняется даже после процесса нитридирования. Более того, когда ионы M^{2+} (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) были заменены на ионы Sr^{2+} , эмиссионные спектры значительно изменились в зависимости от ионного размера ионов M^{2+} и участков Eu^{2+} [122].

Для активатора на его люминесцентные характеристики сильно влияет кристаллическое поле, в основном из-за: эффекта ковалентной связи, эффекта кристаллического поля и Стоксова сдвига.

(1) Эффект ковалентной связи: также известный как эффект расширения электронного облака, он связан с ковалентностью иона – активатора и координационного аниона решетки в матричном материале. Поскольку

электроотрицательность комплексного аниона уменьшается, химическая связь будет соответственно усиливаться, а центр тяжести энергетического диапазона 5d сместится вниз, что в итоге приведет к красному смещению спектра [123 – 124].

(2) Эффект кристаллического поля: относится к изменению кристаллического поля вокруг иона – активатора по мере того, как люминесцентный центр в материале матрицы (координационный объем иона редкоземельного элемента и симметрия лиганда) создают энергетический уровень активатора. расщепление ионов и кристаллическое поле Чем больше интенсивность (уменьшение координационного объема и координационного числа), тем больше степень расщепления энергетических уровней, вызывающая спектральное красное смещение [125 – 168].

(3) Стоксов сдвиг: относится к разнице между энергиями поглощения и излучения, которая определяет сложность безызлучательного перехода электронов в возбужденном состоянии редкоземельных ионов [127].

Конструкция с замещением катиона для изменения окружения кристаллического поля люминесцентного центра для достижения спектральной настройки является эффективным путем разработки люминофоров с высококачественными фотолюминесцентными свойствами. Преимущества варьируются от настройки смещения пика излучения в красное/синее поле до повышения эффективности люминесценции или термической стабильности [128 – 147]. Например, Группа Цзи Чанъяня приготовила высокотемпературным твердотельным методом голубой люминофор $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6: \text{Bi}^{3+}$ со структурой перовскита [42]. При возбуждении на длине волны 375 нм люминофор может излучать узкополосный синий свет с длиной волны 400 – 500 нм. Однако квантовая эффективность люминофора составляет всего 18%, а термическая стабильность не идеальна: при 150 °C сила света ослабевает почти наполовину, поэтому ее необходимо дополнительно улучшать.

Исследовательская группа профессора Т. Си подготовила новый тип синего люминофора $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6: \text{Bi}^{3+}$, заменив ионы Gd^{3+} в $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ ионами La^{3+} , и дополнительно скорректировала окружение кристаллического поля вокруг ионов

Bi^{3+} , частично заменив ионы Mg^{2+} ионами Zn^{2+} , что привело к изменению положения эмиссии. от 405 нм до постоянного красного смещения до 433 нм (рисунок 1.16 а – б). В то же время изменение соотношения Zn/Mg повысило квантовую эффективность синего люминофора до 75% [45].

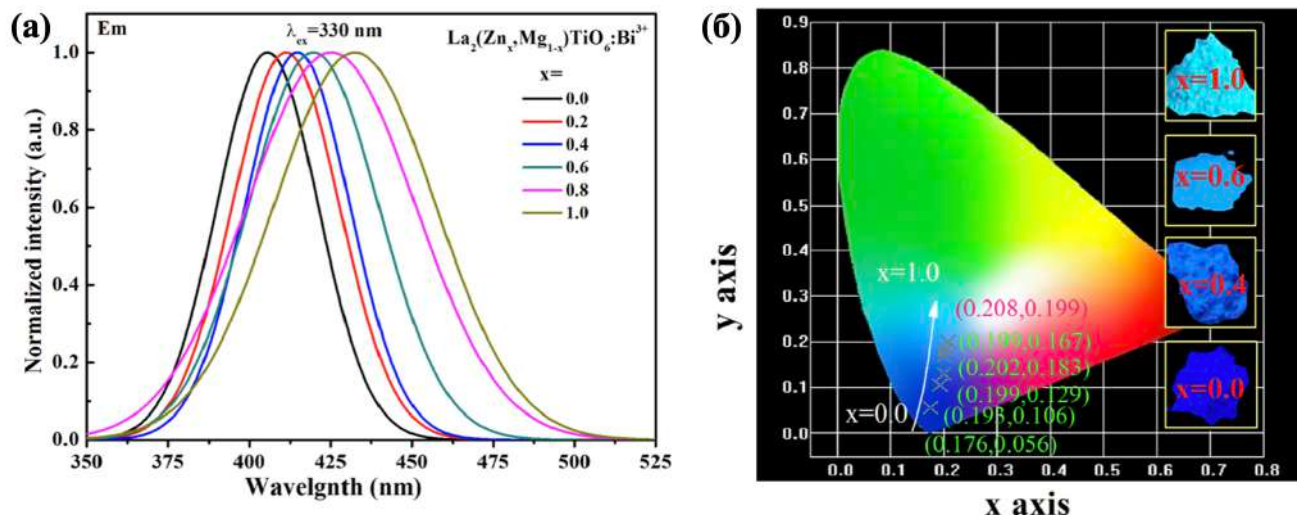


Рисунок 1.16 – (а) Нормированные спектры излучения твердых растворов $\text{La}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{TiO}_6: \text{Bi}^{3+}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0$) при возбуждении на длине волны 330 нм. (б) Координаты цветности CIE и цифровые фотографии твердых растворов $\text{La}_2(\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x})\text{TiO}_6: \text{Bi}^{3+}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ и $1,0$) [45].

В 2022 году Шрути Харияни и др. сообщили об успешном создании новых люминофоров, излучающих зеленый свет, путем замещения Sr^{2+} в перовските $\text{BaScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}$ [34]. Синтез твердого раствора $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{ScO}_2\text{F}$ ($x = 0; 0,075, 0,15; 0,25; 0,40$) вызывает 30 нм красное смещение голубого излучения родительского люминофора в зеленую область видимого спектра (от 487 нм до 516 нм) из-за ионов Sr^{2+} с меньшим радиусом заменяют ионы Ba^{2+} большего радиуса, что приводит к увеличению уровня расщепления кристаллического поля Eu^{2+} (рисунок 1.17).

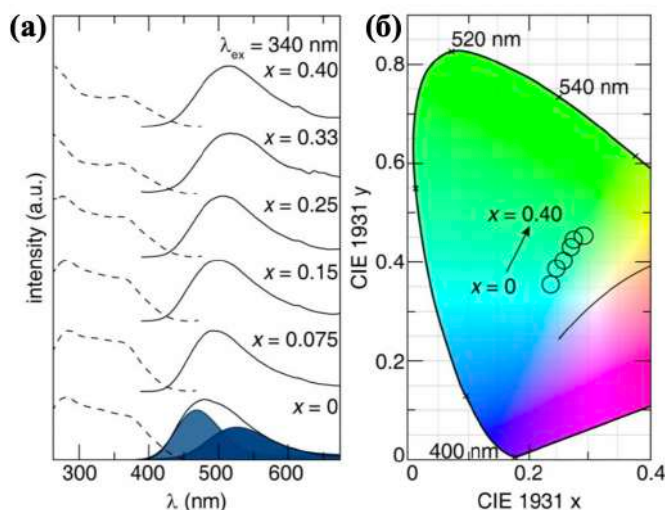


Рисунок 1.17 – (а) Спектр возбуждения (пунктирная линия) и спектр излучения (сплошная линия), где два синих гауссовых пика представляют собой излучение от двух кристаллографически независимых сайтов Eu^{2+} , (б) цветовые координаты CIE [34].

Серия твердых растворов люминофоров состава $\text{Y}_3\text{Sc}_2(\text{Al},\text{Ga})_3\text{O}_{12}$, допированных Ce^{3+} , была рассмотрена Ueda et al [167]. Ион Sc замещается на октаэдрических сайтах. Впоследствии часть тетраэдрического Al^{3+} была замещена Ga^{3+} . Спектры ФЛ, возбужденные при 440 нм, и спектры ФЛ возбуждения люминесценции Ce из образцов показаны на рисунке 1.18 а.

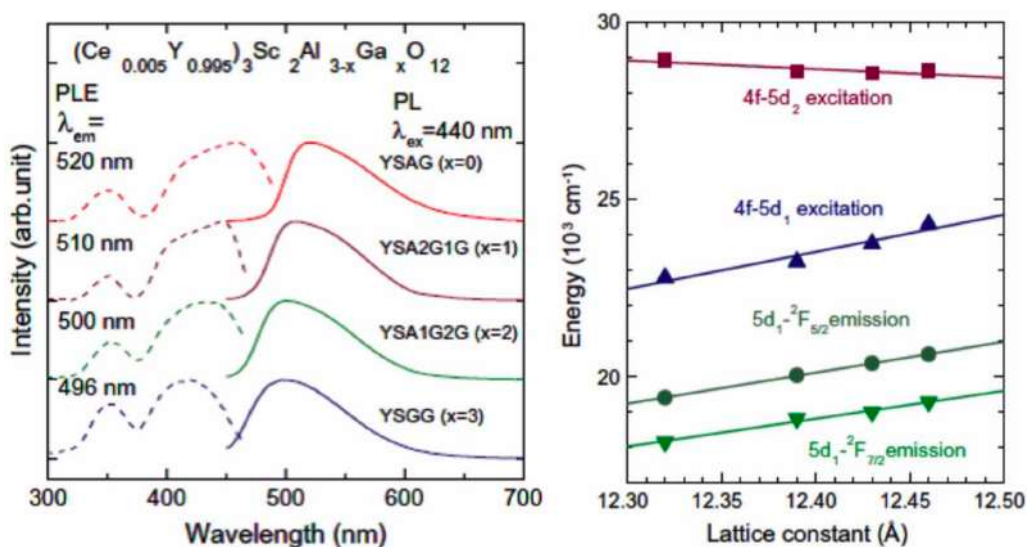


Рисунок 1.18 – (а) ФЛ и ФЛ возбуждения спектры твердых растворов YAGG: Ce^{3+} ; (б) Зависимость энергий переходов полос возбуждения Ce^{3+} в твердых растворах YAGG: Ce^{3+} от постоянной решетки [167].

Пик люминесценции в $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YSAG:Ce), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Al}_2\text{GaO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YSA2G1G: Ce), $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{AlGa}_2\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YSA1G2G: Ce) и $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YSGG: Ce) расположен при 520, 510, 500 и 496 нм, соответственно (рисунок 1.18 а). Пик люминесценции смещается в синюю сторону с увеличением содержания Ga. В спектрах ФЛ возбуждения две полосы возбуждения, наблюдаемые примерно при 340 нм и 430 нм, объясняются переходами с основного уровня 4f на уровни 5d₁ и 5d₂. Энергии переходов Ce^{3+} в образцах показаны в зависимости от постоянной решетки на рисунке 1.18 б. Полоса возбуждения 4f→5d₂ смещается к более низким энергиям, а пики возбуждения и испускания 4f→5d₁ смещаются к более высоким энергиям с увеличением постоянной решетки. Синий сдвиг уровня 5d₁ с увеличением содержания Ga в тетраэдрическом сайте вызван в основном уменьшением расщепления кристаллического поля 5d₁→5d₂, а не центроидным сдвигом [167].

1.5 Методы синтеза люминофоров

Существует большое разнообразие методов синтеза люминофоров, наиболее распространенные из них являются: высокотемпературный твердофазный метод синтеза, гидротермальный синтез, совместное осаждение и золь-гель метод. Все образцы перовскитных люминофоров в диссертационной работе были синтезированы методом высокотемпературной твердофазной реакции.

1.5.1 Метод высокотемпературного твердофазного синтеза

Образцы порошков люминофора могут быть синтезированы при высокой температуре традиционным высокотемпературным твердофазным методом. В процессе подготовки этого метода скорость реакции образца относительно низкая, время реакции велико, температура окружающей среды высока, а энергопотребление теряется. Преимущество использования этого экспериментального метода заключается в том, что он позволяет успешно реализовать множество преимуществ, таких как более высокая чистота цвета

синтезированного люминофора, хорошая световая яркость образца, энергосбережение и защита окружающей среды. Во-вторых, стоимость используемых инструментов очень низка, технический уровень относительно зрел, а физическая среда, которую может потребоваться смоделировать для синтеза образцов, относительно проста, а среда, необходимая для синтеза, относительно проста, поэтому этот метод может быть применен к массовому производству [169 – 174].

В этом методе сырье сначала измельчается, чтобы преобразовать порядок величины в порошок микронного размера. В лаборатории при измельчении более тонких порошков для измельчения используют агатовую ступку. При приготовлении промышленных продуктов, если используется сырье более высокого качества, необходимо одновременно использовать для измельчения шаровую мельницу. Эти частицы исходного материала можно эффективно сделать относительно меньшими, и реакция будет более однородной и полностью смешанной. Из-за различных условий подготовки образцов и исходных материалов для образцов максимальный диапазон температур, необходимый для реакции образца, обычно составляет 600 – 1700 °C, а общее время реакции составляет примерно 3 – 12 часов. Если требования к температуре образца слишком низкие, а температура реакции неравномерная и недостаточная, невозможно будет сформировать стабильный и хороший люминесцентный центр. Когда температура реакции слишком высока, образец будет очень сильно спекаться, что повлияет на световое излучение образца и потребует много электроэнергии. Следовательно, необходимо протестировать образец, чтобы получить подходящую температуру, и сделать несколько попыток спекания.

Например, Сунь и др. приготовили серию соединений $\text{LiBa}_{1-x}\text{PO}_4: x\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) с помощью обычной твердофазной реакции. Они сообщили, что наиболее термически стабильные синяя, зеленая и красная эмиссии были получены для люминофора $\text{LiBaPO}_4: \text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) [172]. В качестве исходных материалов использовались реактивы Li_2CO_3 , BaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Eu_2O_3 , Tb_4O_7 и Sm_2O_7 . Их стехиометрические смеси сначала нагревали до 600 °C и

выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. Полученные порошки $\text{LiBaPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ и $\text{LiBaPO}_4\text{:Tb}^{2+}$ были тщательно перемешаны и затем нагреты при 1050°C в течение 3 часов в атмосфере активного угля, а порошки $\text{LiBaPO}_4\text{:Sm}^{3+}$ были тщательно перемешаны и нагреты при 1050°C в течение 3 часов в атмосфере воздуха. Тамракар и др. синтезировали люминофор из оксида гадолиния (Gd_2O_3) традиционным методом твердофазной реакции [173]. В качестве исходного материала использовался нитрат гадолиния высокой чистоты $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99%). Фиксированное количество $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ взвешивали и измельчали в мелкий порошок с помощью агатовой ступки и пестика. Измельченный образец помещали в алюминиевый тигель и нагревали при 1100°C в течение 1 часа, после чего проводили сухое измельчение и далее нагревали при 1400°C в течение 4 часов в муфельной печи. Образец охлаждали при комнатной температуре в той же печи (рисунок 1.19).

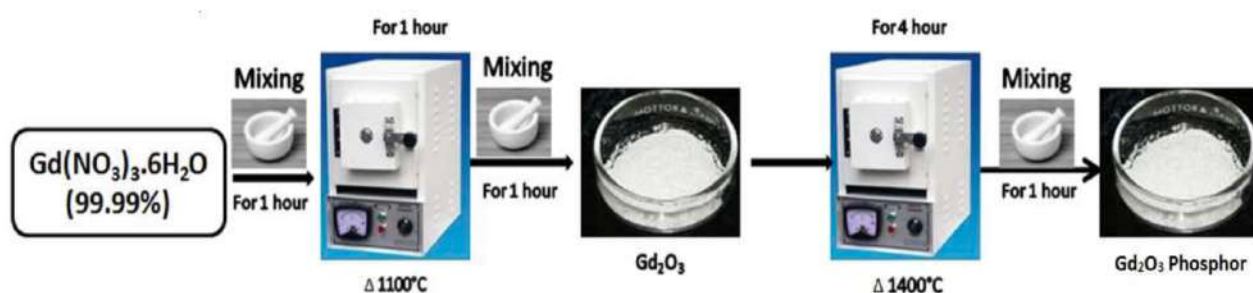


Рисунок 1.19 – Синтез люминофора Ga_2O_3 высокотемпературным твердофазным методом [173]

1.5.2 Сольвотермальный метод

Сольвотермальный метод синтеза – это процесс, происходящий в закрытой системе, требующий высоких температур и давления для того, чтобы вызвать химическую реакцию или разложение материалов-предшественников с образованием желаемого соединения непосредственно из раствора. Сольвотермальный метод применим как к водным, так и неводным формам растворителей. Некоторые из растворителей, предпочтительных для этого метода, – вода, этанол, метанол, аммиак, диоксид углерода, соляная кислота, фтористоводородная кислота и т. д. Термин "сольвотермальный" можно заменить

на "гидротермальный", когда в качестве растворителя используется вода. Процесс включает в себя смешивание прекурсоров в растворителе, а затем их герметизацию в автоклаве. Затем автоклав нагревается при температуре выше точки кипения растворителя. Автоклав действует как замкнутая система, которая повышает температуру и давление раствора и впоследствии кристаллизует растворенный материал. При правильном выборе состава прекурсора и условий реакции можно получить наночастицы высокой чистоты и однородно диспергированные с очень узким распределением по размерам. Этот метод не требует высокотемпературной обработки. Несмотря на низкотемпературный синтез, этот метод позволяет получать люминофоры с высокой кристалличностью. Размер, морфология и фазообразование люминофоров сильно зависят от температуры реакции, pH, растворителя и состава прекурсоров. Основным недостатком этого метода заключается в невозможности получения большого количества люминофоров за один цикл. Небольшие размеры автоклавов ограничивают массовое производство люминофоров.

Например, люминофоры $Y_2Zr_2O_7: Er^{3+}/Li^+$ были синтезированы методом гидротермальной реакции [175]. Исходные реактивы $Y(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$, Li_2CO_3 , Er_2O_3 были взвешены в соответствующем стехиометрическом соотношении. Стехиометрический расчет проводили, фиксируя концентрацию Er^{3+} на уровне 4 моль%. Нитратные растворы Li и Er, а именно $LiNO_3$ и $Er(NO_3)_3$, были приготовлены путем растворения соответствующих оксидов в соответствующем количестве разбавленной HNO_3 и нагревания при перемешивании до получения прозрачного раствора. Водные растворы исходных материалов смешивались и полностью растворялись при магнитном перемешивании. Соответствующее количество раствора аммония (NH_4OH) было добавлено к вышеуказанной смеси для поддержания значения pH между 9 и 10. После непрерывного энергичного перемешивания был получен молочный коллоидный прекурсор. Затем прекурсор заливали в закрытый автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, чтобы раствор занял 80% от общего объема. Герметичный автоклав выдерживали в печи в течение 20 ч при температуре 200 °C. После естественного охлаждения

при комнатной температуре осадок собирали и промывали несколько раз этанолом и дистиллированной водой. Высушенный остаток затем отжигали при 1000°C в течение 3 ч на воздухе для получения конечного продукта. Метод подготовки кратко представлен на рисунке 1.20.

Некоторые из люминофоров, успешно приготовленных этим методом, включают $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9$: Eu^{3+} ; Ba^{2+} [176]; CaWO_4 : Eu^{3+} [177]; YAG : Ce^{3+} [178]; YF_3 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Pr}$) [179]; YBO_3 : Tb^{3+} [180]; BaGeF_6 : Mn^{4+} [181].

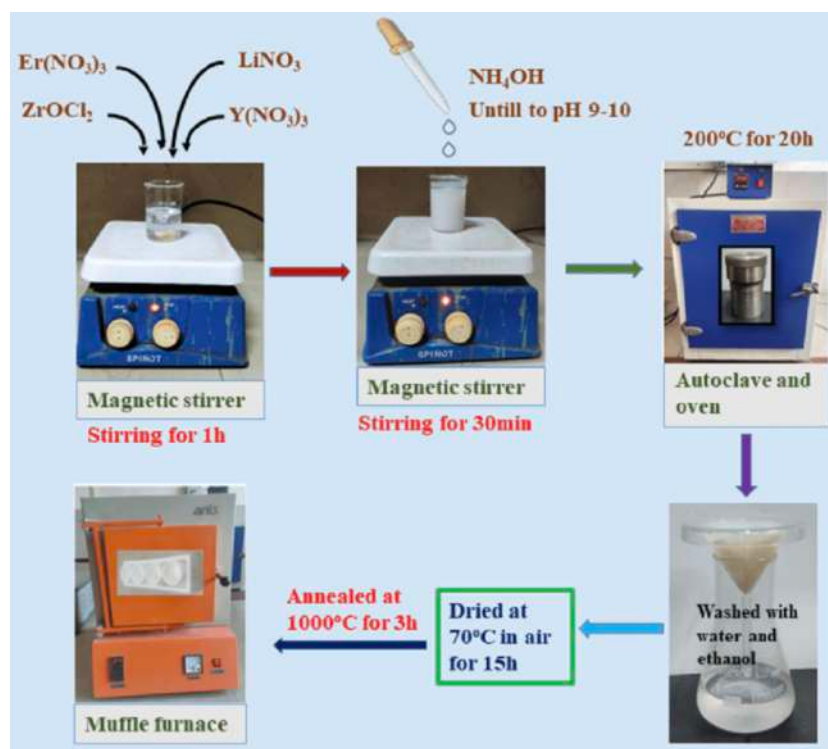


Рисунок 1.20 – Синтез люминофоров $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: $\text{Er}^{3+}/\text{Li}^{+}$ гидротермальным методом [175]

1.5.3 Метод соосаждения

Методы соосаждения лучше всего подходят для получения люминофоров на основе фторидов, оксидов или оксифторидов. В основном для проведения синтеза предпочтительны хлоридные, нитратные или ацетатные прекурсоры [182]. Прекурсоры растворяют в растворителе (предпочтительно дистиллированной воде, этаноле, циклогексане или N-N-диметилформальдегиде), которые затем смешивают вместе. К этому раствору медленно добавляют осаждающий агент при

постоянном перемешивании. В результате образуются гидроксидные, фторидные или карбонатные соединения в виде осадка. Осажденные частицы люминофора промывают несколько раз в дистиллированной воде для удаления любых водорастворимых примесей, присутствующих в выходе. Это может быть сделано либо путем фильтрования, либо центрифугированием. Затем конечный продукт необходимо высушить в печи для разложения гидроксидов или карбонатов, а затем подвергнуть высокотемпературному отжигу для кристаллизации порошка. Условием успеха этого метода является то, что конечный продукт должен выпадать в осадок из раствора и не должен быть растворимым в растворителе. Следовательно, растворимость прекурсоров и конечного продукта должна быть подтверждена заранее. Данный метод позволяет получать частицы однородного размера с узким распределением по размерам при правильном выборе прекурсоров, осаждающего агента и растворителя, контролируя pH раствора, определяя скорость перемешивания и нагрева раствора и порядок добавления прекурсоров. Было замечено, что метод соосаждения вызывает лучшую реакцию в кислых условиях. С другой стороны, образование более крупных кристаллитов с меньшим количеством поверхностных дефектов возможно в щелочных условиях. Следовательно, интенсивность фотолюминесценции более выражена в щелочных или кислых условиях, в то время как умеренные значения pH не поддерживают такую интенсивную эмиссию [183]. Люминофоры $\text{YPO}_4: \text{Tb}^{3+}$ [183], $\text{Ca}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3: \text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) [184], $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4: \text{Eu}^{3+}$ [185], $\text{K}_2\text{NaGaF}_6: \text{Mn}^{4+}$ [186], были синтезированы методом химического соосаждения для белых светодиодов.

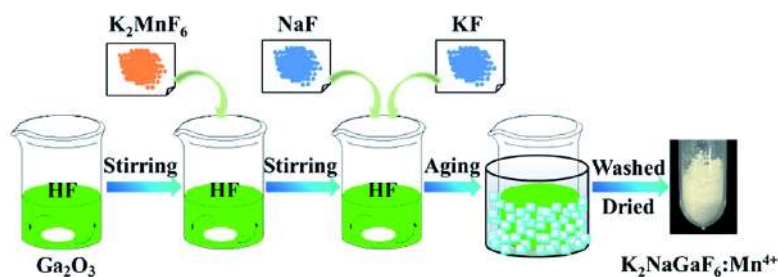


Рисунок 1.21 – Схема синтеза люминофоров $\text{K}_2\text{NaGaF}_6: \text{Mn}^{4+}$ методом соосаждения [186].

1.5.4 Золь-гель метод

Метод золь-гель обычно применяется для получения люминофоров наномикронного размера с равномерным распределением частиц по размерам. Этот метод включает смешивание растворов прекурсоров (в форме нитратов металлов) в дистиллированной воде вместе с хелатирующим реагентом и поверхностно-активным веществом [187 – 188]. В качестве хелатирующего реагента обычно используется лимонная кислота, а наиболее предпочтительным поверхностно-активным веществом для синтеза люминофоров является полиэтиленгликоль (ПЭГ). Полученный раствор выдерживают при перемешивании при температуре около 80°C и через некоторое время происходит конденсация с образованием полимерной сети, что приводит к образованию золя, а затем геля. Гелеобразование происходит при внезапной потере текучести в растворе, и он принимает форму упругого твердого тела. Затем полученный продукт подвергается термической обработке для удаления органического содержимого из люминофора. Иногда возникает необходимость отжига люминофоров при температуре более 500°C для удаления содержания ПЭГ. Контролируя соотношение хелатирующего агента, поверхностно-активного вещества и ионов металла, можно варьировать размер и морфологию конечного продукта. Во многих случаях, когда лантанидные элементы доступны в форме оксидов, они могут быть преобразованы в нитратную форму путем растворения стехиометрического количества оксидов лантанидов в конц. растворе HNO_3 . Затем раствор лантаноидов в азотной кислоте нагревают при помешивании и добавляют несколько капель дистиллированной воды для разбавления раствора. Хотя золь-гель известен превосходной чистотой и высоким качеством получаемого продукта, он отстает из-за длительных процедур. Иногда золь-гель процесс также называют методом Печини. Однако метод Печини – это лишь небольшая модификация первоначально предложенного метода золь-гель. Метод Печини был разработан для обработки материалов, в которых отсутствуют благоприятные равновесия гидролиза. В то время как золь-гель включает контролируемый гидролиз соединений с образованием геля, который

высушивается с образованием ксерогеля, аэрогеля, амбигеля или криогеля (в зависимости от процессов сушки для удаления растворителя), метод Печини включает образование цитратного геля, который подвергается сжиганию для удаления растворителя. Некоторые люминофоры, приготовленные золь-гель методом, включают $\text{SrGdAlO}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$) [189], $\text{LaAlO}_3: \text{Tb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [190], $\text{LaOCl}: \text{Tb}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [191], $\text{GdNbO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$ [192] и т. д.

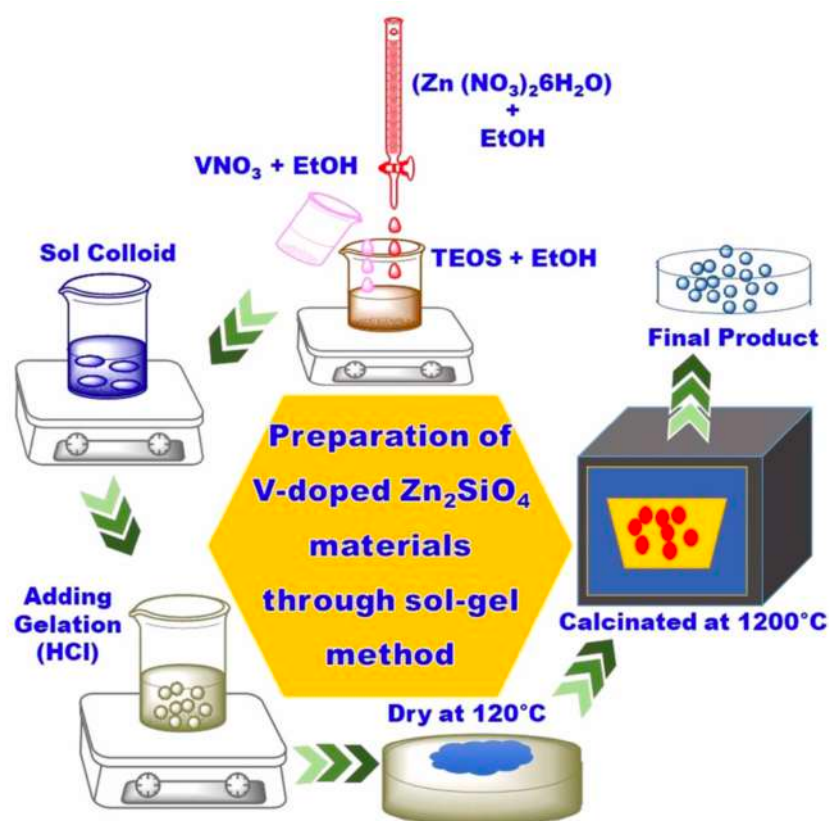


Рисунок 1.22 – Схема синтеза люминофоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{V}$ методом золь-гель [188]

1.6 Выводы

Анализ литературы показывает, что в настоящее время, люминофоры считаются энергосберегающими, эффективными преобразователями излучения. Устройства на основе светодиодов широко используются в освещении, дисплеях, борьбе с контрафактной продукцией и других областях. Среди различных составов неорганических люминофоров люминофоры со структурой перовскита демонстрируют высокоэффективные светоизлучающие характеристики. В частности, при легировании различными катионами узлы решетки А или В

приводят к локальным искажениям в кристаллической структуре, что может оказывать влияние на изменение кристаллической симметрии, электронной структуры и напряженности кристаллического поля, что в итоге сказывается на возможности изменения спектрального состава и эффективности преобразования излучения. Используя ионы-активаторы (европия, висмута) можно «регулировать» спектральные характеристики излучения, формируя необходимые уровни цветопередачи.

К настоящему времени оксидные люминофоры со структурой перовскита стали перспективным кандидатом в качестве люминесцентных материалов. Однако недостаток красного и голубого компонентов свечения в спектре излучения люминофоров недостаточен для формирования качественного цветоотображения. Комплексные фундаментальные исследования получения перовскитных люминофоров и их связь с химическим строением лигандного окружения, является одной из ключевых задач, решение которой открывает пути для направленного создания эффективных практически значимых люминесцентных материалов. Работа направлена на исследование физических основ влияния ионов активаторов на люминесцентные свойства оксифторидных перовскитных люминофоров состава BaScO_2F .

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ

Люминесцентные свойства неорганических люминофоров определяются совокупностью многих факторов, таких как выбранный метод приготовления, чистота приготовленного сырья и выбор инструмента для приготовления. Ниже кратко описаны выбранный в данной работе метод приготовления люминофора, а также сырье и оборудование, используемые для приготовления образцов.

В обзоре литературы представлены основные способы получения люминофоров. В диссертационной работе основным методом получения перовскитных люминофоров состава $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{R}^+ (\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+)$, люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%) и $\text{Ba}_{0,94-x-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: xEu}^{2+}; \text{yBi}^{3+}; \text{yK}^+$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$ моль%; $y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001; 0,002$ моль%) выбран высокотемпературный твердофазный метод синтеза. Обусловлено это тем, что метод синтеза является наиболее простым и широко используемым. Высокотемпературный твердофазный метод синтеза является экологически чистым и нетоксичным и, в то же время, подходит для получения люминофоров с низкой концентрацией легирования.

2.1 Объекты исследования и методика получения люминофоров

Исходные материалы, используемые для приготовления образцов перовскитных люминофоров переменного состава, показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Экспериментальные ингредиенты и реагенты

Материалы	Формула	Чистота	Производитель
Оксид бария	BaO	99.99%	Kelong, Китай
Фторид бария	BaF_2	99.99%	Kelong, Китай
Оксид скандия	Sc_2O_3	99.99%	Kelong, Китай
Карбонат натрия	Na_2CO_3	99.99%	Kelong, Китай
Карбонат калия	K_2CO_3	99.99%	Kelong, Китай

Продолжение таблицы 2.1

Карбонат рубидия	Rb_2CO_3	99.99%	Kelong, Китай
Карбонат кальция	CaCO_3	99.99%	Kelong, Китай
Триоксид европия	Eu_2O_3	99.99%	Kelong, Китай
Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.9%	Kelong, Китай

2.2 Синтез перовскитных люминофоров переменного состава

Люминофоры состава $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{Na}^+; \text{K}^+; \text{Rb}^+$) изготавливались с использованием высокотемпературного твердофазного метода синтеза. Исходные материалы BaCO_3 (99,99%), BaF_2 (99,99%), Sc_2O_3 (99%), Bi_2O_3 (99,99%), Na_2CO_3 (99,99%), K_2CO_3 (99,99%) и Rb_2CO_3 (99,99%) взвешивали в количествах, соответствующих стехиометрическому составу $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$) с различным процентным содержанием концентрации Bi/R . На рисунке 2.1 схематично показана процедура получения перовскитных люминофоров.

Таблица 2.2 – Перовскитные люминофоры состава $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$) серия 1

Серия 1
$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,0001\text{Na}^+$
$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,0001\text{K}^+$
$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,0001\text{Rb}^+$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0 \text{ моль})$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0,0005 \text{ моль}\%)$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0,001 \text{ моль}\%)$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0,0015 \text{ моль}\%)$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0,002 \text{ моль}\%)$
$\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+ (x = 0,0025 \text{ моль}\%)$

Все материалы подвергались предварительному нагреву при 600°C в течение 2 ч на воздухе в корундовом тигле, затем смеси прокаливали при 1200°C в течение 10 ч в восстановительной атмосфере (H_2 10% + N_2 90%) газовой смеси. Затем, после охлаждения до комнатной температуры были получены серии люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$) (таблица 2.2).

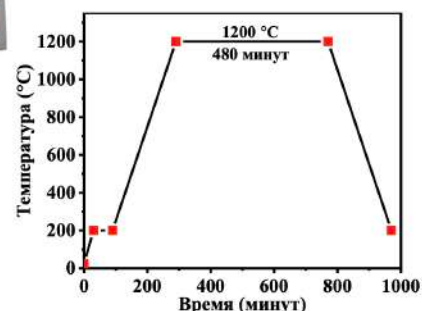
Исходные порошки:

Карбонат бария BaCO_3
 Фторид бария BaF_2
 Оксид скандия Sc_2O_3
 Карбонат калия K_2CO_3
 Карбонат натрия Na_2CO_3
 Карбонат рубидия Rb_2CO_3
 Оксид висмута Bi_2O_3

Смешивание в этаноле в течение 30 минут



Все материалы необходимо отжигать при 1200°C в течение 8 ч в восстановленной атмосфере (H_2 10% + N_2 90%) газовой смеси.



Порошок люминофора
 $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}, \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)

Измельчение порошка в течение 10 минут



Рисунок 2.1 – Процедура приготовления перовскитных люминофоров $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$)

Люминофоры $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ изготавливались с использованием высокотемпературного твердофазного метода синтеза. Исходные материалы BaCO_3 (99,99%), BaF_2 (99,99%), Sc_2O_3 (99,99%), Bi_2O_3 (99,99%), K_2CO_3 (99,99%), CaCO_3 (99,99%) и Eu_2O_3 (99,99%) взвешивали в количествах, соответствующих стехиометрическому составу $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ с различным процентным содержанием ионов $\text{Ca}/\text{Eu}/\text{Bi}/\text{K}$.

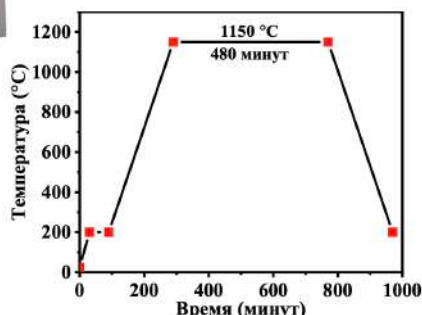
Исходные порошки:

Карбонат бария BaCO_3
 Фторид бария BaF_2
 Оксид скандия Sc_2O_3
 Карбонат калия K_2CO_3
 Карбонат кальция CaCO_3
 Триоксид европия Eu_2O_3
 Оксид висмута Bi_2O_3

Смешивание в этаноле в течение 30 минут



Все материалы необходимо отжигать при 1150°C в течение 8 ч в восстановленной атмосфере (H_2 10% + N_2 90%) газовой смеси.



Порошок люминофора
 $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{K}^+$

Измельчение порошка в течение 10 минут



Рисунок 2.2 – Процедура получения перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$

На рисунке 2.2 схематично показана процедура получения перовскитных люминофоров, со-легированных ионами европия.

Все материалы подвергались предварительному нагреву при 600°C в течение 2 ч на воздухе в корундовом тигле, затем смеси прокаливали при 1150°C в течение 10 ч в восстановительной атмосфере (H_2 10% + N_2 90%) газовой смеси. Затем, после охлаждения до комнатной температуры были получены серии люминофоров $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{ScO}_2\text{F} : \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Серии перовскитных люминофоров переменного состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%) и $\text{Ba}_{0,94-x-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$ моль%; $y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001; 0,002$ моль%)

Серия 2	Серия 3
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0$ моль%)	$\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0$ моль%)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0,03$ моль%)	$\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,01$ моль%)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0,06$ моль%)	$\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,015$ моль%)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0,09$ моль%)	$\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,02$ моль%)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F} : \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0,12$ моль%)	$\text{Ba}_{0,94-x}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,025$ моль%)
	$\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0$ моль%)
	$\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0,0002$ моль%)
	$\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0,0006$ моль%)
	$\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0,001$ моль%)
	$\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0,002$ моль%)

2.3 Методы анализа и исследования синтезированных люминофоров

2.3.1 Рентгеновская дифрактометрия

Кристаллическую структуру перовскитных люминофоров анализировали с помощью рентгеновского дифрактометра (XRD, TD-3500, Даньдун, Китай) с $\text{Cu K}\alpha$ – излучением ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Регистрация дифрактограмм осуществлялась при постоянном токе 20 мА и напряжении 30 кВ в диапазоне углов от 10 до 90° со скоростью сканирования 0,02°/с. Полнопрофильный анализ структурно-фазового

состояния проводился с применением программного обеспечения JADE 6.0. Аутентификация присутствующих в образцах фаз осуществлялась с использованием базы данных ICSD #150171 Международного центра дифракционных данных. Уточнение структуры образцов методом Ритвельда было выполнено с использованием пакета программ общей системы анализа структуры (GSAS) в интерфейсе EXPGUI.

2.3.2 Исследование размеров и морфологии перовскитных люминофоров

Микроструктура перовскитных люминофоров исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) HITACHI S-4800. В качестве детектора в микроскопе используется высокочувствительный полупроводниковый детектор обратно рассеянных электронов. Источником электронов является предварительно центрированный вольфрамовый катод. СЭМ образцов люминофоров проводили при ускоряющем напряжении 5кВ в стандартном высоковакуумной камере.

С помощью рентгеновского спектрометра EDAX GENESIS XM2 SYSTEM 60x S-4800 количественно определены состав микрообластей и распределение элементов при наблюдении микроморфологии поверхности образцов люминофора.

2.3.3 Люминесцентная спектроскопия

Спектры возбуждения и люминесценции люминофоров были измерены с помощью спектрофлуориметра (Hitachi F-7000) с Хе – лампой мощностью 150 Вт в качестве источника света для возбуждения ФЛ, разрешением 1,0 нм, высокой чувствительностью (>15000:1) и высокой точностью длины волны (1,0 нм). Диапазон измеряемых длин волн составляет от 200 до 900 нм. Схема устройства прибора показана на рисунке 2.3.

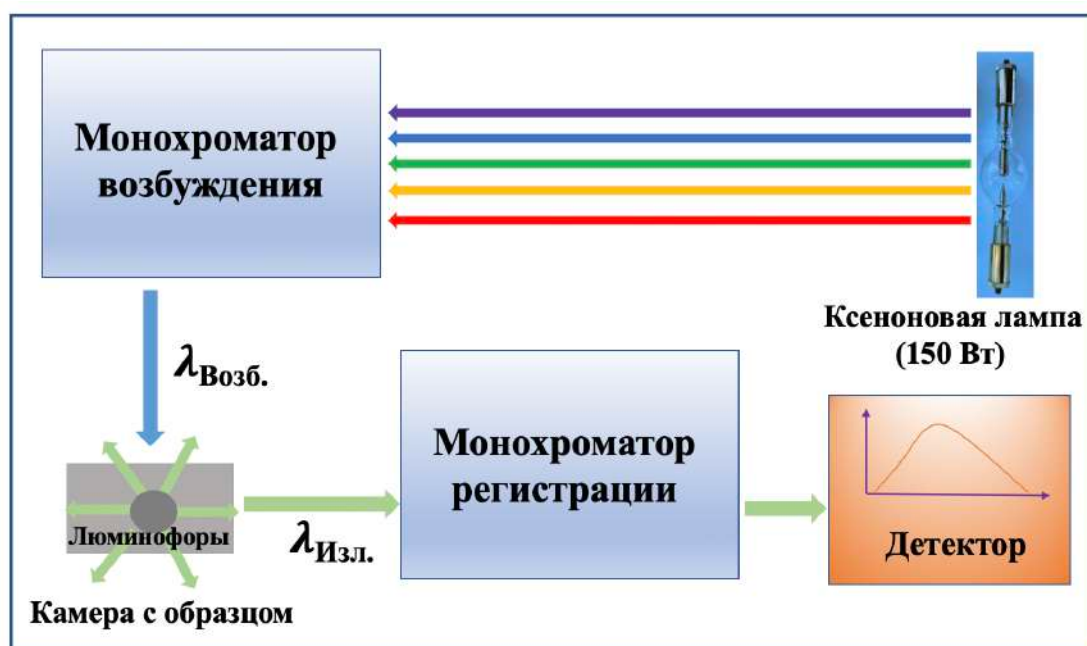


Рисунок 2.3 – Схема спектрофлуориметра

Спектры возбуждения фотолюминесценции регистрировались при фиксации длины волны излучения и изменении длины волны возбуждающего излучения. В данном эксперименте мы устанавливали в качестве фиксированной длины волны излучения длину волны 506 нм, в качестве длин волн возбуждения выбирался спектральный диапазон 250 нм – 475 нм, 1200 нм/мин в качестве скорости сканирования длины волны и 2,5 нм в качестве спектральной полосы пропускания.

Спектры фотолюминесценции люминофора были измерены при фиксации длины волны возбуждения и изменения длины волны люминесценции при помощи монохроматора. В данном эксперименте была выбрана длина волны 360 нм в качестве фиксированной длины волны возбуждения, длина волны люминесценции определялась в спектральном диапазоне 450 нм – 700 нм, скорость сканирования длины волны составляла 1200 нм/мин, а спектральная полоса пропускания была установлена на 2,5 нм.

Для измерения и оценки квантового выхода люминесценции образцов люминофоров использовался спектрометр AvaSpec-ULS3648 с приставкой интегрирующей сферы.

Квантовый выход может быть рассчитан с помощью следующего выражения:

$$\eta_L = \frac{\Phi_l}{\Phi_q} \quad (2.1)$$

где Φ_l и Φ_q величины потоков люминесценции и возбуждающего излучения.

2.3.4 Спектрально-кинетические характеристики люминофоров

Кривые затухания флуоресценции при комнатной температуре были получены на спектрофлуорометре FLS920. В данной работе кинетика затухания флуоресценции люминофора было выбрано для измерения микросекундного времени жизни, а затем выбрано для измерения с использованием источника света UF900, установленного на длину волны возбуждения 360 нм и длину волны испускания 506 нм.

2.3.5 Температурные характеристики люминесценции

Зависимости люминесцентных свойств от температуры регистрировались спектрофлуорометром F-7000 с нагревателем и устройством контроля температуры (рисунок 2.6). Люминофор помещают на нагреватель и нагревают до различных температур (298К, 323К, 348К, 373К, 398К, 423К, 448К, 473К). Когда люминофор был нагрет до соответствующей температуры, спектр люминесценции был измерен после ожидания в течение 1 минуты. Стоит отметить, что спектр люминесценции был повторен 6 раз для каждой соответствующей температуры, а затем была рассчитана интегральная интенсивность спектра люминесценции для получения средней интегральной интенсивности люминесценции при каждой температуре. Наконец, зависимость термостабильности люминофора получают, взяв температуру по оси X и интегральную интенсивность свечения при этой температуре по оси Y.

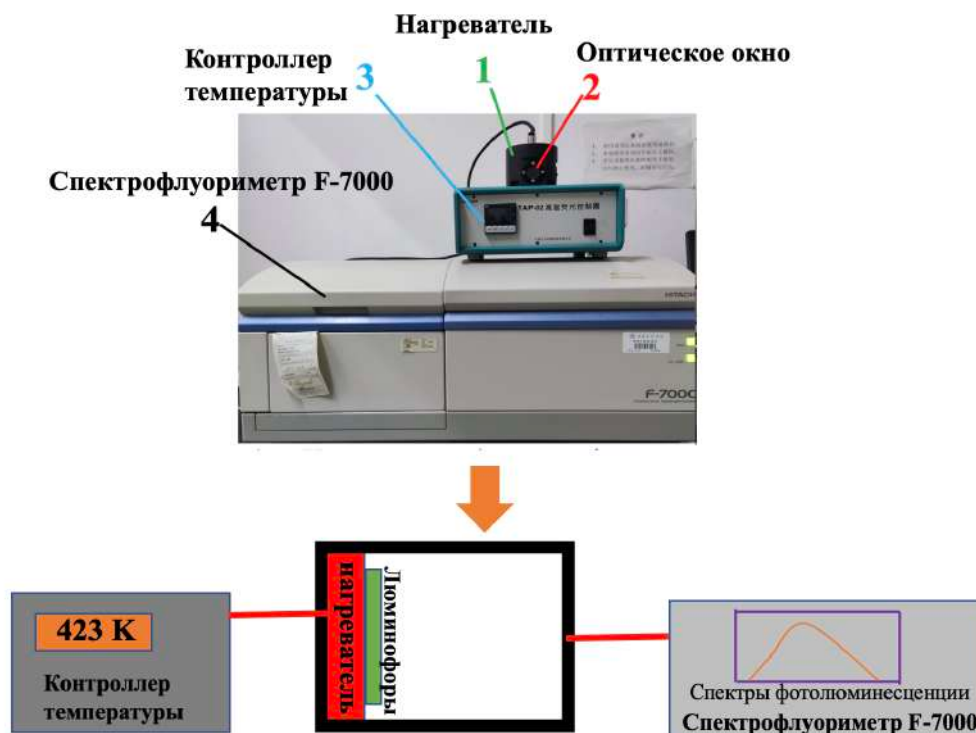


Рисунок 2.6 – Схема измерения люминофора в зависимости от температуры

2.3.6 Светотехнические характеристики люминофоров

Цветовые координаты CIE и индекс цветопередачи CRI измерялись с помощью интегрирующей сферы (HSP6000 spectroscopic analysis system, Hangzhou, China). Подготовленный источник излучения вида: синтезированный перовскитный люминофор + коммерческий светодиод помещался в интегрирующую сферу, затем устанавливалось напряжение 3 В. Спектральный диапазон измерений был установлен на 400 – 750 нм.

2.4 Программное обеспечение для вычислительного анализа

2.4.1 Структурное уточнение методом Ритвельда

Метод уточнения структуры Ритвельда – это метод, предложенный Хьюго М. Ритвельдом, голландским кристаллографом, в 1967 году для коррекции структуры поликристаллических дифракционных данных с помощью расчетов подгонки функций и корректировки параметров. Основной принцип метода заключается в следующем [193]:

Исходная кристаллическая структура известна, и дифракционная картина получается путем теоретического расчета с использованием определенных функций формы пика и других структурных параметров; затем параметры постоянно корректируются с помощью метода наименьших квадратов, чтобы сделать разницу между расчетными и экспериментальными результатами как можно меньше; наконец, на основе расчетных результатов получается скорректированная информация о кристаллической структуре. Разница между расчетными и экспериментальными результатами рассчитывается по следующему уравнению:

$$M = \sum_i W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

где, W_i – весовой коэффициент, причем Y_{lim} обозначает четырехкратное наименьшее значение интенсивности, а Y_{oi} и Y_{ci} обозначают наблюдаемую и рассчитанную дифракционную интенсивность на $(2\theta)_i$, соответственно. Когда $Y_{oi} > Y_{lim}$, W_i принимает значение $1/Y_{oi}$, в противном случае W_i принимает значение $1/Y_{lim}$. Для расчета интенсивности дифракции Y_{ci} требуется известное положение дифракционного пика $2\theta_k$, интегральная интенсивность I_k и распределение интенсивности, а затем использование эмпирически установленной функции формы пика (G_k), которая может быть выражена как:

$$Y_{ci} = S \sum_K L_k |F_K|^2 G_{Ki} (2\theta_i - 2\theta_K) P_K A^*(\theta) + Y_{bi} \quad (2.3)$$

где, S – масштабный фактор, L_k , F_k и P_k – произведения фактора Лоренца, фактор поляризации и коэффициент кратности, соответственно, фактор структуры и функция ориентации, $A^*(\theta)$ обозначает обратную величину коэффициента поглощения исследуемого образца, а Y_{bi} – интенсивность. После расчета необходимо оценить результаты расчетов, для этого устанавливаются некоторые числовые критерии, называемые R –факторами. Обычно используются R – фактор дифракционного спектра (R_p) и R – фактор веса (R_{wp}). Если R_p и R_{wp} ниже 15 %, результаты расчета считаются надежными.

$$R_p = \sum |Y_{oi} - Y_{ci}| / \sum Y_{oi} \quad (2.4)$$

$$R_{wp} = [W_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / W_i Y_{oi}^2]^{1/2} \quad (2.5)$$

В данной диссертации результаты уточнения и соответствующий вычислительный анализ получены с помощью программного обеспечения GSAS (General Structure Analysis System) [194 – 195].

2.4.2 Расчет по первым принципам

Для изучения структуры мы использовали коды Vienna ab initio simulation package (VASP) для расчета структуры решетки и электронной структуры $\text{Ba}_3\text{BiSc}_4\text{O}_8\text{F}_4$ на основе теории функционала плотности (DFT) [196 – 197]. В качестве обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) с функционалом Пердью-Бурке-Эрнцгергофа (PBE). Во всех расчетах использовалась энергия отсечки E_{cut} 520 эВ. Гамма-центрированная $4 \times 4 \times 4$ k-сетка в зоне Бриллюэна применялась для определения самосогласованной плотности заряда с использованием схемы Монкхорста-Пакше. Кристаллическая решетка полностью расслаблялась до тех пор, пока атомная сила не становилась меньше 0,02 эВ/Å. Критерий энергетической сходимости для самосогласованного электронного расчета был установлен на 10^{-5} эВ/атом.

2.5 Изготовление источников излучения на основе светодиодов

В процессе упаковки белых светодиодов частицы люминофора не наносятся непосредственно на поверхность чипа, а сначала смешиваются с эпоксидной смолой для получения люминофорного клея, после наносятся на поверхность полупроводникового чипа. В настоящей работе люминофор наносился методом свободного дозирования, при котором люминофорный клей наносится на поверхность чипа, после клей свободно стекает к краевой области, где

поверхностное натяжение люминофорного клея достигает равновесия и формирует определенную форму. Преимущество этого метода заключается в том, что толщина люминофорного слоя может легко контролироваться путем регулирования количества люминофорного клея и размера области клеевого покрытия, что не требует специальной технологической обработки, тем самым снижая производственные затраты. Такой подход в настоящее время является наиболее распространенной формой люминофорного покрытия на рынке светодиодов.

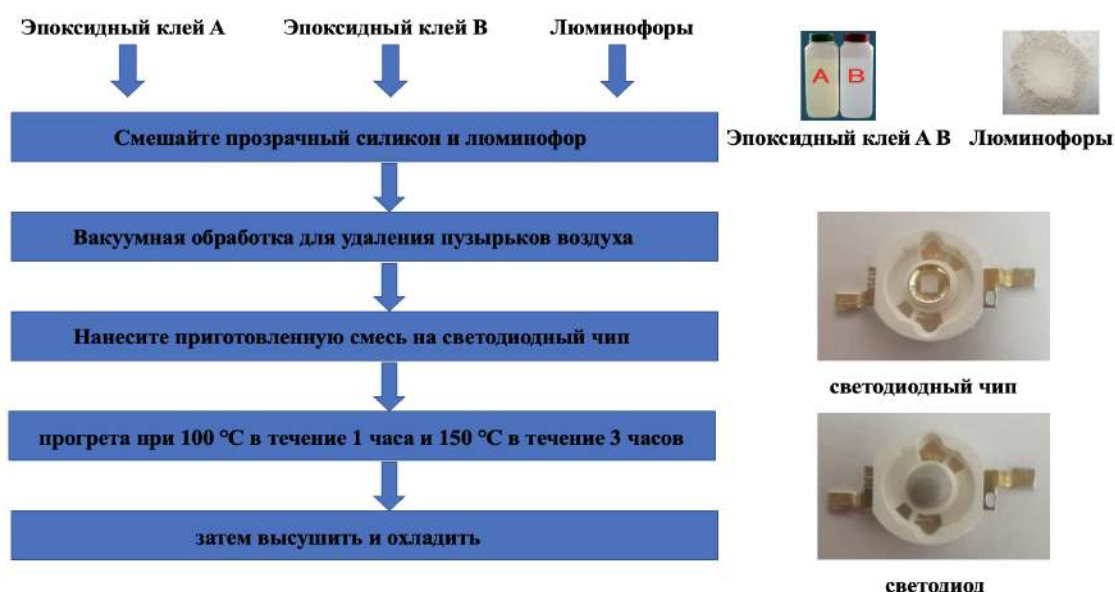


Рисунок 2.9 – Процедура изготовления светодиодов на основе синтезированных перовскитных люминофоров

Процесс подготовки источника излучения, на основе синтезированного перовскитного люминофора заключается в следующем:

1. Клей А и клей В смешиваются в соотношении 1:1 по весу, затем добавляется люминофор. Люминофор взвешивается в соответствии с весовым соотношением: красный, зеленый, синий и голубой: 3:6:1:0,5. Полученная смесь подготовленного люминофора смешивается в течение 20 – 30 минут до равномерного распределения люминофора.

2. Подготовленный люминофор вакуумируется до состояния, когда пузырьки воздуха не проявляются в смеси. После обезгаживания полученная смесь

люминофора укладывается на чистую стеклянную крышку при комнатной температуре для последующего использования. Перед использованием требуется от 2 минут до 3 минут медленного перемешивания в одном направлении, со скоростью от 2 секунд до 3 секунд на оборот.

3. Полученная смесь люминофор+ компаунд равномерно наносится на светодиодный чип, длина волны возбуждения которого составляла 360 нм, напряжение – 3,61 В, рабочий ток – 0,6 А, мощность – 2,17 Вт. Оборудование, используемое для нанесения люминофора, контейнер и иглу следует держать при определенной температуре и постоянно перемешивать, чтобы предотвратить застывание клея и оседание люминофора. Для точного дозирования использовались иглы с антипригарным покрытием. В процессе дозирования важно следить за тем, чтобы игла не засорялась и клей дозировался равномерно.

4. Для отверждения эпоксидной смолы, подготовленные w-LED помещались в муфельную печь и выдерживались при температуре 100°C в течение 1 часа, затем при 150°C в течение 3 часов и, наконец, охлаждают до комнатной температуры.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ СОСТАВА $\text{BaScO}_2\text{F} \cdot \text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$)

3.1 Микроструктура люминофора $\text{BaScO}_2\text{F} \cdot \text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$)

Методом рентгенофазового анализа был установлен факт формирования кристаллической структуры, соответствующей структурному типу перовскита, для порошков люминофора состава $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F} \cdot 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{Ba}_{1-x}\text{ScO}_2\text{F} \cdot x\text{Bi}^{3+}$ ($x = 0 - 0,0025$ моль%) (рисунок 3.1 а – б). Обнаружено, что все дифракционные пики принадлежат стандартной карточке ICSD #150171 подтверждающей наличие фазы BaSc_2OF .

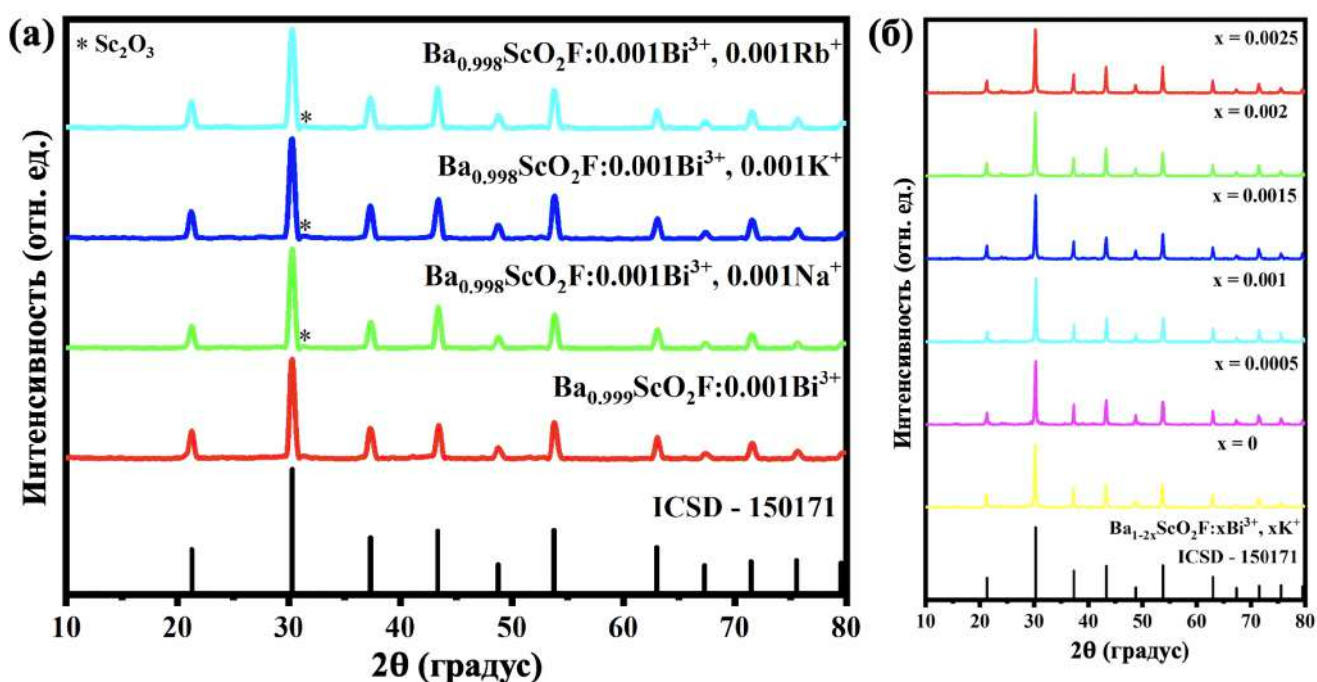


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы люминофоров составов (а) $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F} \cdot 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), (б) $\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F} \cdot x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+$ ($x = 0 - 0,0025$ моль%).

На рентгенограммах появляется один дополнительный пик около 30° , который объясняется характерной дифракцией оксида скандия Sc_2O_3 . Для получения информации о кристаллической структуре уточнение Ритвельда

рентгенограмм проводили измерения в диапазоне 2θ от 10 до 80° . На рисунке 3.2 а – д представлено уточнение Ритвельда для пяти образцов соответственно.

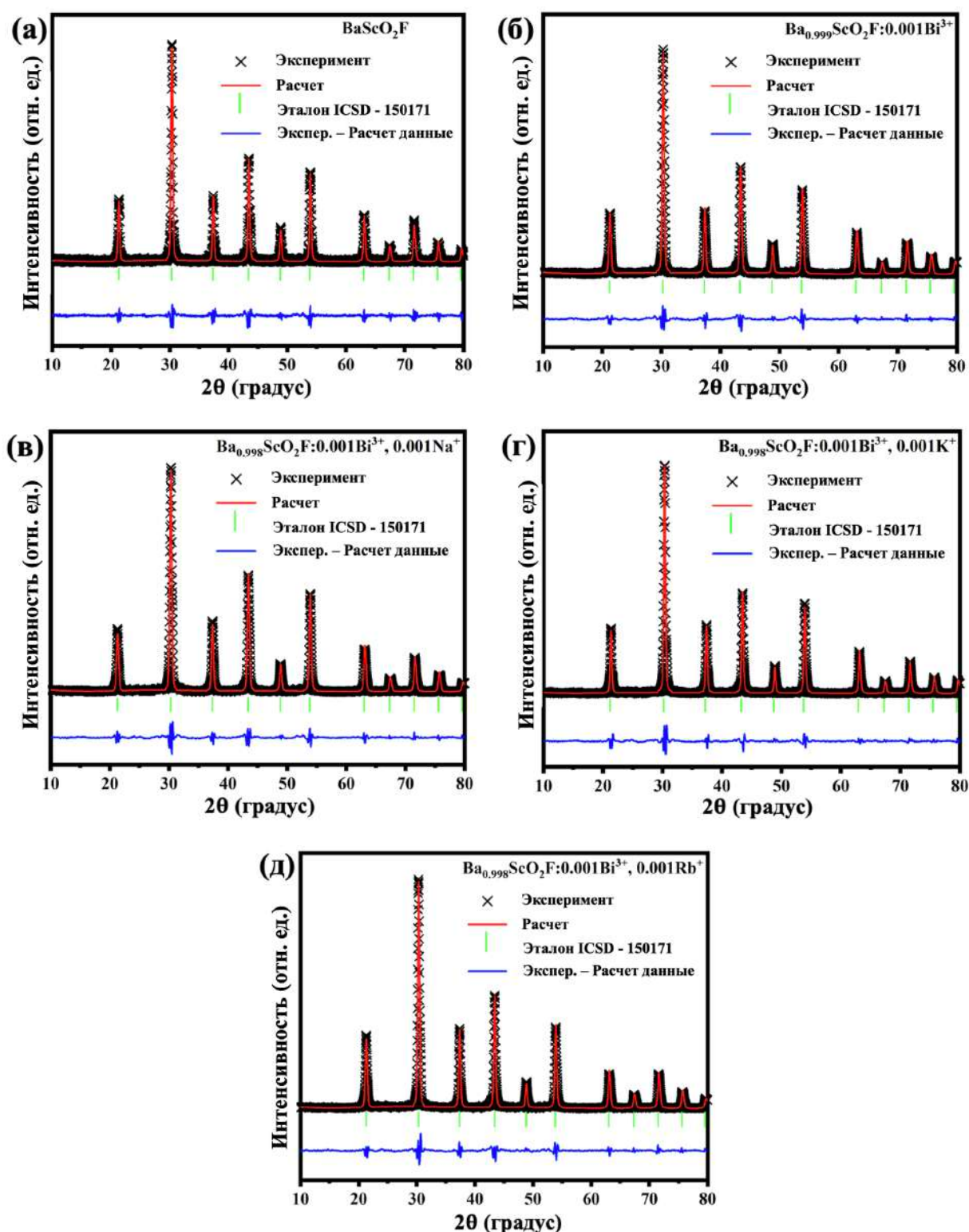


Рисунок 3.2 – Расчетный профиль, основанный на уточнении Ритвельда (а) BaScO_2F ; (б) $\text{Ba}_{0.999}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Bi}^{3+}$; (в) $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Na}^{+}$ (г); $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{K}^{+}$ и (д) $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}:0.001\text{Bi}^{3+}, 0.001\text{Rb}^{+}$.

По данным рентгеновской дифракции были рассчитаны кристаллографические параметры для серии люминофоров $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Уточненные результаты и структурные параметры основы BaScO_2F в $\text{Ba}_{0,999}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}$ и $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$).

Уточненная формула	BaScO_2F	$\text{Ba}_{0,999}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}$	$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{Na}^+$	$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$	$\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{Rb}^+$
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 ³)	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
$U_{\text{iso}}(\text{Ba})$ (Å ²)	–	–	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 Ba^{2+} решетки матрицы. Объем ячейки и длина связи Ba – O/F, уменьшается с легированием ионов Bi^{3+} (таблица 3.1). Ионы Bi^{3+} занимают позиции Ba^{2+} , поскольку ионный радиус Ba^{2+} больше, чем иона Bi^{3+} . Легирование катионами R^+ перовскита BaScO_2F необходимо для компенсации разницы зарядов между ионами Bi^{3+} и Ba^{2+} . Катионы R^+ заменяют Ba^{2+} за счет близких значений ионных радиусов ($r_{\text{Ba}} = 1,61$ Å; $r_{\text{Na}} = 1,39$ Å; $r_{\text{K}} = 1,64$ Å; $r_{\text{Rb}} = 1,72$ Å; координационное число = 12). Следовательно, позицию А в кристаллической решетке BaScO_2F 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 3.3 а. Анион состоит из неупорядоченного кислорода и фтора примерно в соотношении 67%:33%. Интересно, что при катионном замещении ионом Bi^{3+} ионом Ba^{2+} с большим ионным радиусом, формируется два центра излучающих центра Bi (1) и Bi (2) (рисунок 3.3 б).

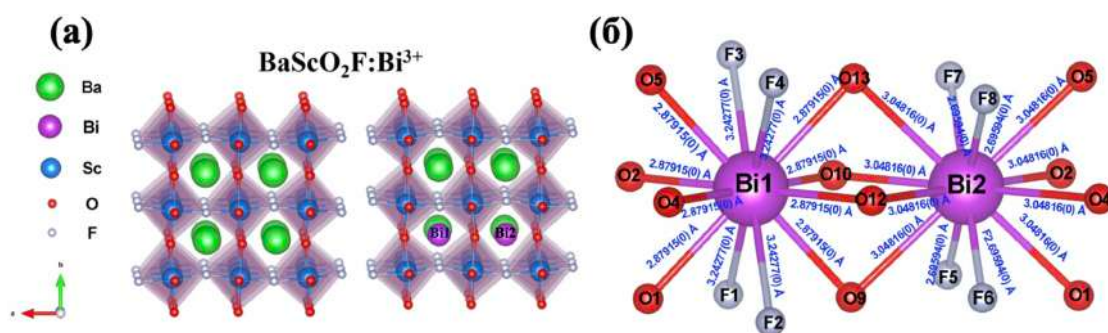


Рисунок 3.3 – (а) Кристаллическая структура $\text{BaScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}$, полученная уточнением Ритвельда, и (б) координационное окружение позиций Bi^{3+} .

В ходе работы было обнаружено, что морфология люминофора $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ образуется в виде слоистых пластин (рисунок 3.4 а – б).

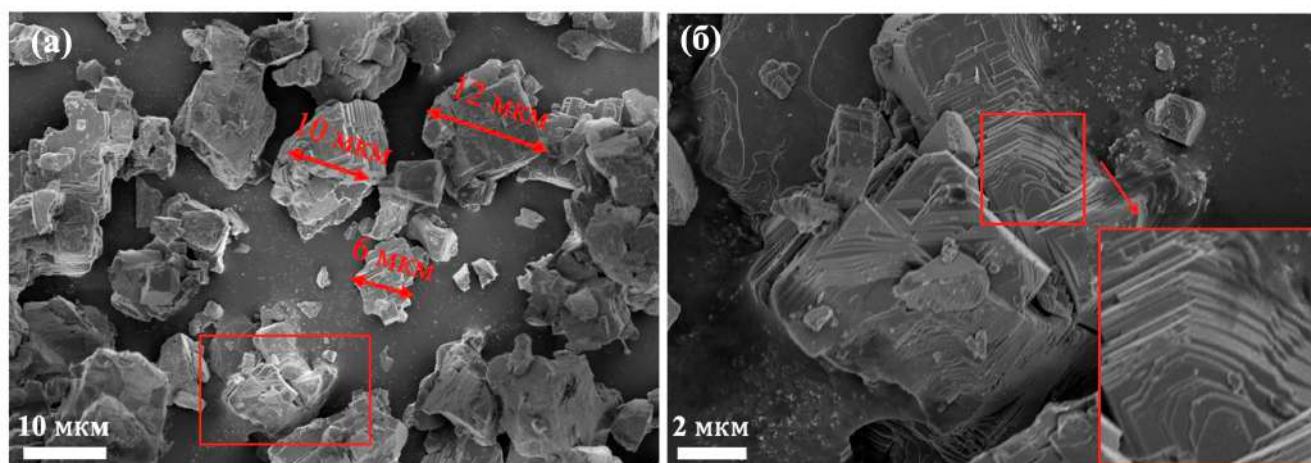


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображение порошка $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ при различном увеличении 1270-х (а) и 5000-х (б).

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было подтверждено однородное распределение элементов Ba, Sc, O, F, Bi и K внутри частицы BaScO_2F , что свидетельствует об успешном включении ионов Bi^{3+} и K^+ в состав люминофора (рисунок 3.5).

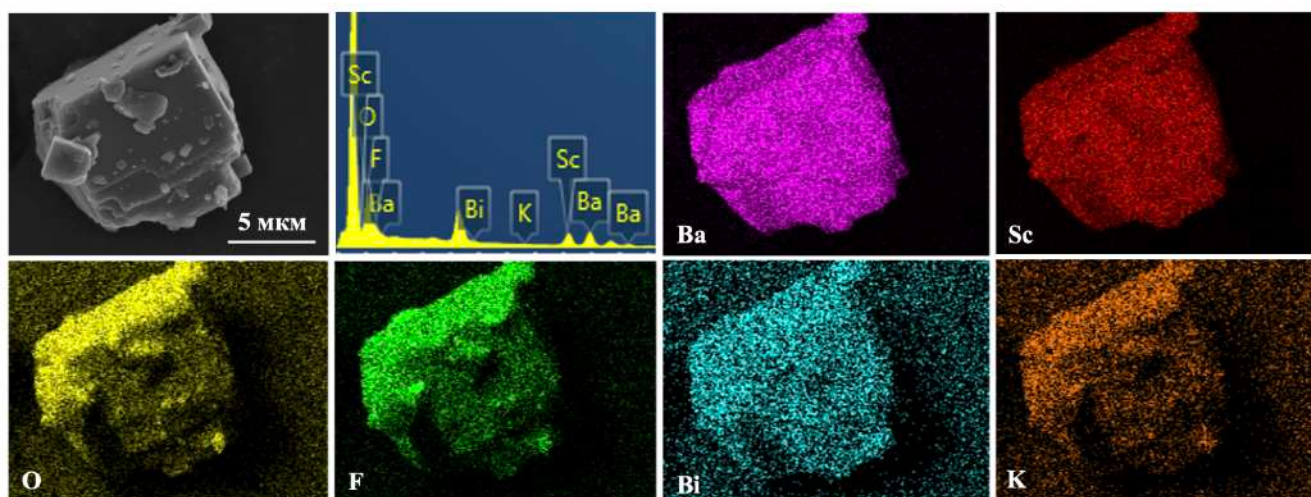


Рисунок 3.5 – ЭДС-картирование элементов Ba, Sc, F, O, Bi и K в $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}: 0.001\text{Bi}^{3+}; 0.001\text{K}^+$.

3.2 Люминесценция $\text{BaScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}; \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$)

Катионы висмута легко могут существовать с различной валентностью в твердых соединениях, что сильно влияет на люминесцентные свойства. Таким образом, спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образца $\text{BaScO}_2\text{F}: 0.01\text{Bi}^{3+}$, спеченного в восстановительной атмосфере, был измерен для определения валентного состояния висмута, как показано на рисунке 3.6. В спектре образца наблюдается два типичных пика Bi^{3+} около 156 и 161 эВ, отнесенных к $4f_{7/2}$ и $4f_{5/2}$, соответственно, что подтверждает наличие люминесценции ионов Bi^{3+} в перовскитном люминофоре.

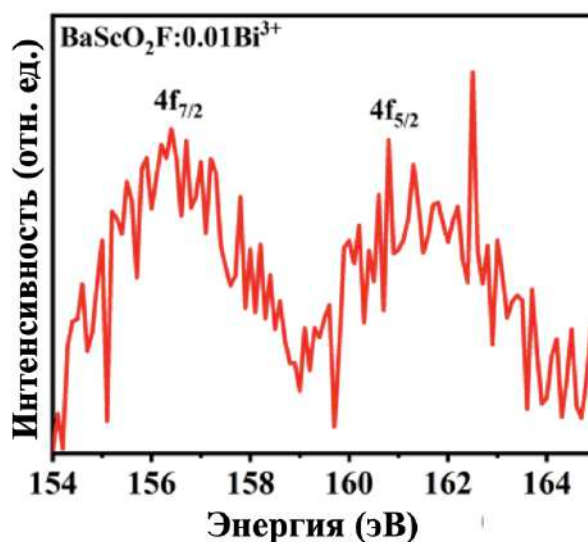


Рисунок 3.6 – РФЭС-спектр образца $\text{BaScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}$

Спектр поглощения матрицы BaScO_2F демонстрирует полосы поглощения в диапазоне 200 – 350 нм, как показано на рисунке 3.7, которые приписаны переходу электрона между валентной зоной и зоной проводимости. При легировании Bi^{3+} в матрицу поглощение в области 200 – 450 нм усиливается за счет полосы возбуждения (переход $6s^2 \rightarrow 6s6p$) BaScO_2F , легированного Bi^{3+} . Предполагается, что BaScO_2F является подходящей матрицей для легирования Bi^{3+} .

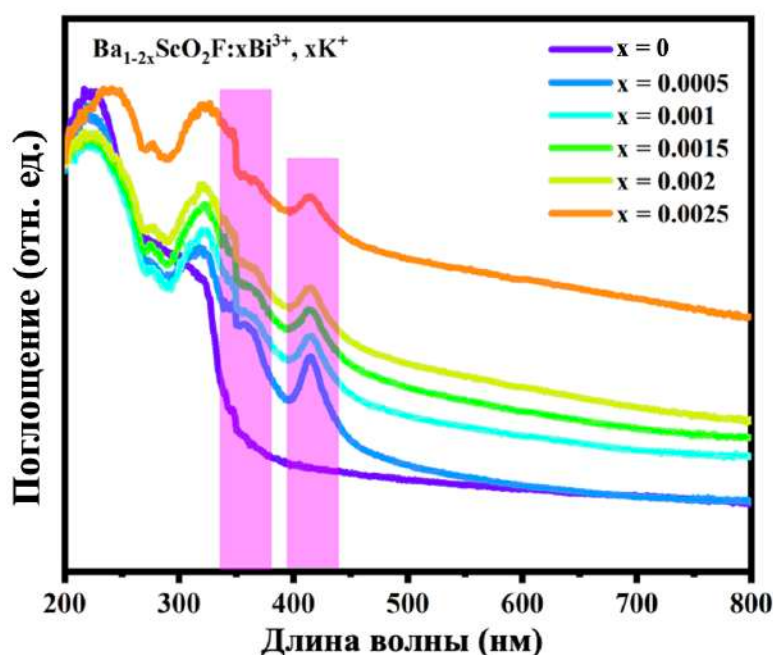


Рисунок 3.7 – Спектры поглощения матриц BaScO_2F и репрезентативных образцов, легированных Bi^{3+} .

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 3.8 а). Возбуждаемая в спектральном диапазоне 271 и 294 нм люминесценция приписывается 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. Регистрируемые полосы возбуждения с пиками на 360 и 415 нм хорошо соответствуют коммерческим чипам светодиодов ближнего УФ излучения с $\lambda_{\text{изл.}} = 365$ нм.

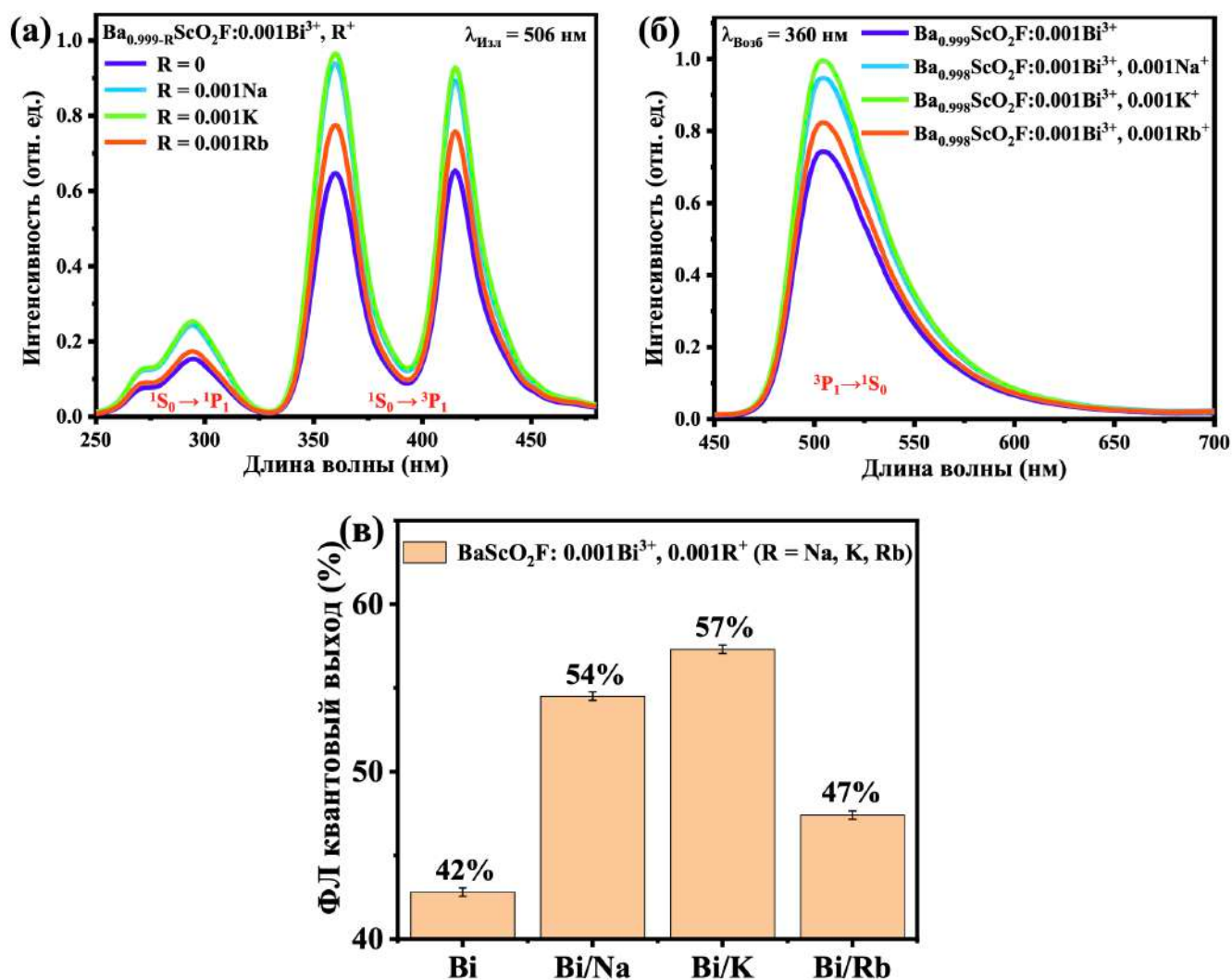


Рисунок 3.8 – (а) Спектры возбуждения образцов $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) при мониторинге при 506 нм. (б) Спектры ФЛ $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) при возбуждении 360 нм. (в) квантовый выход фотолюминесценции $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$).

Как показано на рисунке 3.9, центром люминесценции в перовскитном люминофоре BaScO_2F является самый интенсивный пик возбуждения ионов Bi^{3+} на 360 нм (таблица 3.2).

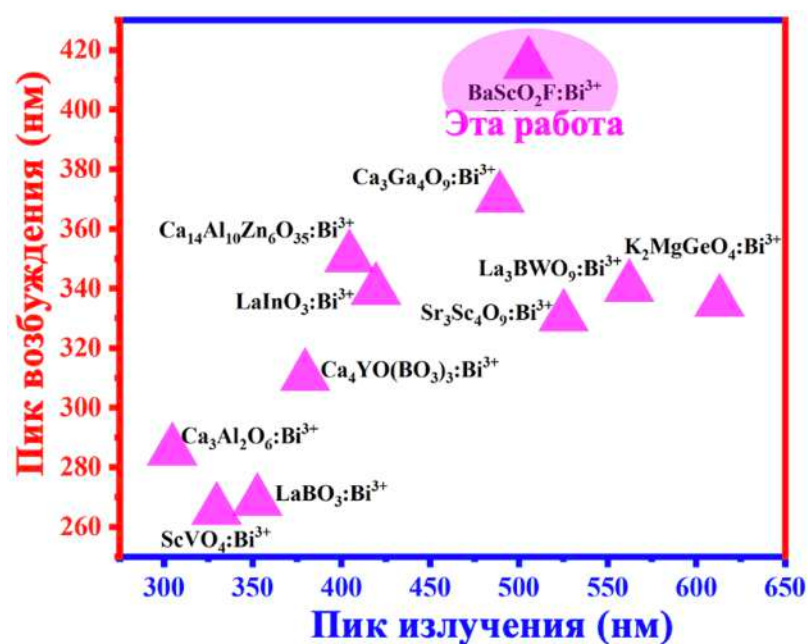


Рисунок 3.9 – Сравнение пиков возбуждения ФЛ различных матриц люминофоров, легированных ионами Bi^{3+} .

Таблица 3.2 – Люминесцентные свойства ионов Bi^{3+} в различных матрицах.

Состав	Пик возбуждения	Пик излучения	Литература
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	285 нм	305 нм	[59]
ScVO_4	265 нм	330 нм	[54]
GdAlO_3	290 нм	333 нм	[198]
LaBO_3	268 нм	353 нм	[57]
CaSnO_3	304 нм	370 нм	[44]
LaGaO_3	308 нм	378 нм	[47]
$\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$	310 нм	380 нм	[56]
$\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$	310 нм	380 нм	[199]
CaZrO_3	308 нм	388 нм	[44]
$\text{CaBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$	350 нм	393 нм	[200]
$\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$	350 нм	405 нм	[201]
$\text{La}_2\text{LiSbO}_6$	313 нм	407 нм	[202]
LaInO_3	339 нм	420 нм	[46]
$\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$	370 нм	490 нм	[55]
BaScO₂F	415 нм	506 нм	Эта работа
$\text{Sr}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$	330 нм	526 нм	[203]
LuVO_4	350 нм	550 нм	[54]

La_3BWO_9	340 нм	563 нм	[63]
YVO_4	297 нм	566 нм	[60]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	290 нм	575 нм	[204]
$\text{SrBaZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$	338 нм	600 нм	[200]
K_2MgGeO_4	335 нм	614 нм	[64]
ScVO_4	265 нм	635 нм	[54]

Для исследования влияния компенсации заряда на люминесцентные свойства были измерены спектры ФЛ люминофоров состава $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$, как показано на рисунке 3.8 б. В спектре ФЛ наблюдается яркое голубое излучение в области от 430 до 750 нм при возбуждении 360 нм, связанное с разрешенными энергиями перехода $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ Bi^{3+} . Данный подход позволяет дополнить спектр белого свечения наличием бирюзовой (480 – 520 нм) составляющей.

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

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

Нормированные спектры ФЛ $\text{BaScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), измеренные при комнатной температуре, представлены на рисунке 3.8 б. В спектре ФЛ наблюдается яркое голубое излучение в области от 430 до 750 нм при возбуждении 360 нм, связанное с разрешенными энергиями перехода $^3\text{p}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0 \text{Bi}^{3+}$, что позволяет заполнить «голубую полость», возникающую в результате включения очень узких люминофоров, излучающих голубой свет, в w-светодиоды. Квантовый выход фотолюминесценции $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ может быть достигнут 57,3% при использовании $\lambda_{\text{Возб.}} = 360$ нм при комнатной температуре (Рисунок 3.9).

Измеренные спектры ФЛ $\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+$ ($x = 0,0005 - 0,0025$ моль%) представлены на рисунке 3.10 а.

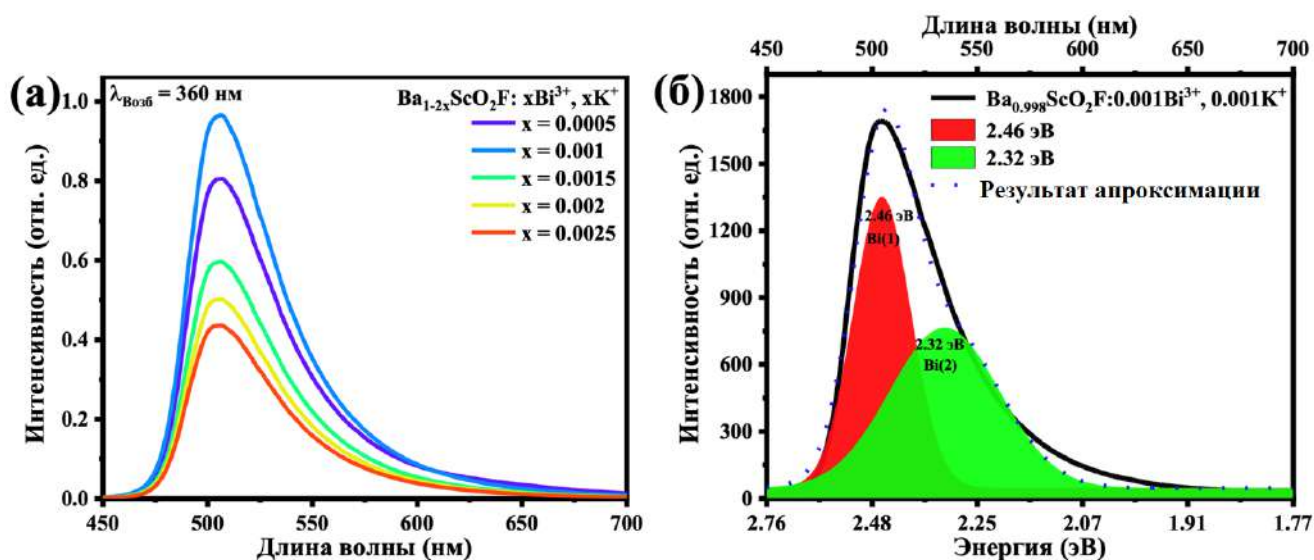


Рисунок 3.10 – Спектры ФЛ образцов $\text{Ba}_{1-2x}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Bi}^{3+}; x\text{K}^+$ ($x = 0,0005 - 0,0025$) при возбуждении 360 нм (а). Подгонка по Гауссу спектров ФЛ $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ при возбуждении NUV с длиной волны 360 нм при 298 К (б).

С увеличением концентрации ионов Bi^{3+} интенсивность пика на 506 нм сначала увеличивается, а затем уменьшается, что связано с концентрационным тушением. При $x = 0,001$ моль% наблюдается максимальная интенсивность свечения.

Чтобы лучше понять спектр излучения, кривая излучения аппроксимирована по Гауссу. Измеренная полоса излучения Bi^{3+} (рисунок 3.10 б) может быть разложена на две кривые Гаусса с пиками на 504 нм (2,46 эВ) и 534 нм (2,32 эВ). Очевидное перекрытие между двумя пиками излучения указывает на то, что координационное окружение Bi^{3+} почти одинаково, но вероятно может происходить из разных люминесцентных центров.

Природа двух кристаллографических позиций должно быть связано с локальным искажением структуры, вызванным заменой Bi^{3+} . Из-за несоответствия размеров замена большего Ba^{2+} на меньший Bi^{3+} может привести к октаэдрическому наклону. Октаэдрический наклон можно рассматривать как наклон соединенного углами $[\text{B}(\text{X/Y})_6]$ октаэдра, который является наиболее распространенной деформацией перовскита. Следовательно, потеря локальной симметрии от $\text{Pm}3\text{m}$ до $\text{P}21/\text{m}$ приводит к двум кристаллографически независимым катионам Bi (1) и Bi (2) соответственно [36]. Чтобы теоретически проанализировать происхождение двух пиков излучения, искажение локальной структуры, вызванное заменой Bi^{3+} , было рассчитано 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 Å³. Однако Bi (2) имеет меньший полиэдрический объем 60,1494 Å³, чем Bi (1). Тонких различий в геометрии и длинах связей для координационного окружения Bi^{3+} достаточно, чтобы вызвать изменения в расщеплении кристаллического поля орбиталей $\text{Bi } ^3\text{P}_1$, стоксов сдвиг и сдвиг центроида. Важно проанализировать эти эффекты, таким образом, пики излучения обусловлены небольшими изменениями расщепления кристаллического поля, которые можно рассчитать с помощью уравнения (3.1) [38].

$$D_q = \frac{Ze^2r^4}{6R^5} \quad (3.1)$$

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 [38]. Результаты расчетов (таблица 3.3) 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 3.3 – Длины связей для каждого атома 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 ³)	64,5062 Å ³	Объем (Å ³)	60,1494 Å ³

Схематическая диаграмма уровней энергии для ионов Bi³⁺ в матрицах BaScO₂F представлена на рисунке 3.11. Два энергетических уровня ³P₁ и ¹P₁ смешиваются за счет спин–орбитальной связи. Следовательно, только переходы ¹S₀→³P₁ (360 и 415 нм) и ¹S₀→¹P₁ (271 и 294 нм) имеют приемлемую силу

поглощения. Люминесценция Bi^{3+} в матрице BaScO_2F состоит из запрещенных $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$ и разрешенных $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ (506 нм) оптических переходов. Что еще более важно, влияние расщепления кристаллического поля обычно учитывается для люминесценции Bi^{3+} . Таким образом, два пика излучения от Bi (1) и Bi (2) формируются из-за того, что замена меньшего Bi^{3+} вызывает локальное искажение структуры, вызванное октаэдрическим наклоном границы зоны.

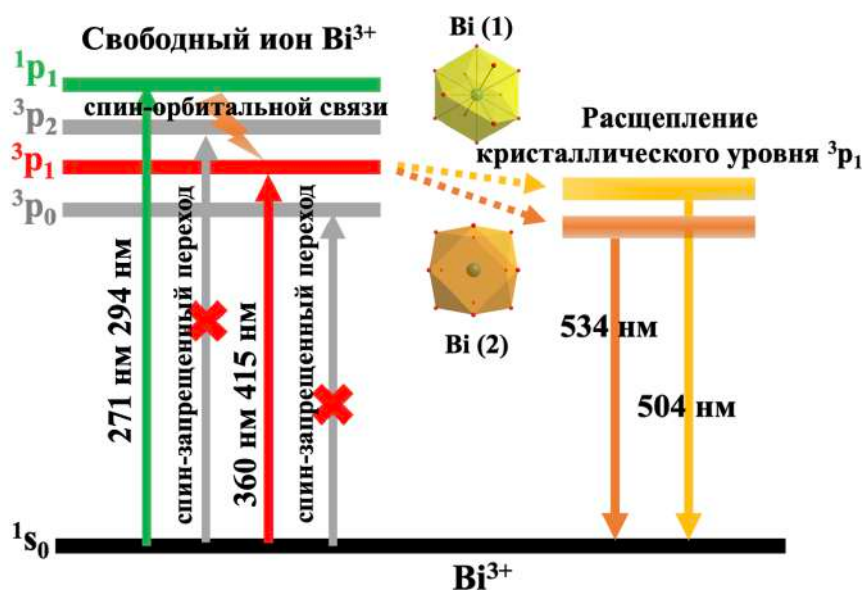


Рисунок 3.11 – Диаграмма энергетических уровней ионов Bi^{3+} в структуре BaScO_2F .

В подтверждении существования двух центров свечения ионов Bi^{3+} является наличие двух экспоненциальных компонент в кинетике затухания люминесценции, что характерно для свечения ионов Bi^{3+} , происходящей из кристаллографически независимых позиций замещения (рисунок 3.12). Кинетика затухания люминесценции описывается суммой двух экспоненциальных функций [87]:

$$I(t) = A_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) \quad (3.2)$$

где, t – время, $I(t)$ – интенсивность люминесценции, A_1 и A_2 – величины амплитуды свечения, τ_1 и τ_2 – времена затухания соответствующих экспоненциальных составляющих. Значение среднего времени жизни τ^* может быть выражено как:

$$\tau^* = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \quad (3.3)$$

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

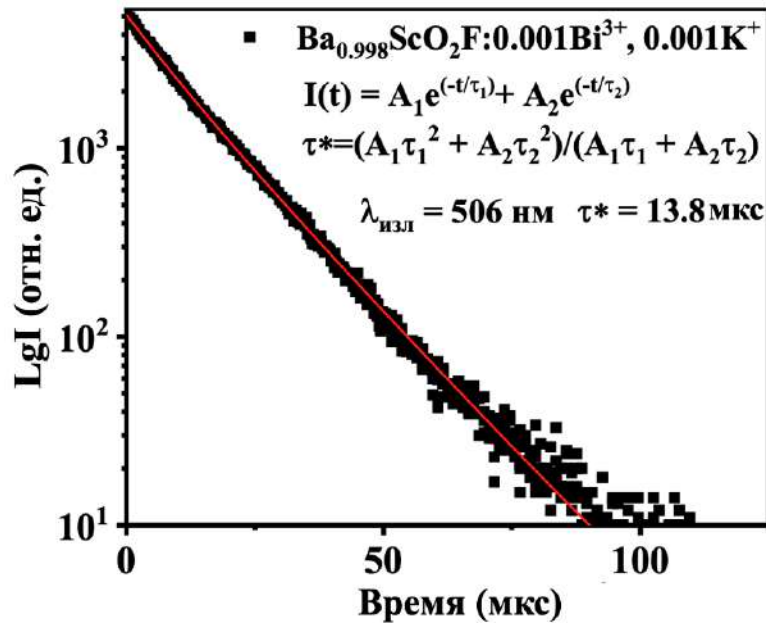


Рисунок 3.12 – Кривая затухания времени жизни для образца $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}$: $0,001\text{Bi}^{3+}$; $0,001\text{K}^{+}$ при комнатной температуре

Высокая температура, создаваемая светодиодами чипами, требует, чтобы готовые люминофоры обладали превосходной термической стабильностью люминесценции [141]. Таким образом, необходимо регистрировать температурно-зависимый спектр фотолюминесценции исходных люминофоров в диапазоне 298 до 523 К при возбуждении 360 нм. На рисунке 3.13 а показан температурно-зависимый спектр фотолюминесценции $\text{Ba}_{0.998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$. 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 3.13 б. 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 [38].

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 (Na^+ , K^+ , Rb^+) снижается до 73%, 87% и 84% от таковой при 298К соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что люминофоры $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Na}$, K , Rb) обладают высокими значениями термической стабильности люминесценции.

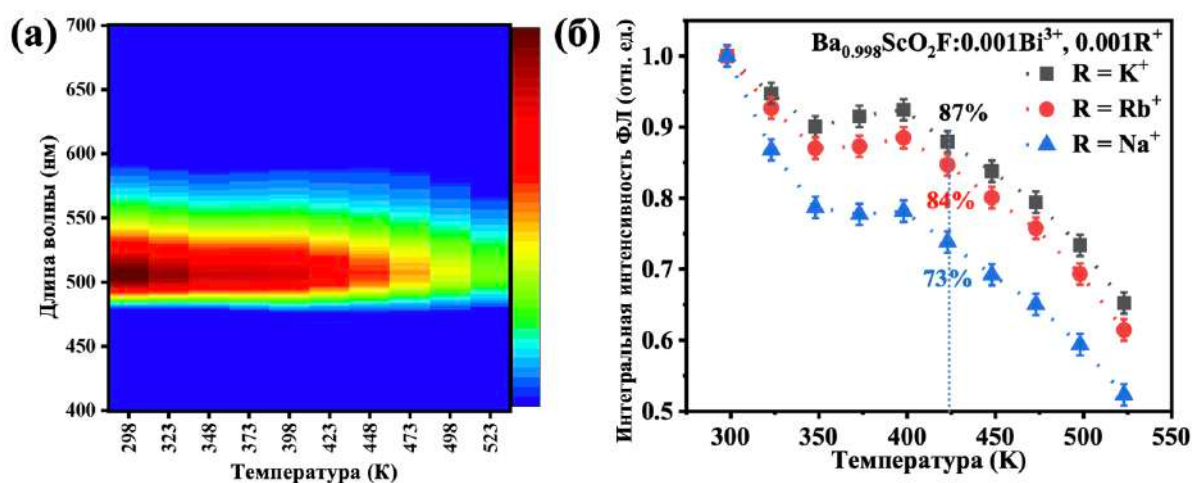


Рисунок 3.13 – (а) Температурно-зависимые спектры фотолюминесценции люминофора $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$, зарегистрированные в диапазоне температур от 298 до 523 К при возбуждении 360 нм. (б) Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения 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.

Кроме того, образец с дополнительным легированием K^+ также демонстрирует лучшие характеристики термической закалки, чем у люминофоров с дополнительным легированием Na^+ и Rb^+ , благодаря тому факту, что введение ионов K^+ делает кристалл более жестким по сравнению с ионами Na^+ и ионами Rb^+ . Для дальнейшей оценки структурной жесткости люминофоров, легированных Na^+ , K^+ , Rb^+ , температура Дебая для кристаллографически отдельного атома ($\Theta_{D,i}$) рассчитывается на основе параметров анизотропного атомного смещения с использованием следующего уравнения [50]:

$$\Theta_{D,i} = \sqrt{\frac{3\hbar^2 T N_A}{A_i k_B U_{iso,i}}} \quad (3.4)$$

где, A_i – атомный вес атома, k_B – постоянная Больцмана, $\hbar$ – постоянная Планка, $U_{iso,i}$ – параметр среднего атомного смещения, а $\Theta_{D,i}$ обратно пропорционален значению U_{iso} . Сравнение значений $Ba^{2+} / Na^{+} / K^{+} / Rb^{+} U_{iso}$ для $BaScO_2F: Bi^{3+}; Na^{+}$; $BaScO_2F: Bi^{3+}; K^{+}$ и $BaScO_2F: Bi^{3+}; Rb^{+}$, полученных по результатам уточнения, показывает, что компонент Ba^{2+} / K^{+} в $BaScO_2F: Bi^{3+}; K^{+}$ имеет U_{iso} 0,01288 (3), размером с $Ba^{2+}/Na^{+}/K^{+}$ сайт $BaScO_2F: Bi^{3+}; Na^{+}$ и $BaScO_2F: Bi^{3+}; Rb^{+}$ [0,01872 (3) и 0,01425 (3)], соответственно. Результаты доказывают, что решетка для $Ba_{0,998}ScO_2F: 0,001Bi^{3+}; 0,001K^{+}$ относительно Na^{+} и Rb^{+} очень жесткая и хорошо упорядоченная, что согласуется с приведенными выше результатами.

3.3 Применение люминофора $BaScO_2F: Bi^{3+}; K^{+}$ в светодиодах

Для изучения потенциального применения синтезированных люминофоров были изготовлены два разных белых светодиода (w-LED), состоящие из комбинации УФ-чипов ($\lambda_{max} = 360$ нм) с нанесенными на поверхность чипа композициями различными коммерчески доступными люминофорами ($BAM: Eu^{2+}$; $YAG: Ce^{3+}$ и $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$) и с перовскитным люминофором, разработанным в данной работе. Спектры электролюминесценции (ЭЛ) готовых белых-светодиодов показаны на рисунке 3.14 а – б.

Конструкция w-LED с чипом в сочетании со смесью разработанного в настоящей работе перовскитных люминофоров $Ba_{0,998}ScO_2F: 0,001Bi^{3+}; 0,001K^{+}$ в сочетании с коммерческими образцами $BAM: Eu^{2+}$; $YAG: Ce^{3+}$ и $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$ демонстрирует высокие светотехнические характеристики, в том числе высокие индекс цветопередачи $Ra = 96,4$ при светоотдаче $41,2$ лм Вт⁻¹, координаты CIE (0,36; 0,37) и соответствующим значением цветовой температуры CCT = 4434 К при прямом токе смещения 350 мА.

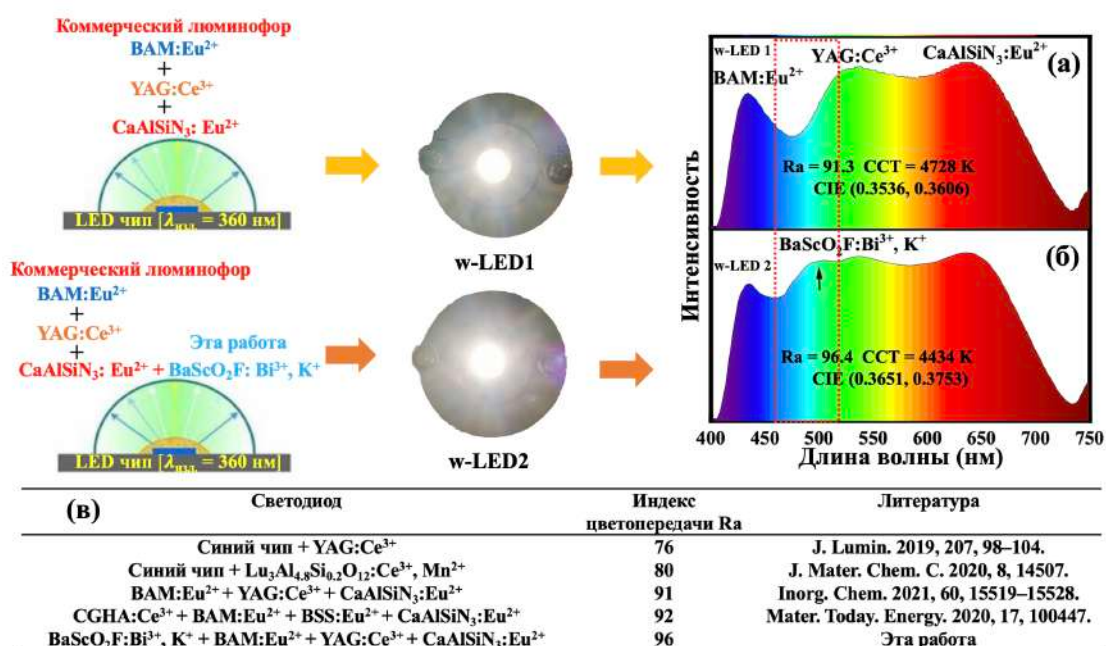


Рисунок 3.14 – Спектры ЭЛ w-LED 1 (светодиодный чип ($\lambda_{\text{изл.}} = 360$ нм) + коммерческие люминофоры BAM: Eu^{2+} + YAG: Ce^{3+} + CaAlSiN_3 : Eu^{2+}). (б) w-LED 2 (светодиодный чип ($\lambda_{\text{изл.}} = 360$ нм) + $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}$: $0,001\text{Bi}^{3+}$; $0,001\text{K}^{+}$ + BAM: Eu^{2+} + YAG: Ce^{3+} + CaAlSiN_3 : Eu^{2+}). (в) Значения индекса цветопередачи R_a различных составов люминофоров, опубликованных в литературе.

Полученный результат превосходит показатель w-LED 1 без добавления перовскитного люминофора $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}$: $0,001\text{Bi}^{3+}$; $0,001\text{K}^{+}$ (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Параметры сравнения производительности w-LED 1 и w-LED 2.

Параметры производительности	w-LED 1	w-LED 2
ССТ (К)	4728 К	4434 К
Световая отдача (лм/Вт)	43,5	41,2
Ток (мА)	350 (мА)	350 (мА)
Индекс цветопередачи Ra	91,3	96,4
Координаты CIE	(0,35; 0,36)	(0,36; 0,37)

3.4 Выводы по главе 3

Были успешно синтезированы серии перовскитных люминофоров состава BaScO_2F , легированных Na^{+} , K^{+} , Rb^{+} и Bi^{3+} с помощью высокотемпературного

твердотельного метода. Свежеприготовленные люминофоры относятся к структуре перовскита (кубическая, пространственная группа $Rm3m$). 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.

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 DFT, 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 различным оптическим свойствам.

В люминофорах, легированных Na , K и Rb , наблюдалась 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.

Устройство с w-светодиодом полного спектра с $Ra = 96,4$ и $CCT = 4434$ К разработано путем упаковки $Ba_{0,998}ScO_2F: 0,001Bi^{3+}; 0,001K^+$ и коммерческого ВАР: Eu^{2+} ; YAG: Ce^{3+} и $CaAlSiN_3: Eu^{2+}$ на кристалле 360 нм. Это свидетельствует о важном влиянии люминофора $BaScO_2F: Bi^{3+}; K^+$ на закрытие голубого промежутка, и этот люминофор является весьма многообещающим.

Результаты исследования опубликованы в работах [33].

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ Ca^{2+} НА МИКРООКРУЖЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{BaScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$

4.1 Микроструктура люминофора $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$

Рентгенограммы порошков люминофоров состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%) представлены на рисунке 4.1 а. Видно, что все дифракционные пики хорошо согласуются с BaScO_2F (стандартная карта ICSD #150171) [14], что свидетельствует об образовании чистой фазы (рисунок 4.1 а). Следовательно, структура основной фазы не изменяется при совместном легировании Bi^{3+} , K^+ и Ca^{2+} , в результате чего успешно получаются ожидаемые люминофоры.

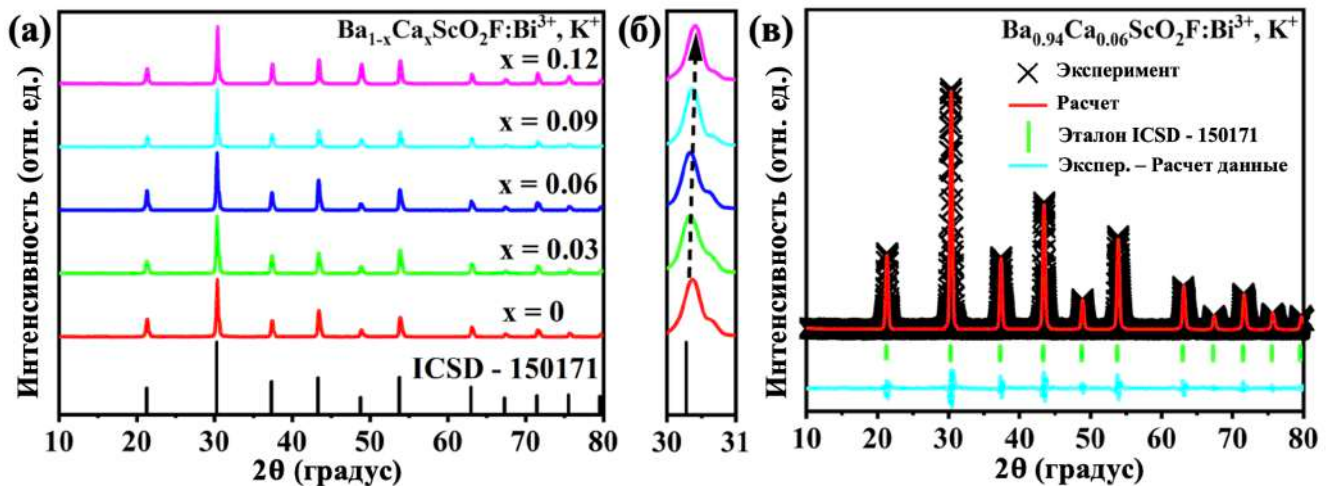


Рисунок 4.1 – (а) Рентгенограммы с увеличенными картинками в области $30^\circ - 31^\circ$ (б), уточнение Ритвельда (в).

С увеличением концентрации Ca^{2+} все дифракционные пики смещаются в сторону больших углов (Рисунок 4.1 б) из-за меньшего ионного радиуса Ca^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$), замещающего Ba^{3+} ($1,61 \text{ \AA}$). Эти изменения в рентгенограммах можно объяснить с помощью уравнения Брэгга [129]:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

где, d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Таблица 4.1 – Уточненные результаты и структурные параметры $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%)

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

Ионы Ba^{2+} замещаются ионами Ca^{2+} меньшего радиуса, что приводит к сжатию элементарной ячейки и уменьшению расстояния между ними. Для исследования беспорядка кристаллической структуры, вызванного легированием Ca^{2+} , выполняется уточнение Ритвельда рентгенограмм, как показано на рисунке 4.1 в. Рассчитанные кристаллографические параметры методом Ритвельда для 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%) представлены в таблице 4.1.

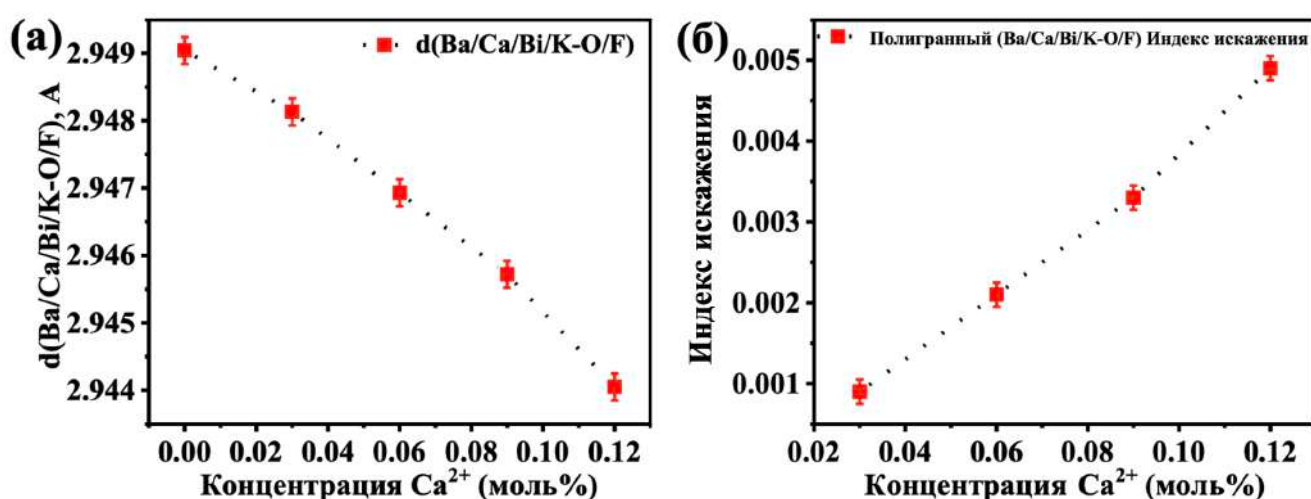


Рисунок 4.2 – Зависимость длины связи $d(\text{Ba/Ca/Bi/K} - \text{O/F})$ (а) и индекса искажения полиэдра $(\text{Ba/Ca/Bi/K})\text{O}_{12}$ с изменением концентрации Ca^{2+} (б).

Параметры ячейки и объем ячейки линейно уменьшается с увеличением концентрации легирования Ca^{2+} . Более того, длины связей $d(\text{Ba/Ca/Bi/K} - \text{O/F})$ уменьшаются с 2,9490(4) Å до 2,9440(5) Å с увеличением x , как показано на рисунке 4.2 а. Показано, что легирование ионами Ca^{2+} перовскитных люминофоров оказывает очевидное влияние на полиэдр $(\text{Ba/Ca/Bi/K})\text{O}_{12}$, который демонстрирует сжатие элементарной ячейки с увеличением концентрации Ca^{2+} , что приводит к более коротким длинам связей $d(\text{Ba/Ca/Bi/K} - \text{O})$. Следовательно, изменение длины связи $(\text{Bi} - \text{O})$ вызывает искажение полиэдра $[\text{BiO}_{12}]$ и изменяет локальную напряженность кристаллического поля Bi^{3+} . Небольшое смещение полиэдров может быть в форме асимметричного сжатия, скручивания и изгиба, что приводит к разной степени искажения полиэдров [135]. Искажение полиэдра BiO_{12} связано с асимметричным сжатием связей $(\text{Bi} - \text{O})$. Следовательно, индекс полиэдрического искажения (D) можно рассчитать по следующему уравнению [135]:

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - d_{av}|}{d_{av}} \quad (4.2)$$

где, d_i представляет собой расстояние от центрального атома до i -го координационного атома, а d_{av} представляет собой среднюю длину всех связей. Как показано на рисунке 4.2 б, результаты показывают, что индекс полиэдрического искажения линейно увеличивается с 0,0009 до 0,0049 с увеличением концентрации Ca^{2+} . Как известно, увеличение полиэдрического искажения BiO_{12} может увеличить расщепление кристаллического поля Bi^{3+} , что приводит к меньшему смещению энергетического уровня $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$.

На рисунке 4.3 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 $[\text{Sc}(\text{O/F})_6]$ с катионом Ba/Ca/Bi/K находящиеся в октаэдрической полости с кубооктаэдрической координацией $[\text{Ba/Ca/Bi/K}(\text{O/F})_{12}]$. Анионная подрешетка состоит из неупорядоченных атомов кислорода и фтора в соотношении примерно 67%:33% [36].

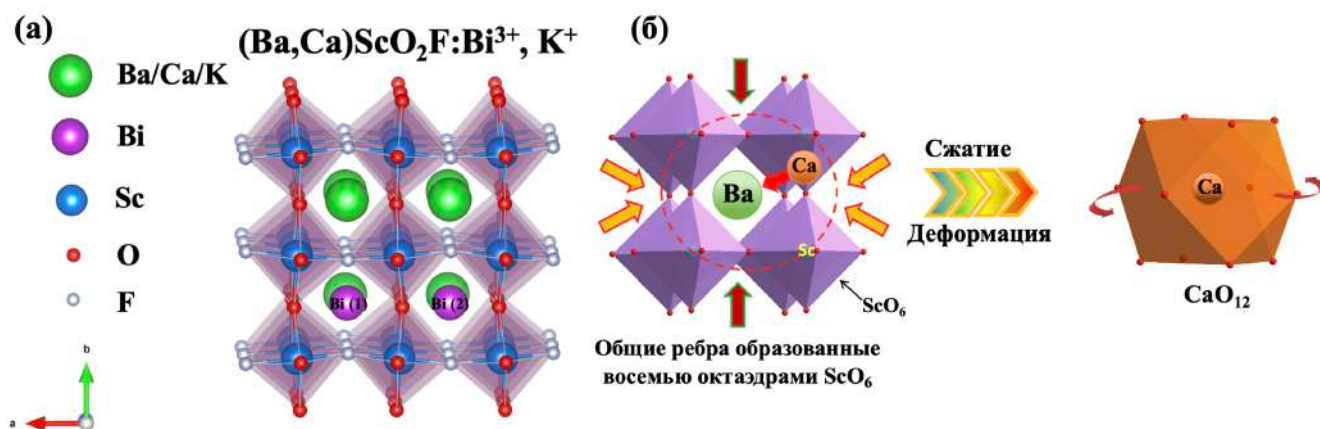


Рисунок 4.3 – (а) Кристаллическая структура люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{0,001Bi}^{3+}; \text{0,001K}^{+}$ ($x = 0 - 0,12$ моль%). (б) Влияние легирования ионами Ca^{2+} на локальное координационное окружение вокруг $(\text{Ba/Ca})\text{O}_{12}$ в $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{0,001Bi}^{3+}; \text{0,001K}^{+}$.

Для доказательства взаимосвязи замещения 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 [135]:

$$D_r = 100 \times \frac{[R_m(CN) - R_d(CN)]}{R_m(CN)} \quad (4.3)$$

где, D_r представляет собой разность радиусов в процентах, R_m и R_d представляют собой радиусы катиона-хозяина и легированного иона соответственно, а CN представляет собой координационное число. Как известно, ионный радиус легирующей примеси Ca^{2+} ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,34 \text{ \AA}$, координационное число (КЧ) = 12) аналогичен Ba^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$, КЧ = 12), а значения процентного несоответствия радиуса между Ba^{2+} и Ca^{2+} составляет 16,6%, что меньше предельного значения. Следовательно, ионы Ca^{2+} могут быть введены в матрицу BaScO_2F для замены позиций Ba^{2+} , как показано на рисунке 4.3 б.

Морфология люминофора $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{0,02Eu}^{2+}; \text{0,001Bi}^{3+}; \text{0,001K}^{+}$ показаны на рисунке 4.4. Морфология люминофора $\text{Ba}_{0,938}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{0,001Bi}^{3+}; \text{0,001K}^{+}$ образуется в виде слоистых пластин с размером частиц от 4 до 7,5 мкм.

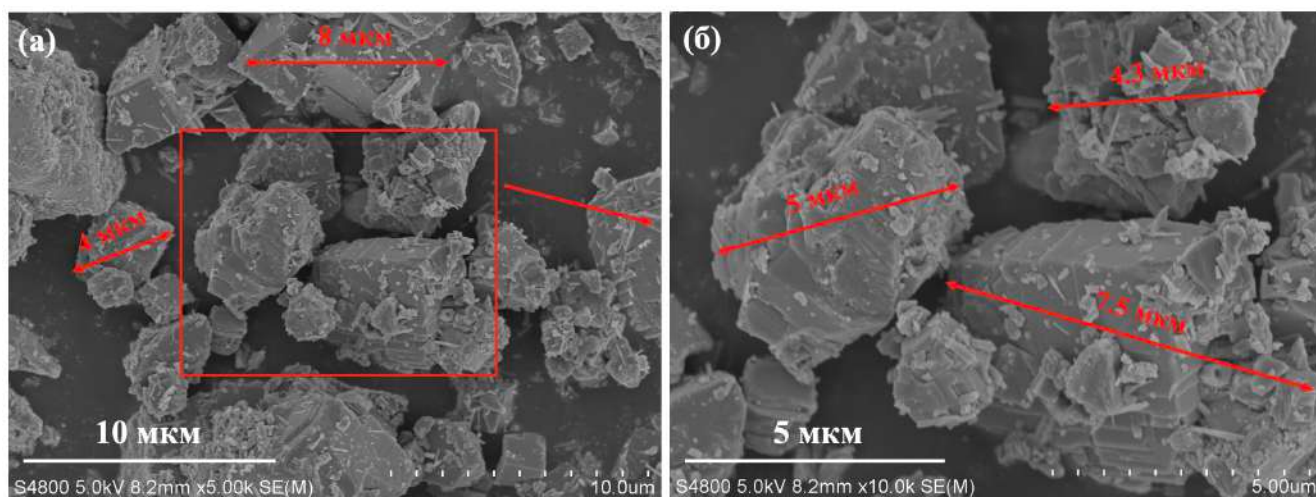


Рисунок 4.4 – СЭМ–изображение порошка $\text{Ba}_{0.938}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$ при различном увеличении 5000-х (а) и 10000-х (б).

На рисунке 4.5 представлены изображения элементного картирования частицы $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$, которые показывают, что элементы Ba, Ca, Sc, O, F, Bi и K равномерно распределены внутри люминофора. Результаты показывают, что Ca^{2+} , Bi^{3+} и K^{+} успешно встраиваются в соответствующие люминофоры.

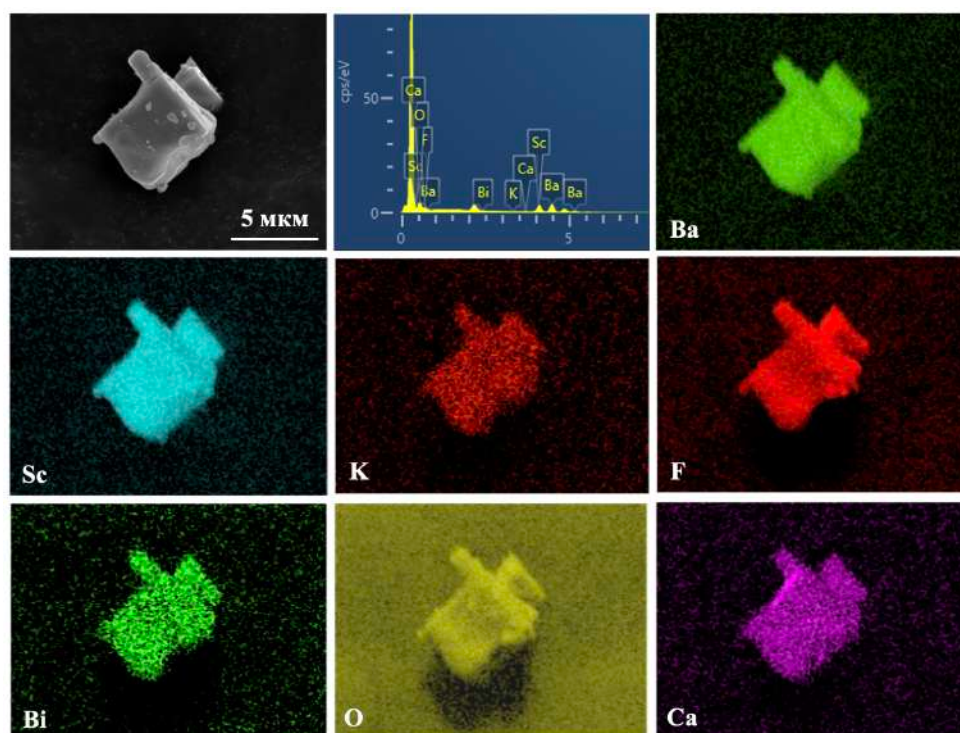


Рисунок 4.5 – ЭДС–картирование элементов Ba, Ca, Sc, F, O, Bi и K в $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$.

4.2 Люминесцентные свойства перовскитных люминофоров

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$

Для исследования влияния Ca^{2+} , замещающего Ba^{2+} , на люминесцентные свойства в матрице, были измерены спектры возбуждения и ФЛ люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%), как показано на рисунке 4.6 а – б. Спектры возбуждения ФЛ указывают на наличие двух явных полос поглощения с пиками 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 Bi^{3+} от $^3\text{P}_1$ к $^1\text{S}_0$ [38].

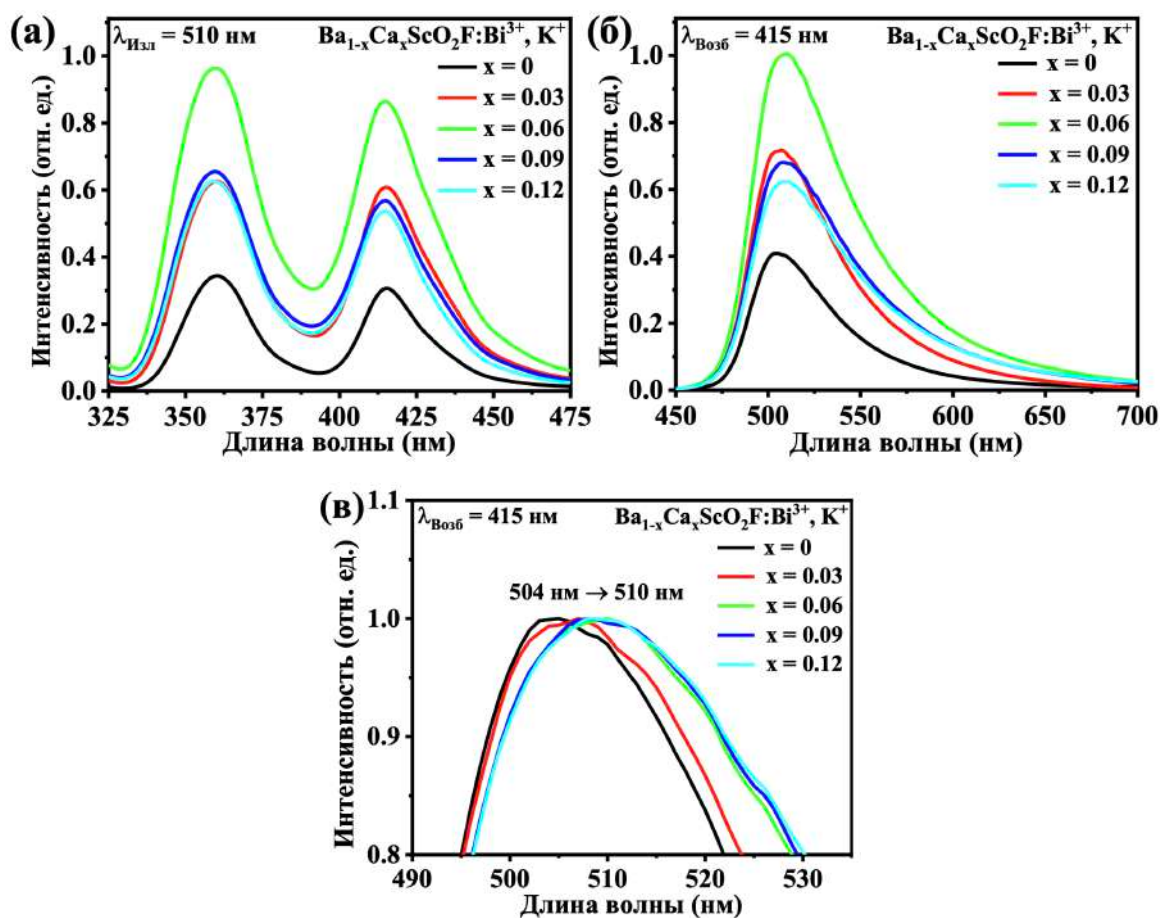


Рисунок 4.6 – (а) Спектры возбуждения образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0 - 0,12$ моль%) при мониторинге при 504 нм. (б – в) Спектры ФЛ $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F: 0,001Bi}^{3+}; 0,001 \text{K}^+$ ($x = 0 - 0,12$ моль%) 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 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ 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 [129 – 139]. ФЛ квантовый выход $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,06$ 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+} Ca^{2+} полосы излучения демонстрируют явное красное смещение от 504 до 510 нм, как показано на рисунке 4.6 в и рисунке 4.7 а – б.

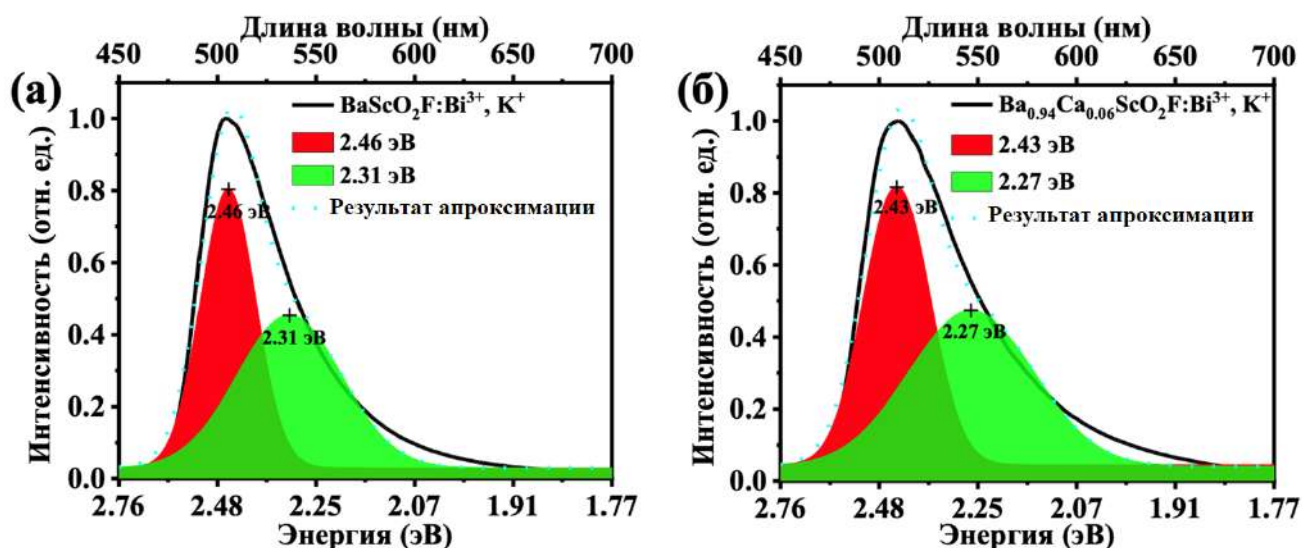


Рисунок 4.7 – Разложенные на гауссианы спектры ФЛ люминофора состава $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:$ на Гауссианы $0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0; 0,06$) при возбуждении 415 нм

(а – б).

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 $\text{Bi } ^3P_1$, стоксову сдвигу и сдвигу центроида. Поэтому важно обсудить изменение кристаллического поля, которое можно проанализировать с помощью уравнения 3.1.

Уравнение 3.1 показывает, что расщепление кристаллического поля D_q в основном зависит от длины связи R [117]. 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+} Р орбиталей [38], за счет чего наблюдается смещение полосы излучения Bi^{3+} в более длинноволновую область спектра.

Время затухания люминесценции люминофора зависит от излучения активатора и процесса безызлучательного перехода [143]. На рисунке 4.8 а представлены кривые затухания образцов $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%), измеренные на 510 нм при комнатной температуре.

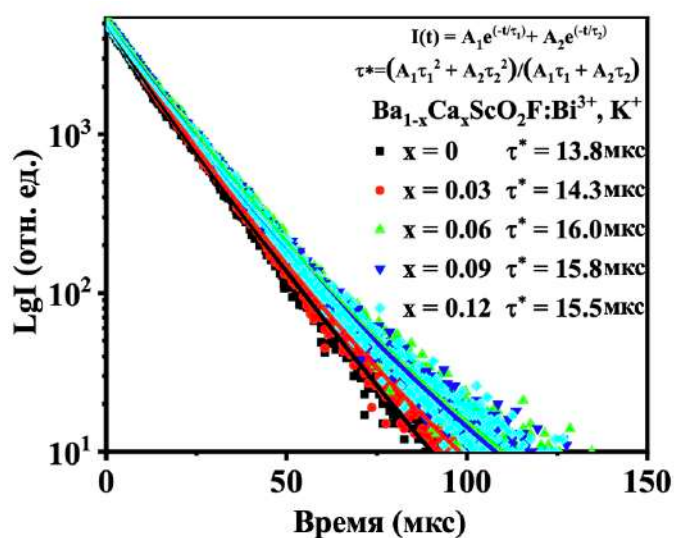


Рисунок 4.8 – Кинетика затухания люминесценции $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,09; 0,12$ моль%) ($\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм).

Кривые затухания можно аппроксимировать суммой двух экспоненциальных функций. Результаты показывают, что среднее время жизни τ^* сначала увеличивается с 13,8 мкс до 16,0 мкс из-за увеличения радиационного перехода Bi^{3+} с увеличением замещения Ca^{2+} , а затем снижается с 16,0 мкс до 15,5 мкс за счет увеличения безызлучательного перехода на более высокое замещение Ca^{2+} .

Схематическая диаграмма энергетических уровней ионов Bi^{3+} в кристаллической структуре $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$ показана на рисунке 4.9. Хорошо известно, что основным состоянием Bi^{3+} , происходящим из электронной конфигурации $6s^2$, является состояние $^1\text{S}_0$. Возбужденные состояния 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 Bi^{3+} сильно зависит от кристаллографического окружения в решетке–хозяине. Следовательно, два пика излучения от Bi (1) и Bi (2) обнаруживают красное смещение, потому что замещение меньшего Ca^{2+} вызывает усиление расщепления кристалла.

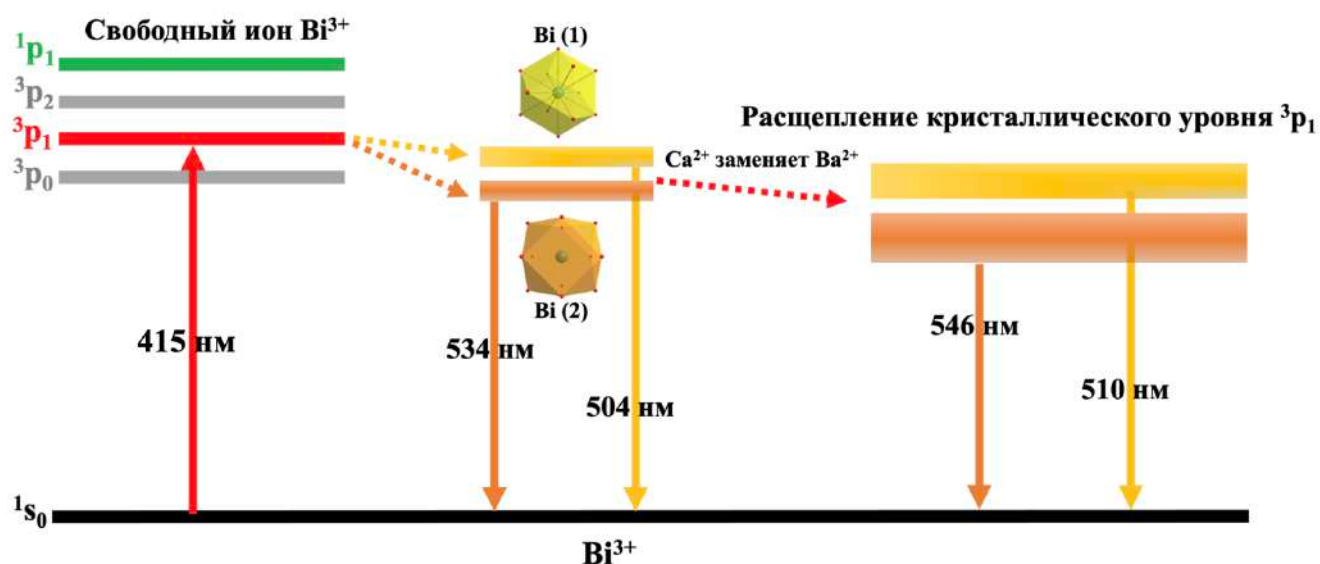


Рисунок 4.9 – Схематическая диаграмма энергетических уровней ионов Bi^{3+} в кристаллических структурах $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}$.

На рисунке 4.10 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности излучения люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0; 0,06; 0,12$ моль%) в интервале температур 298 – 523 К при возбуждении на длине волны 415 нм. Обнаружено, что термическая стабильность перовскитного люминофора увеличивается с легированием ионами Ca^{2+} , в результате чего введение ионов Ca^{2+} делает структуру более стабильной и увеличивает структурные искажения по сравнению с таковой без легирования Ca^{2+} . Повышение термической стабильности может быть связано с улучшенной структурной стабильностью и усиленным образованием уровней дефектов в матрице. Люминофоры $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ 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.

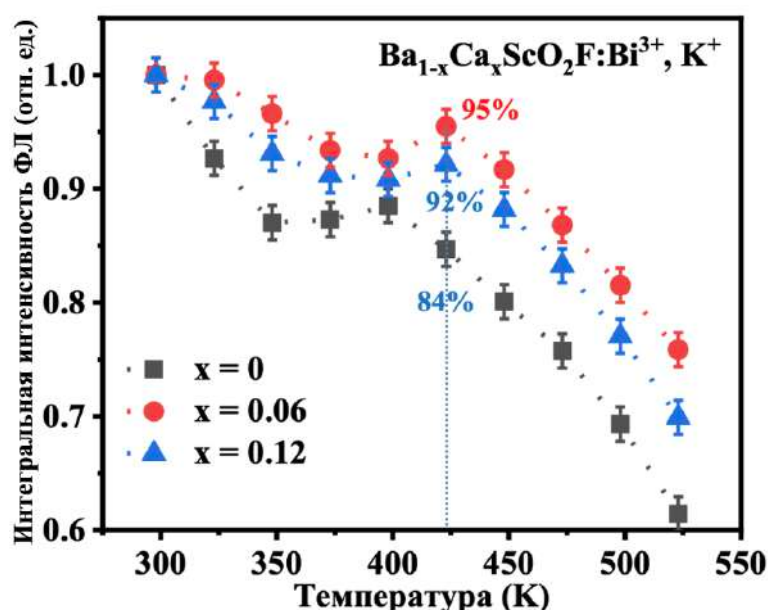


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость интегральной интенсивности излучения люминофоров $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ ($x = 0; 0,06; 0,12$ моль%) в интервале температур 298 – 523 К.

4.3 Применение люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ для подсветки дисплеев

Для дальнейшей оценки потенциала применения люминофоров $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ для задней подсветки, белый-светодиод был собран из 415 нм чипа, коммерческого красного люминофора $\text{CaAlSiN}_3: \text{Eu}^{2+}$ и синтезированного зеленого люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$.

Для получения цветовой гаммы светодиодов использовались обычные коммерческие цветные фильтры для фильтрации белого света. Отфильтрованные красный (R), зеленый (G) и синий (B) спектры электролюминесценции показаны на рисунке 4.11 а – в соответственно. Чтобы лучше понять хроматические характеристики люминофора, чистота цвета была рассчитана в соответствии со следующим выражением [205]:

$$\text{Чистота цвета} = \frac{\sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2 + (y_d-y_i)^2}} \quad (4.4)$$

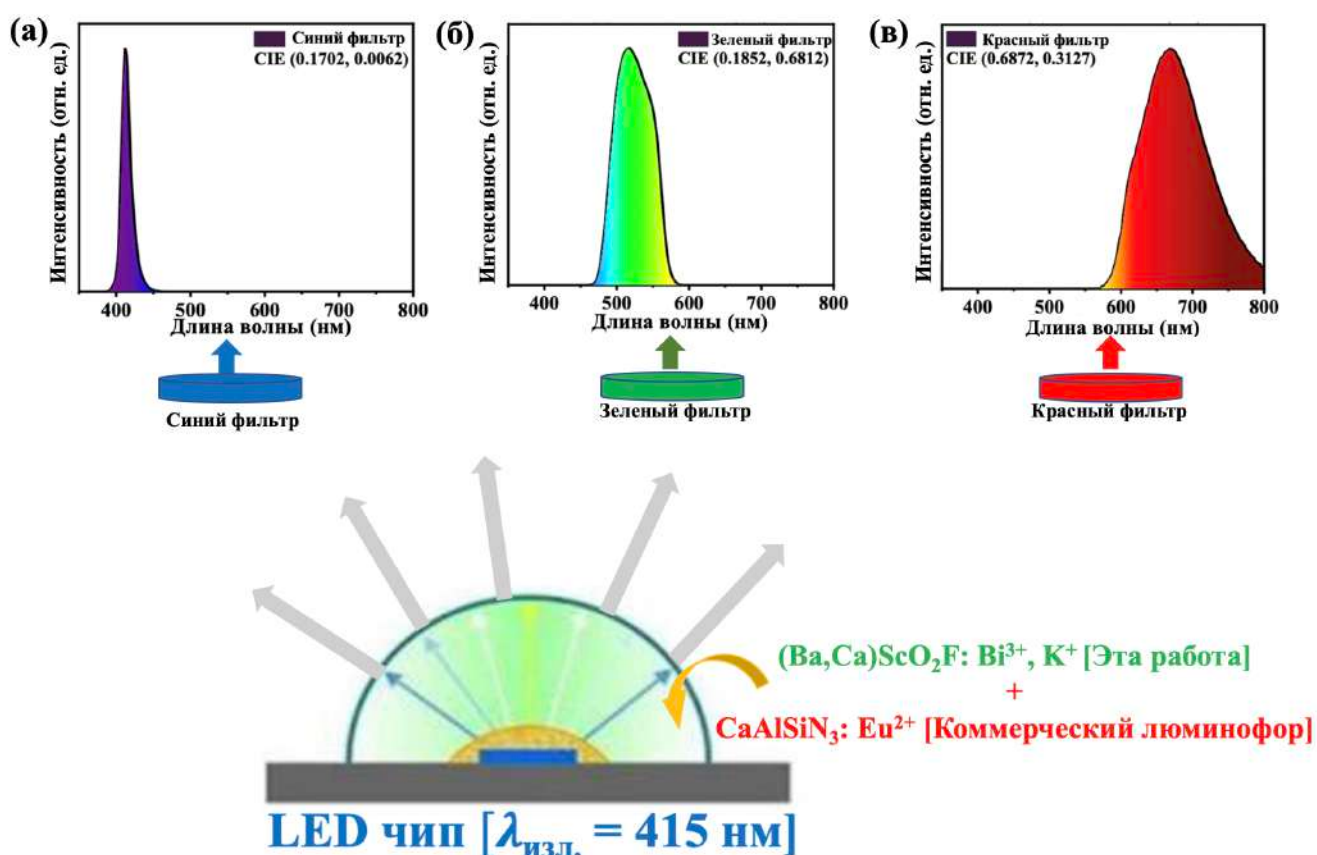


Рисунок 4.11 – Спектры электролюминесценции светодиода после фильтрации синего, зеленого и красного цветов (а – в).

В этом выражении $(x; y)$ представляет координаты CIE $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ 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 $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ 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) (рисунок 4.12).

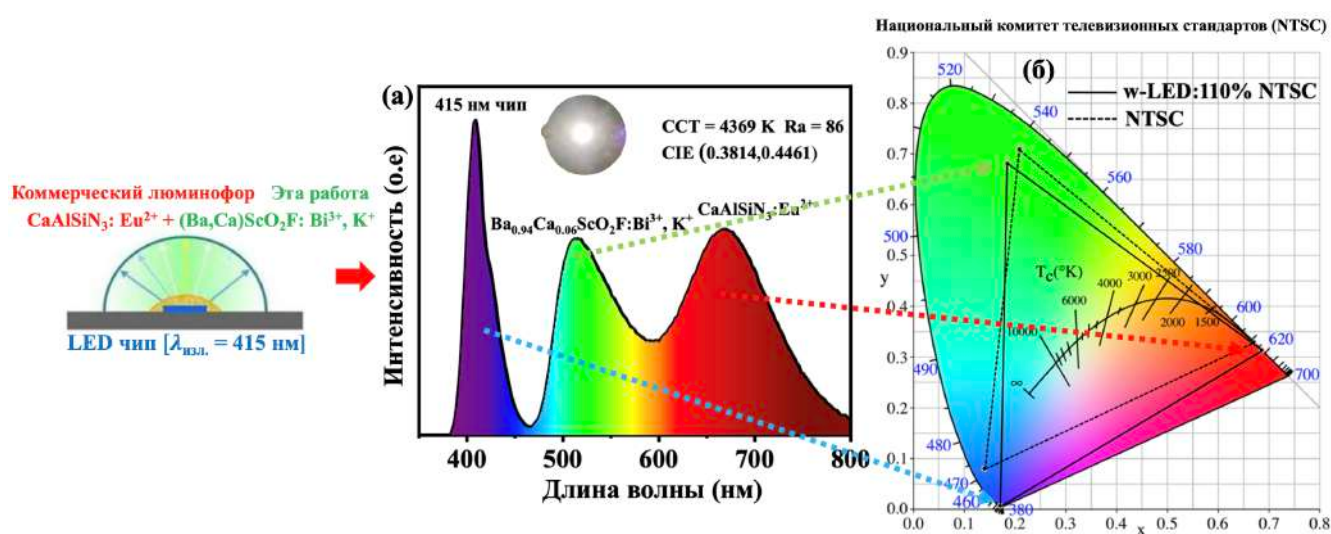


Рисунок 4.12 – Спектры электролюминесценции светодиода (а); цветковые параметры полученного светодиода (б).

В таблице 4.2 перечислены некоторые заявленные параметры w-LED для светодиодной подсветки. На основании этих фотоэлектрических параметров сделан вывод, что люминофор $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$ является эффективным зеленым компенсатором. Светодиодный источник излучения с такой широкой цветовой гаммой и отличным качеством цветопередачи демонстрирует потенциал для применения в дисплеях с подсветкой.

Таблица 4.2 Основные фотоэлектрические параметры некоторых известных белых-светодиодов.

Зеленый излучающий люминофор	Красный излучающий люминофор	ССТ (К)	Цветовая гамма (%NTSC)	ссылка
YAG: Ce ³⁺	CASN: Eu ²⁺	10260	80	[206]
Sr ₂ SiO ₄ : Eu ²⁺	CASN: Eu ²⁺	8000	74,7	[207]
β-Sialon: Eu ²⁺	CASN: Eu ²⁺	8620	82,1	[208]
SrGa ₂ S ₄ : Eu ²⁺	CASN: Eu ²⁺	12723	83,8	[207]
Rb ₃ Na(Li ₃ SiO ₄) ₄ : Eu ²⁺	K ₂ SiF ₆ : Mn ⁴⁺	8743	103,5	[209]
RbLi(Li ₃ SiO ₄) ₂ : Eu ²⁺	K ₂ SiF ₆ : Mn ⁴⁺	6221	107	[210]
Ba_{0,94}Ca_{0,06}ScO₂F: Bi³⁺; K⁺	CASN: Eu²⁺	4369	110,3	[Эта работа]

4.4 Выводы по главе 4

Светоизлучающий перовскитный люминофор состава Ba_{1-x}Ca_xScO₂F: 0,001Bi³⁺; 0,001K⁺ (x = 0 – 0,12 моль%) был успешно разработан для светодиодного дисплея с задней подсветкой с помощью стратегии замещения катиона. Все люминофоры имеют кубическую структуру типа перовскита с пространственной группой Pm3m. С более мелкими ионами Ca²⁺, замещающими Ba²⁺, сжатие структуры приводит к увеличению уровня расщепления кристаллического поля, и, кроме того, интенсивность люминесценции и термическая стабильность (Ba,Ca)ScO₂F: Bi³⁺; K⁺ могут быть эффективно повышены.

Дизайн катионного замещения может стать важным подходом к спектральной модуляции ФЛ за счет управления ионным окружением в кристаллической решетке. Люминофоры Ba_{1-x}Ca_xScO₂F: 0,001Bi³⁺; 0,001K⁺ (x = 0 – 0,12 моль%) с зеленым излучением и шириной на полувысоте 60 нм были успешно разработаны для светодиодных дисплеев с задней подсветкой с помощью стратегии замещения катионов. Наконец, было изготовлено устройство w-LED с широкой цветовой гаммой 110% NTSC и более низкой цветовой температурой 4369 К.

Результаты исследования опубликованы в работах [35].

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНОГО СО-ЛЕГИРОВАНИЯ ИОНАМИ Eu^{2+} И Bi^{3+} ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$

5.1 Микроструктура люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$

Результаты рентгеноструктурных измерений подготовленных люминофоров показаны на рисунке 5.1. На рисунке 5.1 показаны рентгенограммы всех порошков $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$ и $0,002$ моль%). По сравнению со стандартной картой PDF, все дифракционные пики хорошо соответствуют фазе BaScO_2F (ICSD #150171), что означает образование чистой фазы, и структура основной фазы не меняется при совместном легировании Ca^{2+} , Eu^{2+} , Bi^{3+} и K^+ для получения ожидаемых люминофоров.

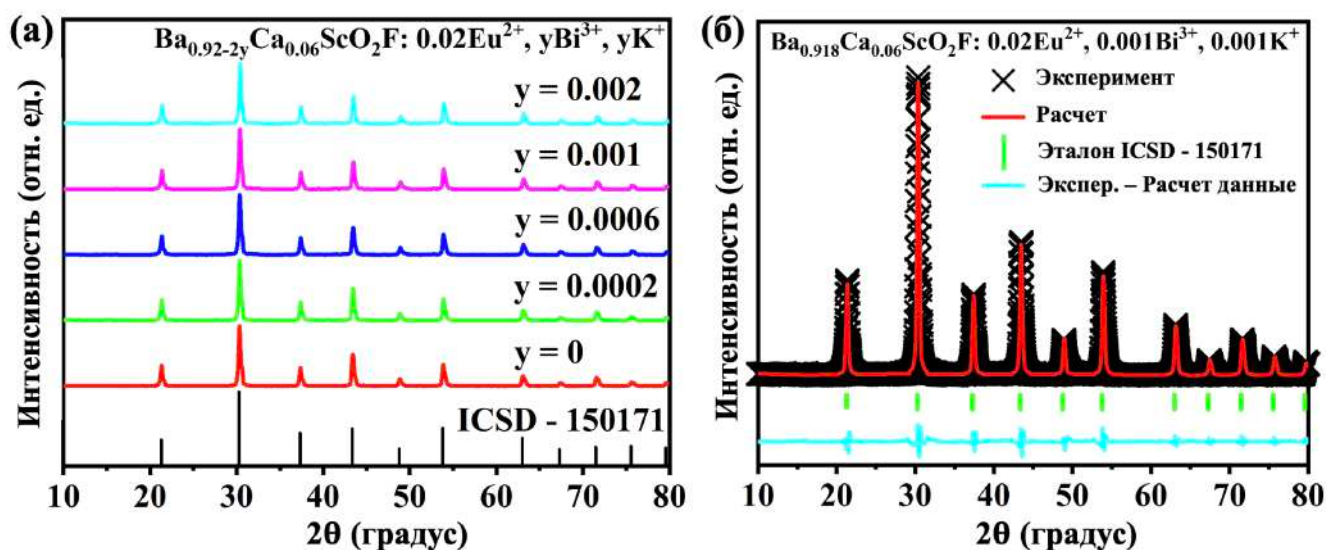


Рисунок 5.1 – Анализ рентгенограмм $\text{Ba}_{0,92-2y}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F} : 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$ и $0,002$) (а), уточнение РФА (б).

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.

Для получения информации о кристаллической структуре было проведено уточнение Ритвельда для $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$, как показано на рисунке 5.1 б.

Таблица 5.1 – Уточненные результаты и структурные параметры $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$.

Уточненная формула	Кристаллическая система	Пространственная группа	Параметр клетки (Å) $a = b = c$	Объем (Å ³)	R _p	R _{wp}
$\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$	кубический	Pm3m	12,49711(3)	1951,77(5)	6,47 %	9,38 %

Уточненные кристаллографические параметры образца $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ приведены в таблице 5.1. Параметры ячейки образца $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ составили $a = b = c = 12,49711(3) \text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, и $V = 1951,77(5) \text{ Å}^3$, что указывает на то, что фаза образца осталась неизменной.

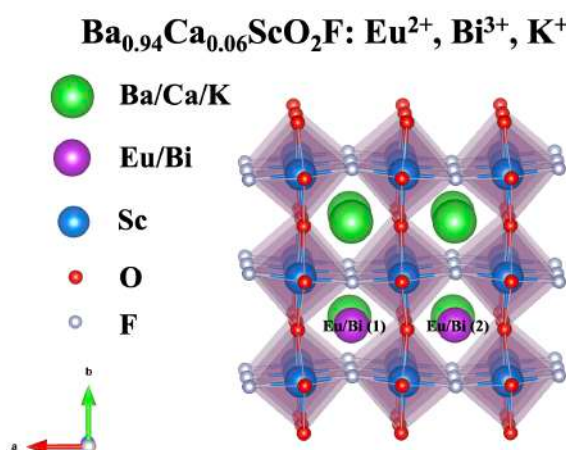


Рисунок 5.2 – Кристаллическая структура $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$, полученная уточнением Ритвельда.

Позиция 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 ($K^{\text{Ч}}$) = 12) [84]. Ионы K^{+} компенсируют кислородные вакансии, вызванные легированием Bi^{3+} . На рисунке 5.2 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 Ba^{2+} Bi^{3+} и Eu^{2+} . Анионная подрешетка состоит из неупорядоченных фтора и кислорода в соотношении примерно 33%:67%.

Морфология люминофора $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$ показаны на рисунке 5.3. 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 с размером частиц от 2 до 5,6 мкм.

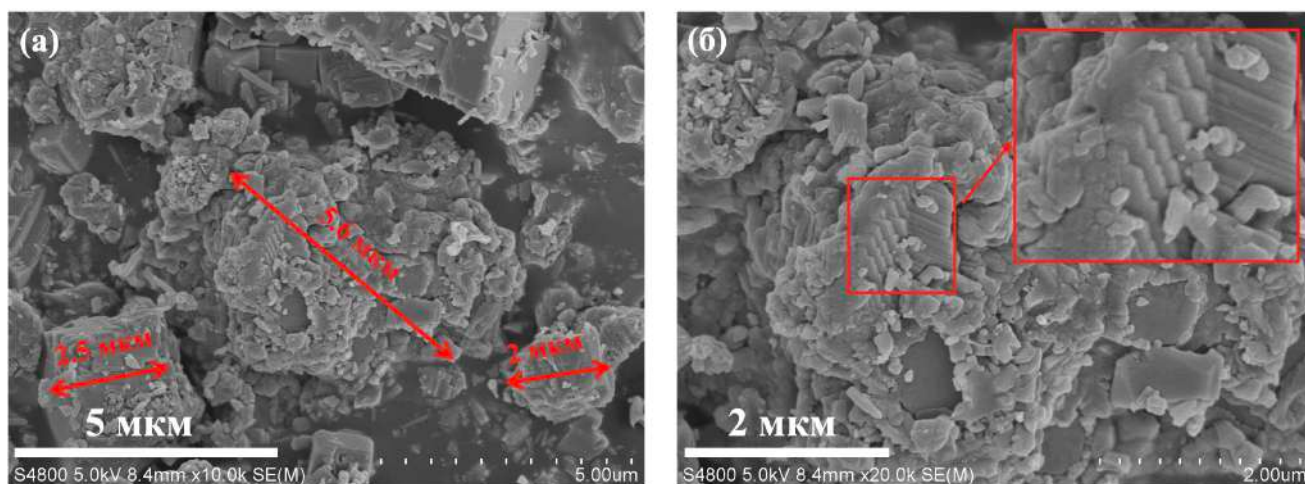


Рисунок 5.3 – СЭМ-изображение порошка $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$ при различном увеличении 10000-х (а) и 20000-х (б).

На рисунке 5.4 представлены изображения элементного картирования частицы $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^{+}$, которые показывают, что элементы Ba , Ca , Sc , O , F , Eu , Bi и K равномерно распределены внутри люминофора. Результаты показывают, что Ca^{2+} , Eu^{2+} , Bi^{3+} и K^{+} успешно встраиваются в соответствующие люминофоры.

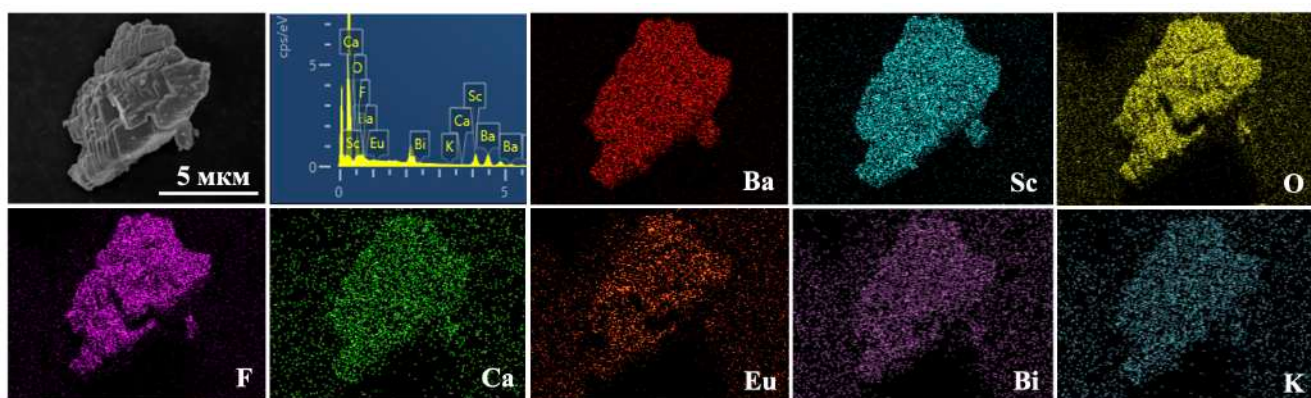


Рисунок 5.4 – ЭДС-картирование элементов Ba, Ca, Sc, F, O, Eu, Bi и K в $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$.

5.2 Спектрально-кинетические характеристики люминофоров

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

Для исследования влияния концентрации легирования Eu^{2+} на люминесцентные свойства перовскитов $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}$ были измерены спектры возбуждения ФЛ и ФЛ образцов $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$ моль%), как показано на рисунке 5.5 а – б. Спектры возбуждения ФЛ перовскитов $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025$ 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 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 Eu^{2+} . С увеличением содержания Eu^{2+} интенсивность пиков на 479 нм постепенно увеличивается до достижения максимума при $x = 0,02$ 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 5.5 в).

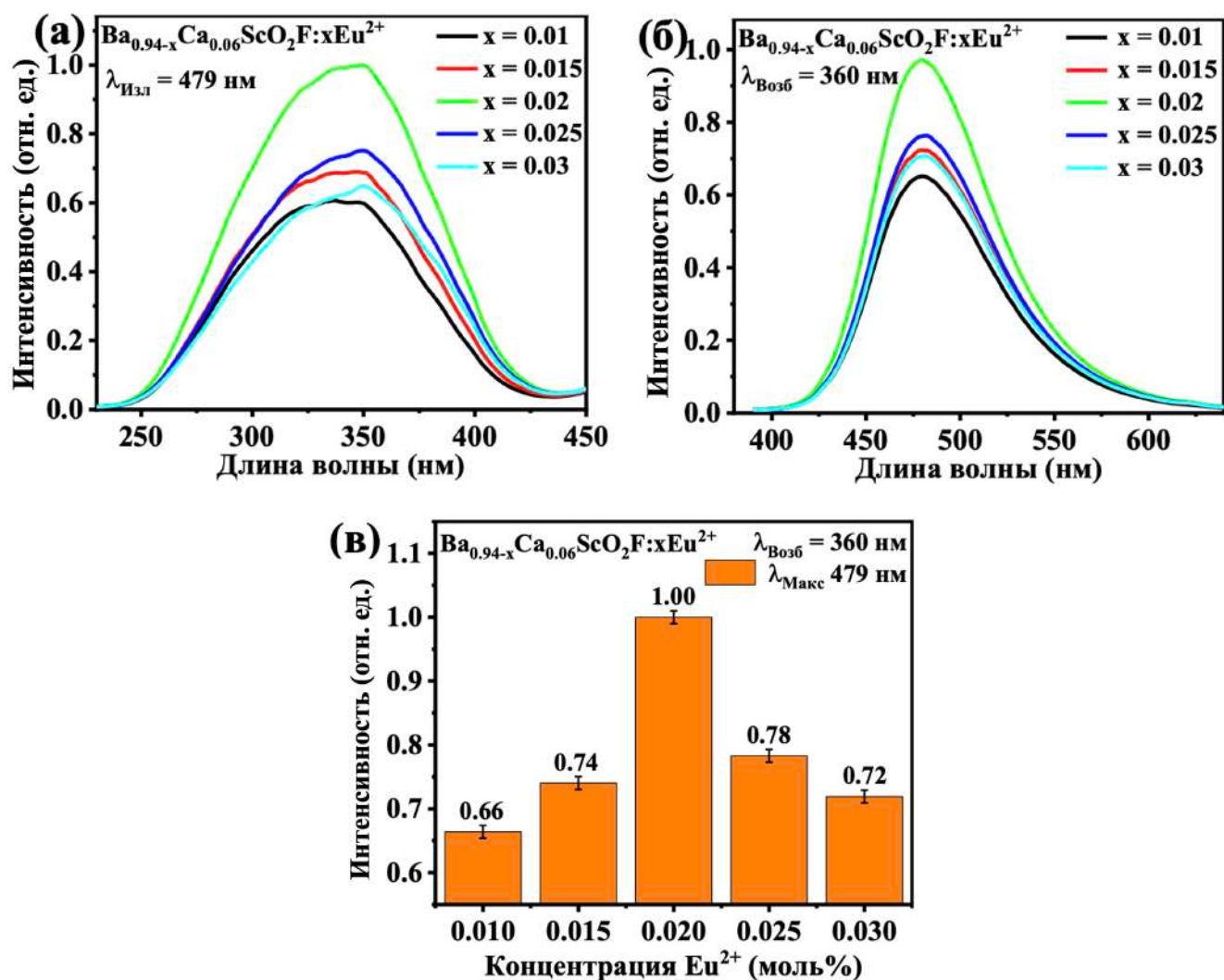


Рисунок 5.5 – Спектры возбуждения образцов (а) и спектры ФЛ $\text{Ba}_{0.94-x}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$ моль%) (б). Зависимость интенсивности $\text{Ba}_{0.94-x}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}:x\text{Eu}^{2+}$ ($x = 0,01; 0,015; 0,02; 0,025; 0,03$ моль%) от концентрации ионов Eu^{2+} (в).

Чтобы исследовать влияние концентраций совместного легирования Eu^{2+} и 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 $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0,0002; 0,0006; 0,001$ и $0,002$ моль%), как показано на рисунке 5.6 а – б. 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 5.6 а 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 Eu^{2+} и две достаточно интенсивные широкие полосы возбуждения с пиками на 360 и 415 нм, принадлежащие спин-разрешенному переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ $\text{Bi}(1)^{3+}$ 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 Eu^{2+} и разрешенным энергиям перехода $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ ионов Eu^{2+} , Bi^{3+} , соответственно (как показано на рисунке 5.6 б).

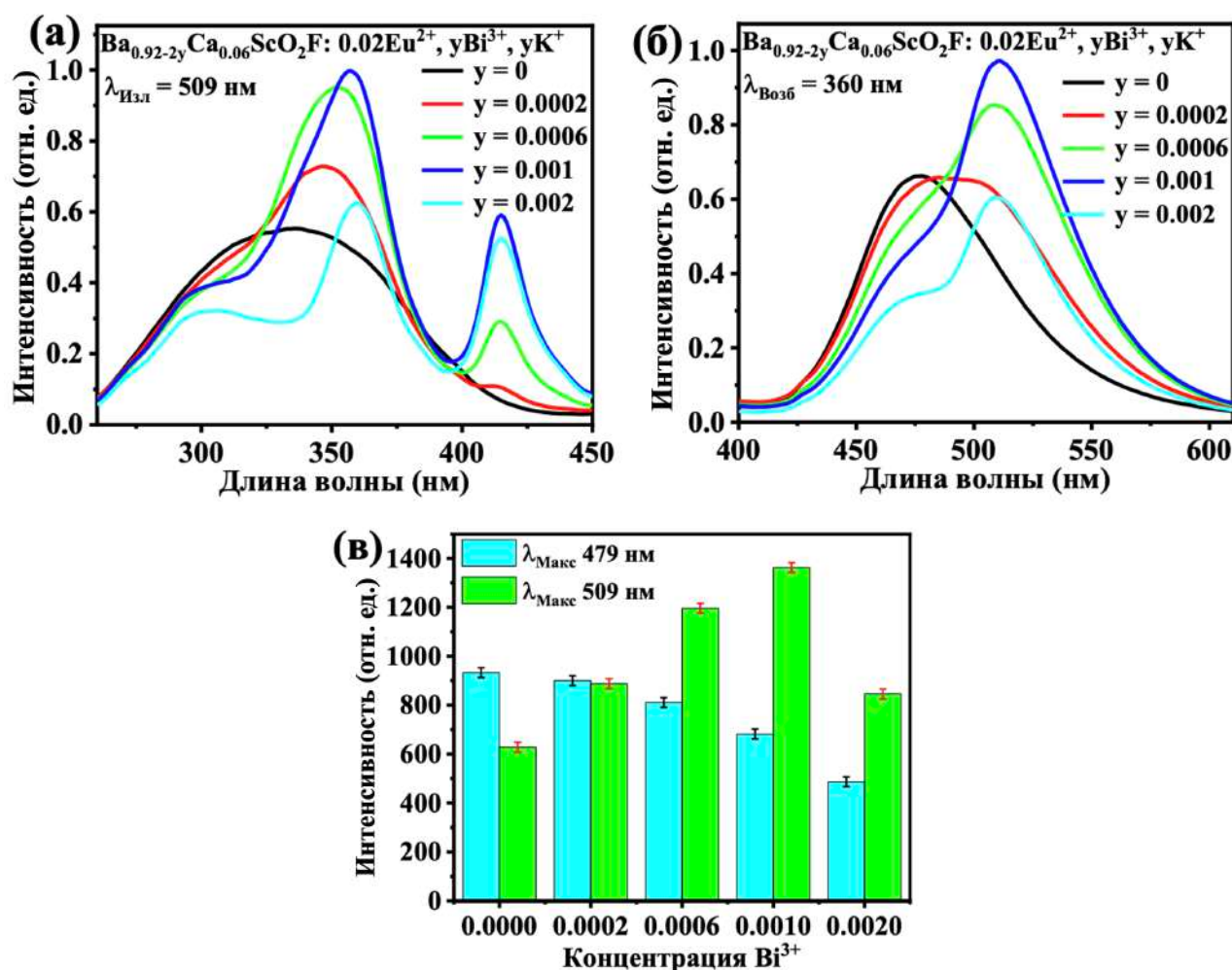


Рисунок 5.6 – Спектры возбуждения образцов $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0.0002; 0.0006; 0.001$ и 0.002 моль%) (а). Спектры ФЛ $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0.0002; 0.0006; 0.001; 0.002$ моль%) (б). Соотношение интенсивности свечения $\text{Ba}_{0.92-2y}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}; y\text{Bi}^{3+}; y\text{K}^+$ ($y = 0; 0.0002; 0.0006; 0.001$ и 0.002 моль%) ($\lambda_{\text{Макс}} = 479$ и 509 нм) при различных концентрациях иона висмута (в).

Очевидно, что с увеличением содержания Bi^{3+} интенсивность пиков на 509 нм постепенно увеличивается до максимума при $x = 0,001$ моль%, а затем постепенно уменьшается из-за эффекта концентрационного тушения, который в основном возникает в результате нерадиационного переноса энергии между активаторами (рисунок 5.6 в). Критическое расстояние (R_c) между ионами Bi^{3+} может быть рассчитано с использованием следующего уравнения [211]:

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4\pi x_c Z} \right]^{1/3} \quad (5.1)$$

где, x_c – критическая концентрация Bi^{3+} , V – объем элементарной ячейки, а Z – количество формульных единиц в элементарной ячейке. Для перовскитного люминофора состава $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$, были получены следующие параметры: $x_c = 0,001$, $V = 1951,77(5) \text{ \AA}^3$ и $Z = 24$. Следовательно, по расчетам R_c составляет $53,76 \text{ \AA}$. Обычно нерадиационный перенос энергии происходит за счет обменных взаимодействий или электрических мультиполярных взаимодействий в оксидном люминофоре. Обменное взаимодействие обычно происходит в запрещенном переходе с типичным критическим расстоянием (R_c) около $5 \text{ \AA}$, что намного меньше, чем в $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$. Таким образом, нерадиационный перенос энергии между Bi^{3+} контролируется мультиполярным взаимодействием электронов.

Видно, что с увеличением содержания легирующего 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 5.6 в). Следует отметить, что с увеличением концентрации Bi^{3+} в спектрах ФЛ постепенно преобладает зеленое излучение ионов 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 Eu^{2+} в Bi^{3+} (как показано на рисунке 5.6 в).

Выявить наличие реабсорбции энергии $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ в люминофоре $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$, нормализованный спектр возбуждения и спектр

ФЛ Bi^{3+} однократно активированного образца $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ (Рисунок 5.7 а).

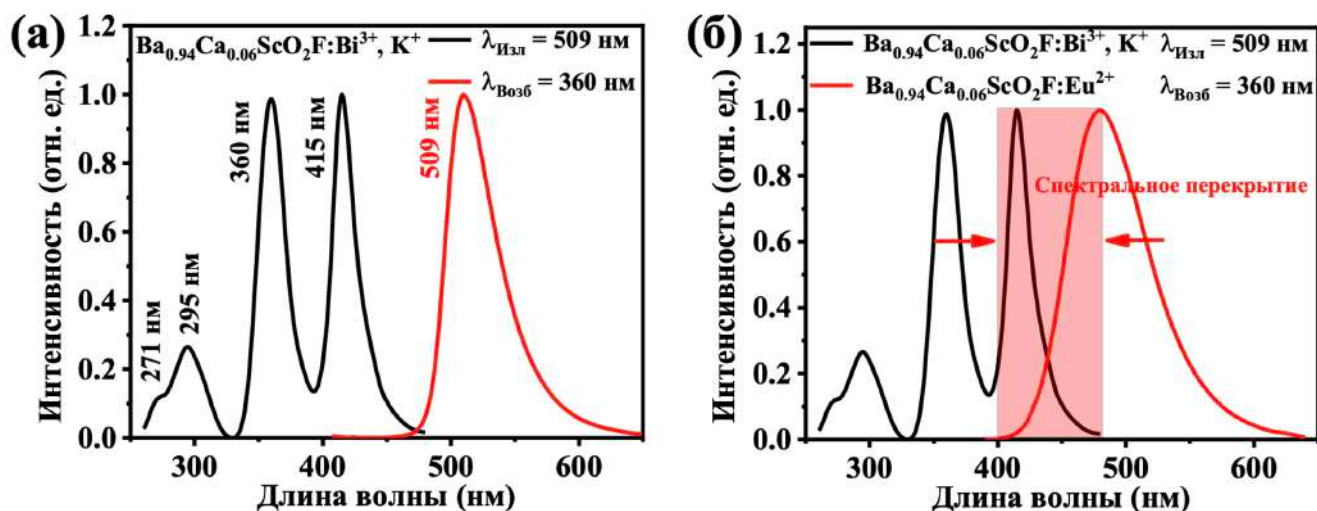


Рисунок 5.7 – Спектры возбуждения ФЛ ($\lambda_{\text{изл.}} = 509 \text{ nm}$) и ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 360 \text{ nm}$) люминофоров $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ (а). Спектр возбуждения ($\lambda_{\text{люм.}} = 509 \text{ nm}$) люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ и спектр ФЛ ($\lambda_{\text{возб.}} = 360 \text{ nm}$) люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ (б).

В спектрах фотовозбуждения образцов $\text{Ba}_{0,998}\text{ScO}_2\text{F}: 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ наблюдаются четыре полосы с максимумами около 271, 294, 360 и 415 nm (Рисунок 5.7 а). Возбуждаемая в спектральном диапазоне 271 и 294 nm 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 nm и 415 nm, 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. В спектре ФЛ образца $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ наблюдается яркое голубовато-зеленое излучение с центром на 509 nm в диапазоне 450 – 630 nm при возбуждении 360 nm, которые возникают в результате переходов $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ ионов Bi^{3+} .

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 [212]. Поэтому, чтобы исследовать причину возникновения реабсорбции энергии от ионов Eu^{2+} к 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 5.7 б. Очевидно, 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 Eu^{2+} к ионам Bi^{3+} в люминофоре $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$.

Кроме того, эффективность передачи энергии (η_{TE}) $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ в люминофорах $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ можно рассчитать по следующей формуле [213]:

$$\eta_{ET} = \left(1 - \frac{I_{(\text{Eu}^{2+}/\text{Bi}^{3+})}}{I_{\text{Eu}^{2+}}}\right) \times 100\% \quad (5.2)$$

где, η_{ET} – эффективность передачи энергии. $I_{em479 \text{ нм}(\text{Eu}^{2+}/\text{Bi}^{3+})}$ и $I_{em479 \text{ нм}(\text{Eu}^{2+})}$ представляют интенсивности излучения люминесценции (пик при 479 нм) ионов $\text{Eu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ с и интенсивности излучения люминесценции (пик при 479 нм) ионов Eu^{2+} . Рассчитанное значение эффективности передачи энергии (η_{TE}) для люминофора состава $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ составляет 31%.

Схематическая диаграмма энергетических уровней ионов Eu^{2+} и Bi^{3+} в матрице $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$ изображена на рисунке 5.8, где подробно описан процесс реабсорбции энергии от ионов Eu^{2+} к Bi^{3+} . Как мы все знаем, основным состоянием Bi^{3+} с электронной конфигурацией $6s^2$ является состояние $^1\text{S}_0$. Возбужденные состояния 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. Стоит отметить, что переходы от $^1\text{S}_0$ к $^3\text{P}_0$ и $^3\text{P}_2$ полностью запрещены по спину. Кроме того, два энергетических уровня $^3\text{P}_1$ и $^1\text{P}_1$ смешиваются за счет спин-орбитальной связи. Следовательно, могли иметь место только переходы $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$ и $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$. 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 голубой эмиссии 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 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 голубовато-зеленому излучению с максимумом излучения на 509 нм.

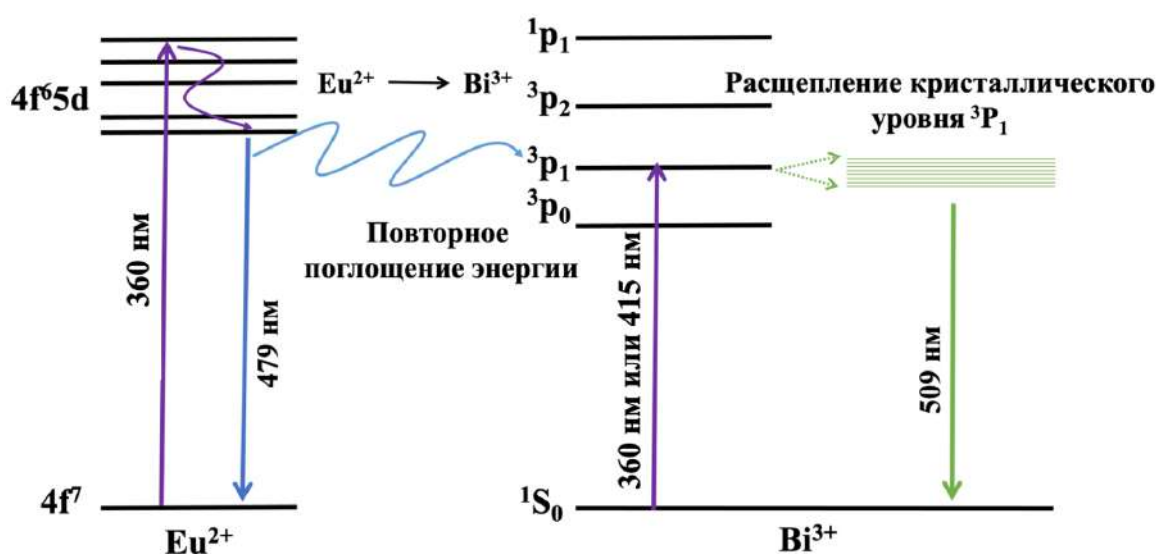


Рисунок 5.8 – Схема энергетических уровней ионов Eu^{2+} и Bi^{3+} в $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$: Eu^{2+} ; Bi^{3+} ; K^+ , демонстрирующая процесс реабсорбции энергии $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ и механизм люминесценции.

5.3 Применение люминофора $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$: Eu^{2+} ; Bi^{3+} ; K^+ для защиты от подделок

Как показано на рисунке 5.9 а, образцы, легированные Eu^{2+} и Bi^{3+} , имеют излучательные свойства, зависящие от длины волны возбуждения. В спектрах ФЛ образца $\text{Ba}_{0,94}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}$: 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 CIE меняются с (0,1617; 0,2614) на (0,2117; 0,6144) (рисунок 5.9 б).

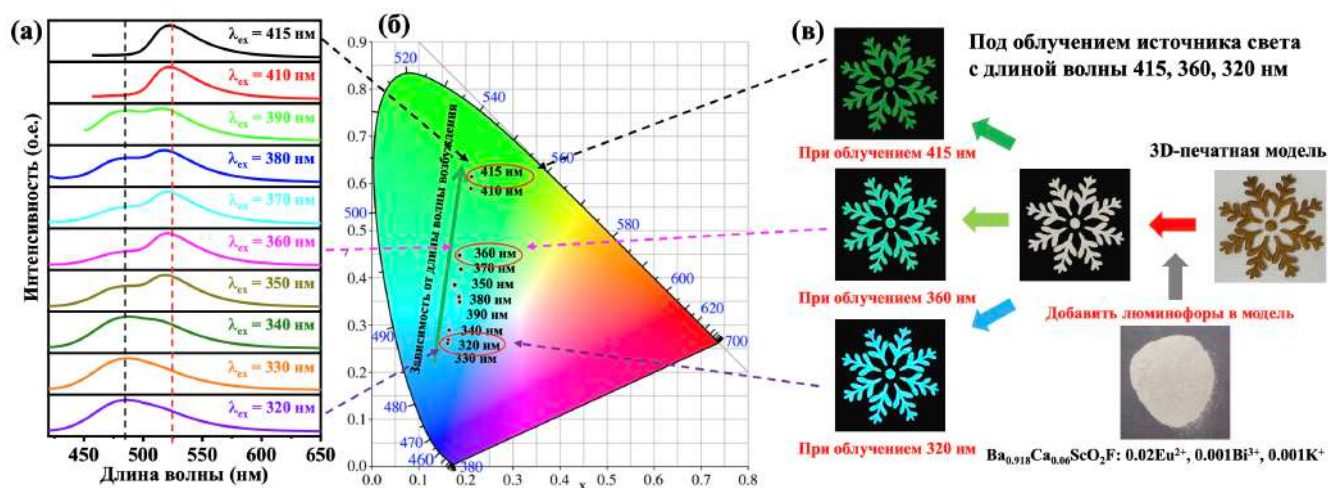


Рисунок 5.9 – Спектры ФЛ $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}; 0.001\text{Bi}^{3+}; 0.001\text{K}^{+}$ при разных длинах волн возбуждения (а). Координаты CIE $\text{Ba}_{0.918}\text{Ca}_{0.06}\text{ScO}_2\text{F}: 0.02\text{Eu}^{2+}; 0.001\text{Bi}^{3+}; 0.001\text{K}^{+}$ при разных длинах волн возбуждения (б). Фотографии светоизлучающих маркеров в виде снежинок, напечатанных на 3D-принтере с инкапсулированным в канавки синтезированным люминофором при разных длинах волн облучения (в)

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 $(\text{Ba},\text{Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^{+}$.

5.4 Выводы по главе 5

В данной работе высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}:\text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$.

Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума на 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} . Более того, в перовските $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ можно отчетливо наблюдать цветовую настройку, возбуждаемую солнечным светом, 320; 360 и 415 нм.

В перовските $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F}: 0,02\text{Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ можно отчетливо наблюдать цветовую настройку, возбуждаемую солнечным светом, 320; 360 и 415 нм. Зависимость длины волны возбуждения является важной характеристикой для защиты от подделок. Наконец, рисунок снежинки, созданный люминофором $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F}: \text{Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$ с высокой эффективностью, безопасностью и удовлетворительной стабильностью, был применен для флуоресцентной защиты от подделок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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, $\text{Bi}(1)$ и $\text{Bi}(2)$, 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 Na^+ , K^+ и 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 ВАР: Eu^{2+} ; YAG: Ce^{3+} и CaAlSiN_3 : Eu^{2+} на кристалле 360 нм. Это свидетельствует о важном влиянии люминофора BaScO_2F : Bi^{3+} ; 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%). Изменение характеристик люминесценции основаны на вариации микроокружения обусловленной замещения ионов Ba^{2+} большего ионного радиуса ионами 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 $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F: Bi}^{3+}; \text{K}^+$.

6. Высокотемпературным твердофазным методом была успешно синтезирована серия перовскитных оксифторидных люминофоров состава $(\text{Ba,Ca})\text{ScO}_2\text{F: Eu}^{2+}; \text{Bi}^{3+}; \text{K}^+$. Установлено, что относительная интенсивность двойного излучения, достигающего максимума на 479 и 509 нм, может регулироваться путем изменения концентрации активаторов ионов Bi^{3+} и Eu^{2+} в оптимальных сочетаниях. Более того, максимум спектра излучения перовскитного люминофора $\text{Ba}_{0,918}\text{Ca}_{0,06}\text{ScO}_2\text{F: 0,02Eu}^{2+}; 0,001\text{Bi}^{3+}; 0,001\text{K}^+$ 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

УФ	ультрафиолетовое излучение
ФЛ	фотолюминесценция
РФА	рентгенофазовый анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ТФП	теория функционала плотности
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
w-LED	белый светодиод
ЭЛ	электролюминесценция
КЦТ	коррелированная цветовая температура
R _a	индекс цветопередачи
NTSC	национальный комитет по телевизионным стандартам
R _c	критическое расстояние
η_{ET}	эффективность передачи энергии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rose, G. Beschreibung einiger neuen mineralien des urals / G. Rose // Ann Phys-Berlin. – 1839. – Vol. 124. – P. 551–573.
2. Kay, H. F. Preparation and properties of crystals of barium titanate, BaTiO₃ / H. F. Kay // Acta. Cryst. – 1948. – Vol. 1. – P. 229–237.
3. Vickery, R. C. Crystallographic and magnetochemical studies on ABO₃ group compounds of lanthanon and manganese oxides / R. C. Vickery, A. Klann // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 27. – P. 1161–1163.
4. Roth, R. S. Classification of perovskite and other ABO₃-Type / R. S. Roth // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1957. – Vol. 58. – P. 2736–2749.
5. Pankajavalli, R. Thermodynamic stabilities of LaVO₃ and LaVO₄ by e.m.f. methods / R. Pankajavalli, O. M. Sreedharan // Mater. Lett. – 1995. – Vol. 24. – P. 247–251.
6. Nguyen, H. C. Magnetic and transport properties of CeVO₃ / H. C. Nguyen, J. B. Goodenough // J. Solid State Chem. – 1995. – Vol. 119. – P. 24–35.
7. Onoda, M. Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO₃ / M. Onoda, H. Nagasawa // Solid State Commun. – 1996. – Vol. 99. – P. 486–491.
8. Lybye, D. Conductivity of A- and B-site doped LaAlO₃, LaGaO₃, LaScO₃ and LaInO₃ perovskites / D. Lybye, F. W. Poulsen, M. Mogensen // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 128. – P. 91–103.
9. Munoz, A. Complex magnetism and magnetic structures of the metastable HoMnO₃ perovskite / A. Munoz, M. T. Casais, J. A. Alonso, et al. // Inorg. Chem. – 2001. – Vol. 40. – P. 1020–1028.
10. Munoz, A. Evolution of the magnetic structure of hexagonal HoMnO₃ from Neutron powder diffraction Data / A. Munoz, J. A. Alonso, M. J. M. Lope, et al. // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 1497–1505.

11. Lottermaser, T. Magnetic structure of hexagonal manganites RMnO_3 ($\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) / T. Lottermaser, M. Fiebig, D. Frohlich, et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2001. – Vol. 226. – P. 1131–1133.
12. Kato, H. Electrical conductivity of Al-doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_3$ perovskite-type oxides as electrolyte materials for low-temperature SOFC / H. Kato, T. Kudo, H. Naito, et al. // *Solid State Ionics.* – 2003. – Vol. 159. – P. 217–222.
13. Bossak, A. A. XRD and HREM studies of epitaxially stabilized hexagonal orthoferrites RFeO_3 ($\text{R}=\text{Eu-Lu}$) / A. A. Bossak, I. E. Graboy, Y. Oleg, et al. // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 1751–1755.
14. Ikeda, H. Heat capacity of potential regenerator ABO_3 materials at low temperature / H. Ikeda, T. Matsubara // *Cryogenics.* – 2009. – Vol. 49. – P. 291–293.
15. Inaguma, Y. An approach to control of band gap energy and photoluminescence upon band gap excitation in Pr^{3+} -doped perovskites $\text{La}_{1/3}\text{MO}_3$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$): Pr^{3+} / Y. Inaguma, T. Muroi, K. Sano, et al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 5389–5395.
16. Liu, X. M. Dy^{3+} and Eu^{3+} -doped LaGaO_3 nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. M. Liu, J. Lin // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 124306–124307.
17. Liu, X. M. Tunable luminescence properties of Tb^{3+} -doped LaGaO_3 nanocrystalline phosphors / X. M. Liu, R. Pang, Z. W. Quan, et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – Vol. 154. – P. 185–189.
18. Liu, X. M. LaGaO_3 : A ($\text{A}=\text{Sm}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) as promising phosphors for field emission displays / X. M. Liu, J. Lin // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 221–228.
19. Pazik, R. Crystal structure and morphology evolution in the LaXO_3 , $\text{X}=\text{Al}, \text{Ga}$, in nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors / R. Pazik, G. A. Seisenbaeva, R. J. Wiglusz, et al. // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2966–2974.
20. Tukia, M. Eu^{3+} doped rare earth orthoborates, RBO_3 ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}$ and Gd), obtained by combustion synthesis / M. Tukia, J. Holsa, M. Lastusaari, et al. // *Opt. Mater.* – 2005. – Vol. 27. – P. 1516–1522.

21. Liu, X. M. Synthesis and luminescent properties of LaInO_3 : RE^{3+} ($\text{RE}=\text{Sm}$, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. M. Liu, J. Lin // *Solid State Science*. – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036.
22. Zhang, H. Structural stability and formability of ABO_3 -type perovskite compounds / H. Zhang, N. Li, K. Li, et al. // *Acta. Crystallogr. B*. – 2007. – Vol. 63. – P. 812–818.
23. Li, C. H. Formability of ABO_3 perovskites / C. H. Li, K. C. K. Soh, P. Wu // *J. Alloy. Compd.* – 2004. – Vol. 372. – P. 40–48.
24. Vasala, S. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review / S. Vasala, M. Karppinen // *Prog. Solid. State. Ch.* – 2015. – Vol. 43. – P. 1–36.
25. Gateshki, M. Second-order structural phase transition in Sr_2CuWO_6 double-perovskite oxide / M. Gateshki, J. M. Igartua // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2003. – Vol. 15. – P. 6749–6757.
26. Cheah, M. The Jahn–Teller distortion and cation ordering in the perovskite $\text{Sr}_2\text{MnSbO}_6$ / M. Cheah, P. J. Saines, B. J. Kennedy // *J. Solid State Chem.* – 2006. – Vol. 179. – P. 1775–1781.
27. Hong, K. P. Atomic and magnetic long-range ordering in BaLaMRuO_6 ($\text{M}=\text{Mg}$ and Zn) / K. P. Hong, Y. H. Choi, Y. U. Kwon // *J. Solid State Chem.* – 2000. – Vol. 150. – P. 383–390.
28. Dias, A. Vibrational studies and microwave dielectric properties of A-site-substituted tellurium-based double perovskites / A. Dias, G. Subodh, M. T. Sebastian, et al. // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 4347–4355.
29. Dias, A. Vibrational spectroscopy of $\text{Ca}_2\text{LnTaO}_6$ ($\text{Ln}=\text{lanthanides}$, Y , and In) and $\text{Ca}_2\text{InNbO}_6$ double perovskites / A. Dias, M. M. Lage, L. A. Khalam, et al. // *Chem. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 14–20.
30. Winiarski, M. J. Electronic structure of $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ -type ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr , Ba ; $\text{B}' = \text{Mg}$, Zn ; $\text{B}'' = \text{Mo}$, W) double perovskite oxides [$\text{B}'=\text{lanthanides}$] perovskites / M. J. Winiarski, P. Dereń // *Opt. Mater.* – 2019. – Vol. 90. – P. 95–98.
31. Needs R. L. A new $2+/3+$ perovskite: the synthesis and structure of BaScO_2F / R. L. Needs and M. T. Weller // *J. Solid. State. Chem.* – 1998. – Vol. 139. – P. 422–423.

32. Hariyani, S. Local structure distortion induced broad band emission in the all-inorganic BaScO₂F: Eu²⁺ perovskite / S. Hariyani, J. Brgoch // Chem. Mater. –2020. – Vol. 32. – P. 6640–6649.
33. Cai, M. S. Novel Cyan–green–emitting Bi³⁺–doped BaScO₂F, R⁺ (R = Na, K, Rb) perovskite used for achieving full–visible–spectrum LED lighting / M. S. Cai, T. C. Lang, T. Han, D. Valiev, et al. // Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 60. – P. 15519–15528.
34. Hariyani, S. Local environment rigidity and the evolution of optical properties in the green–emitting phosphor Ba_{1–x}Sr_xScO₂F: Eu²⁺ / S. Hariyani, M. Amachraa, M. Khan, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2022. – Vol. 10. – P. 2955–2964.
35. Cai, M. S. A green emitting (Ba,Ca)ScO₂F: Bi³⁺,K⁺ perovskite phosphor with high efficiency and good thermal stability for LED backlight displays / M. S. Cai, T. C. Lang, T. Han, D. Valiev, et al. // Materials Advances. – 2022. – Vol. 3. – P. 6171–6178.
36. Cai, M. S. Color tunable (Ba,Ca)ScO₂F: Eu²⁺, Bi³⁺, K⁺ perovskite with dependence of excitation wavelength for advanced anti–counterfeiting application / M. S. Cai, T. C. Lang, T. Han, D. Valiev, et al. // J. Lumin. – 2023. – Vol. 257. – P. 119713.
37. Mehare, M. D. Recent development in color tunable phosphors: A review / M. D. Mehare, C. M. Mehare, H.C. Swart, et al. // Prog. Mater. Sci. – 2023. – Vol. 133. –P. 101067.
38. Gupta, I. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review / I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, et al. // Ceram. Int. – 2021. – Vol. 47. – P. 19282–19303.
39. Adachi, S. Review–photoluminescence properties of Cr³⁺-activated oxide phosphors / S. Adachi // J. Solid State Sci. Technol. – 2021. – Vol. 10. – P. 026001.
40. 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.
41. Hu, R. UV–Vis–NIR broadband–photostimulated luminescence of LiTaO₃:Bi³⁺ long–persistent phosphor and the optical storage properties / R. Hu, Y. Zhang, Y. Zhao, et al. // Chem. Eng. J. – 2020. – Vol. 392. – P. 124807.

42. Ji, C. Blue-emitting Bi-doped double perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 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.
43. Wang, X. Synthesis and optical properties of Bi^{3+} doped NaTaO_3 nano-size photocatalysts / X. Wang, H. Bai, Y. Meng, et al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2010. – Vol. 10. – P. 1788–1793.
44. Back, M. Uncovering the origin of the emitting states in Bi^{3+} -activated CaMO_3 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$) perovskites: metal-to-metal charge transfer versus s-p transitions / M. Back, J. Ueda, J. Xu, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – Vol. 123. – P. 14677–14688.
45. Xie, T. Tuning of Bi^{3+} -related excitation and emission positions through crystal field modulation in the perovskite-structured $\text{La}_2(\text{Zn}_x, \text{Mg}_{1-x})\text{TiO}_6$ ($0 \leq x \leq 1$): Bi^{3+} solid solution for white LEDs / T. Xie, L. Zhang, Y. Guo, et al. // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45. – P. 3502–3509.
46. Steensel, L. I. V. The luminescence of Bi^{3+} in LaInO_3 and some other perovskites / L. I. V. Steensel, S. G. Bokhove, A. M. van de Craats, et al. // *Mater. Res. Bull.* – 1995. – Vol. 30. – P. 1359–1362.
47. Srivastava A. M. Luminescence of Bi^{3+} in LaGaO_3 / A. M. Srivastava, // *Mater. Res. Bull.* – 1999. – Vol. 34. – P. 1391–1396.
48. Luo, W. Blue luminescence of Bi^{3+} in the double perovskite CaLaMgTaO_6 matrix for n-UV pumped white light-emitting diodes / W. Luo, Z. Jiang, M. Chen, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – Vol. 814. – P. 152354.
49. Tang, X. Color tuning of Bi^{3+} -doped double-perovskite $\text{Ba}_2(\text{Gd}_{1-x}, \text{Lu}_x)\text{NbO}_6$ ($0 \leq x \leq 0.6$) solid solution compounds via crystal field modulation for white LEDs / X. Tang, D. Jin, J. Zhao, et al. // *RSC Advances.* – 2020. – Vol. 10. – P. 25500–25508.
50. Zhou G. Two-dimensional-layered perovskite $\text{ALaTa}_2\text{O}_7:\text{Bi}^{3+}$ ($\text{A} = \text{K}$ 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.
51. Sun, H. T. Experimental and theoretical studies of photoluminescence from Bi^{2+} and Bi^{3+} stabilized by $[\text{AlCl}_4]^-$ in molecular crystals / H. T. Sun, Y. Sakka, N. Shirahata, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 12837–12841.

52. Friedman, R. M. Synthesis and structural characterization of bismuth(1+) nonabismuth(5+) hexachlorohafnate(IV), $\text{Bi}^+\text{Bi}_9^{5+}(\text{HfCl}_6^{2-})_3$ / R. M. Friedman, J. D. Corbett // *Inorg. Chem.* – 1973. – Vol. 12. – P. 1134–1139.
53. Chen, J. The structure and luminescence properties of blue–green-emitting $\text{Sr}_2\text{YNbO}_6\text{:Bi}^{3+}$ phosphors / J. Chen, S. Zhao, Z. Y. Zhao, et al. // *J. Lumin.* – 2021. – Vol. 239. – P. 118336.
54. Kang, F. W. Recoverable and unrecoverable Bi^{3+} –related photoemissions induced by thermal expansion and contraction in $\text{LuVO}_4\text{:Bi}^{3+}$ and $\text{ScVO}_4\text{:Bi}^{3+}$ compounds / F. W. Kang, M. Y. Peng, D. Y. Lei, et al. // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – P. 7807–7815.
55. Liu, D. J. Enhanced cyan emission and optical tuning of $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9\text{:Bi}^{3+}$ for high–quality full–spectrum white light–emitting diodes / D. J. Liu, X. H. Yun, G. G. Li, et al. // *Adv. Optical Mater.* – 2020. – Vol. 8. – P. 2001037.
56. Ju, G. F. The luminescence of bismuth and europium in $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ / G. F. Ju, Y. H. Hu, L. Chen, et al. // *J. Lumin.* – 2012. – Vol. 132. – P. 717–721.
57. WolfertE, A. Host lattice dependence of the Bi^{3+} luminescence in orthoborates LnBO_3 / A. WolfertE, W. J. L. Oomen, G. Blasse // *J. Lumin.* – 1984. – Vol. 31. – P. 308–310.
58. Boutinaud, P. Spectroscopic investigations of calcium fluoroapatites doped with Bi^{3+} / P. Boutinaud // *J. Lumin.* – 2019. – Vol. 205. – P. 237–242.
59. Ju, H. D. The structure and luminescence properties of green $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6\text{:Bi}^{3+}$ phosphors / H. D. Ju, W. P. Deng, B.L. Wang, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2012. – Vol. 516. – P. 153–156.
60. Xie, W. Toward temperature–dependent Bi^{3+} –related tunable emission in the $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}$ phosphor / W. Xie, C. X. Tian, F. C. Lyu // *J. Mater. Chem. C.* – 2019, – Vol. 102. – P. 3488–3497.
61. Liu, R. Molten salt synthesis and manipulation of $\text{YVO}_4\text{:Bi}^{3+}$, Eu^{3+} phosphors / R. Liu, Y. Jin, L. J. Liu, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2020. – Vol. 826. – P. 154187.

62. Li, X. Color-tunable luminescence properties of Bi^{3+} in $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ via changing site occupation and energy transfer / X. Li, P. Li, Z. Wang, et al. // *Chem. Mater.* – 2017. – Vol. 29. – P. 8792.
63. Han, J. Redefinition of Crystal Structure and Bi^{3+} Yellow Luminescence with Strong Near-Ultraviolet Excitation in $\text{La}_3\text{BWO}_9\text{:Bi}^{3+}$ Phosphor for White Light-Emitting Diodes / J. Han, F. Pan, M. S. Molokeev, et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2018. – Vol. 10. – P. 13660.
64. Li, H. Synthesis and luminescence properties of Bi^{3+} -activated K_2MgGeO_4 : A promising high-brightness orange-emitting phosphor for WLEDs conversion / H. Li, R. Pang, G. Liu, et al. // *Inorg. Chem.* – 2018. – Vol. 57. – P. 12303.
65. Terraschke, H. UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest developments on Eu^{2+} -doped nanophosphors / H. Terraschke, C. Wickleder // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 11352–11378.
66. Wang, W. Photoluminescence control of UCr_4C_4 -type phosphors with superior luminous efficiency and high color purity via controlling site selection of Eu^{2+} activators / W. Wang, M. Tao, Y. Liu, et al. // *Chem. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – P. 9200–9210.
67. Qiao, J. W. A review on the Eu^{2+} doped $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -type phosphors and the sites occupancy for photoluminescence tuning / J. W. Qiao, J. Zhao, Z. G. Xia // *Optical Materials: X.* – 2019. – Vol. 1. – P. 100019.
68. Garc, A. C. R. Green $\text{EuAlO}_3\text{:Eu}^{2+}$ nanophosphor for applications in WLEDs / A. C. R. Garc, L. A. Diaz, J. Oliva et al. // *Opt. Mater.* – 2014. – Vol. 37. – P. 520–524.
69. Zhou, T. L. A red oxide phosphor, $\text{Sr}_2\text{ScAlO}_5\text{:Eu}^{2+}$ with perovskite-type structure, for white light-emitting diodes / T. L. Zhou, Z. Song, X. P. Song, et al. // *Chinese Physics B.* – 2010. – Vol. 19. – P. 127808–127811.
70. Ryu, H. Novel efficient phosphors on the base of Mg and Zn co-doped $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ / H. Ryu, B. K. Singh, K. S. Bartwal, et al. // *Acta. Mater.* – 2008. – Vol. 56. – P. 358–363.
71. Liang, C. H. Enhancement of Luminescence Properties by Sr^{2+} Substituting Ba^{2+} in Red-Emitting Phosphors: $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{La}_{2-x}\text{ZnO}_5\text{:xEu}$ ($x = 0\text{--}1$, $y = 0\text{--}0.7$) / C. H.

Liang, Y. C. Chang, Y. S. Chang, // J. Electrochem. Soc. – 2009. – Vol. 156. – P. 303–307.

72. Zhang, F. Single phase M^+ ($M = \text{Li, Na, K}$), Dy^{3+} co-doped KSrBP_2O_8 white light emitting phosphors / F. Zhang, T. Zhang, G. Q. Li, et al. // J. Alloy. Compd. – 2015. – Vol. 618. – P. 484–487.

73. Mo, F. W. Synthesis and luminescent properties of $\text{Zn}_{0.890}\text{Nb}_2\text{O}_6$: $\text{Eu}_{0.053}^{3+}$, $\text{Bi}_{0.005}^{3+}$, $\text{M}_{0.055}^{+}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) phosphors / F. W. Mo, L. Y. Zhou, Q. Pang, et al. // Curr. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 13. – P. 331–335.

74. He, X. H. Enhancement of Fluorescence from BaMoO_4 : Pr^{3+} Deep-Red-Emitting Phosphor via Codoping Li^+ and Na^+ Ions / X. H. He, M. Y. Guan, Z. C. Li, et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – P. 2483–2488.

75. Yang, F. Y. Synthesis, enhanced photoluminescence, and multifunctional applications of $\text{CaSr}_2(\text{VO}_4)_2$: Sm^{3+} phosphor via co-doping with alkali metal (Li^+ , Na^+ , K^+) ions / F. Y. Yang, H. H. He, Z. X. Liu, et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2022. – Vol. 642. – P. 414137.

76. Singh, R. Charge compensated $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2$: Sm^{3+} , $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ phosphor: Luminescence and thermometric studies // R. Singh, A. K. Bedyal, M. Manhas, et al. // J. Alloy. Compd. – 2022. – Vol. 901. – P. 163793.

77. Yang, S. Promising green $\text{Sr}_5\text{B}_3\text{O}_9\text{F}$: $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Na}^+$ phosphors for NUV-executable LED applications / S. Yang, S. Park // J. Alloy. Compd. – 2020. – Vol 834. – P. 155094.

78. Chen, Y. Preparation, crystal structure and luminescence properties of a novel single-phase red emitting phosphor $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2$: Sm^{3+} , Li^+ / Y. Chen, Q. Guo, L. Liao, et al. // RSC Adv. – 2019. – Vol. 9. – P. 4834–4842.

79. Dai, S. Effect of A^+ ($A = \text{Li, Na and K}$) co-doping on the luminescence enhancement of $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2$: Dy^{3+} phosphors for white light-emitting diodes / S. Dai, W. Zhang, D. Zhou, et al. // Ceram. Int. – 2017. – Vol. 43. – P. 15493–15499.

80. Liu, H. Luminescent properties of R^+ doped Sr_2SiO_4 : Eu^{3+} ($R^+ = \text{Li}^+$, Na^+ and K^+) red-emitting phosphors for white LEDs / H. Liu, Y. Hao, H. Wang, et al. // J. Lumin. – 2011. – Vol. 131. – P. 2422–2426.

81. Song, R. T. Charge compensation and solid-state lighting application for dysprosium-activated $\text{Ba}_2\text{TeP}_2\text{O}_9$ phosphor / R. T. Song, Y. K. Zheng, H. Lia, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2022. – Vol. 912. – P. 165188.
82. Zhang, W.T. Effects of charge compensator Li^+ co-doping on the structure and luminescence properties of $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ red phosphors / W.T. Zhang, G.L. Yan, S.Y. Dai, et al. // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 9534–9539.
83. Zhang, F. Single phase M^+ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), Dy^{3+} co- doped KSrBP_2O_8 white light emitting phosphors / F. Zhang, T. Zhang, G.Q. Li, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2015. – Vol. 618. – P. 484–487.
84. Shannon, R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Crystallogr. Sect. A.* – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
85. Yao, S. Y. Enhanced luminescence of $\text{CaSb}_2\text{O}_6\text{:Bi}^{3+}$ blue phosphors by efficient charge compensation // S. Y. Yao, L. M. Chen, Y. L. Huang, et al. // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2016. – Vol. 41. – P. 265–269.
86. Zhao, X. An efficient charge compensated red phosphor $\text{Sr}_3\text{WO}_6\text{:K}^+, \text{Eu}^{3+}$ – For white LEDs / X. Zhao, Y.F. Ding, Z.S. Li, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – Vol. 553. – P. 221–224.
87. Chen, M. Y. Structural phase transformation and luminescent properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4\text{:Ce}^{3+}$ orthosilicate phosphors / M. Y Chen, Z. G. Xia, M. xim, et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – P. 11369–11376.
88. Li, Y. Q. Luminescence properties of Ce^{3+} -activated alkaline earth silicon nitride $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) materials / Y. Q. Li, G. De, H. T. Hintzen // *J. Lumin.* – 2006. – Vol. 116. – P. 107–116.
89. Mao, Z. Y. Tunable luminescent Eu^{2+} -doped dicalcium silicate polymorphs regulated by crystal engineering / Z. Y. Mao, Z. J. Lu, J. J. Chen, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – P. 9454–9460.
90. Yamnova, N. A. Crystal structure of larnite beta- Ca_2SiO_4 and specific features of polymorphic transitions in dicalcium orthosilicate / N. A. Yamnova, N. V. Zubkova, N. N. Eremin, et al. // *Crystallogr. Rep.* – 2011. – Vol. 56. – P. 210–220.

91. Xia, Z. G. Structure, crystallographic sites, and tunable luminescence properties of Eu^{2+} and $\text{Ce}^{3+}/\text{Li}^{+}$ -activated $\text{Ca}_{1.65}\text{Sr}_{0.35}\text{SiO}_4$ phosphors / Z. G. Xia, S. H. Miao, M. Y. Chen, et al. // *Inorg. Chem.* – 2015. – Vol. 54. – P. 7684–7691.
92. Lu, Z. J. Red/blue-shift dual-directional regulation of α'_L -(Ca,Sr) $_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors resulting from the incorporation content of $\text{Eu}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ ions / Z. J. Lu, Z. Y. Mao, J. J. Chen, et al. // *Dalton. Trans.* – 2015. – Vol. 44. – P. 15620–15627.
93. Catti, M. Order-disorder in the α' -(Ca, Sr) $_2\text{SiO}_4$ solid-solution – a structural and statistical-thermodynamic analysis / M. Catti, G. Gazzoni, and G. Ivaldi, // *Acta Crystallogr. Sect. B – Struct. Sci.* – 1984. – Vol. 40. – P. 537–544.
94. Park, W. J. Synthesis and luminescent characteristics of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ as a potential green-emitting phosphor for near UV-white LED applications / W. J. Park, Y. H. Song, D. H. Yoon, // *Mater Sci Eng B – Adv. Funct. Solid-State Mater.* – 2010. – Vol. 173. – P. 76–79.
95. Tezuka, S. Eu^{2+} activated CaSrSiO_4 : a new red-emitting oxide phosphor for white-light-emitting diodes / S. Tezuka, Y. Sato, T. Komukai, et al. // *Appl. Phys. Exp.* – 2013. – Vol. 6. – P. 072101–072121.
96. Fang, Y. F. Photoluminescence properties of Ce^{3+} and $\text{Ce}^{3+}\text{-Eu}^{2+}$ energy transfer in $\text{Ba}_{1.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4$ phosphors / Y. F. Fang, L. K. Li, Y. B. Chen, et al. // *J. Lumin.* – 2013. – Vol. 144. – P. 13–7.
97. Park, K. Thermally stable deep-blue $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.8}\text{SiO}_4\text{:Ce}^{3+}$ phosphor for white-light-emitting diode / K. Park, J. Kim, P. Kung, et al. // *J. Lumin.* – 2010. – Vol. 130. – P. 1292–1304.
98. Wang, Z. Y. Blue-shift of Eu^{2+} emission in $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3\text{:Eu}^{2+}$ eulytite solid-solution phosphors resulting from release of neighbouring-cation-induced stress / Z. Y. Wang, Z. G. Xia, M. S. Molokeev, et al. // *Dalton. Trans.* – 2014. – Vol. 43. – P. 16800–16814.
99. Ma, H. P. A study of negative-thermal-quenching $(\text{Ba/Ca})\text{AlSi}_5\text{O}_2\text{N}_7\text{:Eu}^{2+}$ phosphors / H. P. Ma, S. X. Tao, Y. J. Hua, et al. // *Dalton. Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 17792–17799.

100. Watanabe, H. Synthetic method and luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$: Eu^{2+} mixed nitride phosphors / H. Watanabe, H. Wada, K. Seki, et al. // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – P. 31–36.
101. Watanabe, H. Crystal structure and luminescence properties of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$: Eu^{2+} mixed nitride phosphors / H. Watanabe, N. Kijima // J. Alloys. Compd. – 2009. – Vol. 475. – P. 434–439.
102. Bachmann, V. Color point tuning for $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} for white light LEDs / V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, et al. // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 316–325.
103. Seibald, M. Highly efficient pc-LED phosphors $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} ($0 \ll x \ll 1$)-crystal structures and luminescence properties revisited / M. Seibald, T. Rosenthal, O. Oeckler, et al. // Crit. Rev. Solid. State. Mater. Sci. – 2014. – Vol. 39. – P. 215–229.
104. Thomas, D. Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{2+x}\text{La}_{8-x}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ solid solution / D. Thomas, M. T. Sebastian, // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – P. 2276–2288.
105. Li, Y. A double substitution induced $\text{Ca}(\text{Mg}_{0.8}, \text{Al}_{0.2})(\text{Si}_{1.8}, \text{Al}_{0.2})\text{O}_6$: Eu^{2+} phosphor for w-LEDs: synthesis, structure, and luminescence properties / Y. Li, W. J. Liu, X. C. Wang, et al. // Dalton. Trans. – 2015. – Vol. 44. – P. 13196–13203.
106. Black, A. P. Emission colour tuning through coupled N/La introduction in Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} / A. P. Black, K. A. Denault, C. Frontera, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2015. – Vol. 3. – P. 11471–11477.
107. He, L. Z. Relationship between thermal quenching of Eu^{2+} luminescence and cation ordering in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4$: Eu^{2+} phosphors / L. Z. He, Z. Song, Q. C. Xiang, et al. // J. Lumin. – 2016. – Vol. 180. – P. 163–168.
108. Xia, Z. G. Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs // Z. G. Xia, Q. L. Liu // Prog. Mater. Sci. – 2016. – Vol. 84. – P. 59–117.
109. Wu, X. L. Improving thermal stability and quantum efficiency through solid solution for Ce^{3+} -activated $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ phosphors / X. L. Wu, X. Y. Ji, Z. L. Wang, et al. // J. Alloy. Compd. – 2021. – Vol. 855. – P. 157520.

110. Tsai, Y. T. Structural ordering and charge variation induced by cation substitution in (Sr, Ca)AlSiN₃: Eu phosphor / Y. T. Tsai, C. Y. Chiang, W. Z. Zhou, et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – Vol. 137. – P. 8936–8939.

111. Zhou, J. New insight into phase formation of M_xMg₂Al_{4+x}Si_{5-x}O₁₈:Eu²⁺ solid solution phosphors and its luminescence properties / J. Zhou, Z. G. Xia, M. Y. Chen, et al. // Sci. Rep. – 2015. – Vol. 5. – P.12149.

112. Li, G. G. Recent progress in luminescence tuning of Ce³⁺ and Eu²⁺-activated phosphors for pc-WLEDs / G. G. Li, Y. Tian, Y. Zhao, et al. // Chem. Soc. Rev. – 2015. – Vol. 44. – P. 8688–8713.

113. Setlur, A. A. Blue light-emitting diode phosphors based upon oxide, oxyhalide, and halide hosts / A. A. Setlur, R. J. Lyons, J. E. Murphy, et al. // ECS J. Solid. State. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 2. – P. 3059–3070.

114. Jenkins, H. G. Mckeag, A. H. Some rare earth activated phosphors / H. G. Jenkins, A. H. Mckeag // J. Electrochem. Soc. – 1950. – Vol. 97. – P. 415–418.

115. Barry, T. L. Fluorescence of Eu²⁺-activated phases in binary alkaline earth orthosilicate systems / T. L. Barry // J. Electrochem. Soc. – 1968. – Vol. 115. – P. 1181–1184.

116. Zhang, M. Optical properties of Ba₂SiO₄:Eu²⁺ phosphor for green light-emitting diode / M. Zhang, J. Wang, Q. H. Zhang, et al. // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 33–39.

117. Denault, K. A. Consequences of optimal bond valence on structural rigidity and improved luminescence properties in Sr_xBa_{2-x}SiO₄:Eu²⁺ orthosilicate phosphors / K. A. Denault, J. Brgoch, M. W. Gaultois, et al. // Chem. Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 2275–2282.

118. Park, J. Evolution of luminescence of Sr_{2-y-z}Ca_zSi(O_{1-x}N_x)₄: yEu²⁺ with N³⁻, Eu²⁺, and Ca²⁺ substitutions / J. Park, S. J. Lee, Y. J. Kim // Cryst. Growth. Des. – 2013. – Vol. 13. – P. 5204–5210.

119. Ju, L. C. Modification of the coordination environment of Eu²⁺ in Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors to achieve full color emission / L. C. Ju, X. Xu, L.Y. Hao, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2015. – Vol. 3. – P. 1567–1575.

120. Sohn, K. S. Luminescence of $\text{Sr}_2\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$: Eu^{2+} phosphors prepared by spark plasma sintering / K. S. Sohn, J. H. Kwak, Y. S. Jung, et al. // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – P. 58–61.
121. Gu, Y. X. Simultaneous tuning for excitation and emission of N doped Sr_2SiO_4 : Eu^{2+} for white light LEDs / Y. X. Gu, Q. H. Zhang, Y. G. Li, et al. // J. Alloys. Compd. – 2011. – Vol. 509. – P. 109–112.
122. Lee, S. J. Synthesis and luminescent properties of $(\text{Sr}, \text{M})_2\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4$: Eu^{2+} (M: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) / S. J. Lee, S. H. Hong, Y. J. Kim // J. Electrochem. Soc. – 2012. – Vol. 159. – P. 163–167.
123. George, N. C. Phosphors for Solid-State White Lighting / N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri // Annu. Rev. Mater. Res. – 2013. – Vol. 43. – P. 481–501.
124. Dorenbos, P. 4f n –1–5d centroid shift in lanthanides and relation with anion polarizability, covalency, and cation electronegativity / P. Dorenbos, J. Andriessen, C. W. E. Eijk // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 171. – P. 133–136.
125. Shao, B. Q. Prevailing strategies to tune emission color of lanthanide-activated phosphors for WLED applications / B. Q. Shao, J. S. Huo, H. P. You // Adv. Opt. Mater. – 2019. – Vol. 7. – P. 1900319.
126. S. J. Lee, Photoluminescence properties and application of the Ba^{2+} Co-doped $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$: Eu phosphor to white light-emitting diodes / S. J. Lee, J. K. Park, K. N. Kim, et al. // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2007. – Vol. 10. – P. 45–48.
127. Dorenbos, P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds / P. Dorenbos // J. Lumin. – 2000. – Vol. 91. – P. 155–176.
128. Ji, H. Discovery of new solid solution phosphors via cation substitution–dependent phase transition in $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} (M = Ca/Sr/Ba) quasi–binary sets / H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, et al. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – P. 2038–2045.
129. Ji, H. Cation substitution dependent bimodal photoluminescence in whitlockite structural $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_2$: Eu^{2+} ($0 \leq x \leq 2$) solid solution phosphors / H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, et al. // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 11119–11124.

130. Ji, H. New Yellow-emitting whitlockite-type structure $\text{Sr}_{1.75}\text{Ca}_{1.25}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for near-UV pumped white light-emitting devices / H. Ji, Z. Huang, Z. Xia, et al. // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – P. 5129–5135.

131. Im, W. B. Substitution of oxygen by fluorine in the $\text{GdSr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}^{3+}$ phosphors: $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_{2+x}\text{AlO}_{5-x}\text{F}_x$ solid solutions for solid state white lighting / W. B. Im, Y. Fourre', S. Brinkley, et al. // *Opt. Express.* – 2009. – Vol. 17. – P. 22673–22679.

132. Huang, W.Y. Nanosegregation and neighbor-cation control of photoluminescence in carbidonitridosilicate phosphors / W.Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – P. 8102–8106.

133. Xia, Z. Chemical Unit Cosubstitution and Tuning of Photoluminescence in the $\text{Ca}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x})\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor / Z. Xia, C. Ma, M. S. Molokeev, et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – P. 12494–12497.

134. Denault, K. A. A green-yellow emitting oxyfluoride solid solution phosphor $\text{Sr}_2\text{Ba}(\text{AlO}_4\text{F})_{1-x}(\text{SiO}_5)_x:\text{Ce}^{3+}$ for thermally stable, high color rendition solid state white lighting / K. A. Denault, N. C. George, S. R. Paden, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 18204–18213.

135. New garnet structure phosphors, $\text{Lu}_{3-x}\text{Y}_x\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x=0-3$), developed by solid solution design / H. P. Ji, L. Wang, M. S. Molokeev, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2016. – Vol. 4. – P. 2359–2366.

136. Wu, Q. S. A novel narrow-band blue-emitting phosphor of Bi^{3+} -activated $\text{Sr}_3\text{Lu}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ based on a highly symmetrical crystal structure used for WLEDs and FEDs / Q. S. Wu, Y. Y. Li, Y. J. Wang, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 401. – P. 126130.

137. Wang, Z. Y. Blue-shift of Eu^{2+} emission in $(\text{Ba},\text{Sr})_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ eulytite solid-solution phosphors resulting from release of neighbouring-cation-induced stress / Z. Y. Wang, Z. G. Xia, M. S. Molokeev, et al. // *Dalton. Trans.* – 2014, – Vol. 43. – P. 16800–16804.

138. Wako, A. H. Effect of Ga^{3+} and Gd^{3+} ions substitution on the structural and optical properties of Ce^{3+} -doped yttrium aluminium garnet phosphor nanopowders / A.

H. Wako, F. B. Dejene, H. C. Swart // *Luminescence*. – 2016. – Vol. 31. – P. 1313–1320.

139. Wang, L. Multiple luminescence centers–induced shift and broadening of spectra in $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Y^{3+} phosphors / L. Wang, J. Cui, Q. F. Shi, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – Vol. 764. – P. 1003–1007.

140. Mu, Z. F. Luminescence and energy transfer of Mn^{2+} and Tb^{3+} in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphors / Z. F. Mu, Y. H. Hua, H. Y. Wu, et al. // *J. Alloys Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 6476–6480.

141. Jia, Y. C. Color point tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ phosphor via $\text{Mn}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ incorporation for white light generation / Y. C. Jia, Y. J. Huang, Y. H. Zheng, et al. // *J. Mater. Chem. C*. – 2012. – Vol. 22. – P. 15146.

142. Xu, W. Color tunable dual–phase transparent glass ceramics for warm white light–emitting diodes / W. Xu, D. Q. Chen, Y. Zhou, et al. // *J. Mater. Chem. C*. – 2017. – Vol. 5. – P. 738–746.

143. Ma, Y. L. High recorded color rendering index in single $\text{Ce}(\text{Pr},\text{Mn})\text{:YAG}$ transparent ceramics for high–power white LEDs/LDs / Y. L. Ma, L. Zhang, T. Y. Zhou, et al. // *J. Mater. Chem. C*. – 2020. – Vol. 8. – P. 4329–4337.

144. Wang, B. YAG:Ce^{3+} , Mn^{2+} transparent ceramics prepared by gel–casting for warm white LEDs / B. Wang, J. R. Ling, Y. F. Zhou, et al. // *J. Lumin.* – 2019. – Vol. 213. – P. 421–426.

145. Zhang, L. Site occupancy preference of Bi^{3+} and $\text{Bi}^{3+}\text{--Eu}^{3+}$ codoped yttrium gallate phosphors for white LEDs / L. Zhang, L. P. Dong, Y. H. Xu, et al. // *Dalton. Trans.* – 2021. – Vol. 50. – P. 1366–1373.

146. Jang, H. S. Emission band change of $(\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{SiO}_5\text{:Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}$) phosphor for white light sources using blue/near-ultraviolet LEDs / H. S. Jang, Y. H. Won, S. Vaidyanathan, et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – Vol. 156. – P. 138–142.

147. Zhang, F. F. Improvement of photoluminescence properties and thermal stability of $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ phosphors with Si_3N_4 addition / F. F. Zhang, K. X. Song, J. Jiang, et al. // *J. Alloys. Compd.* – 2014. – Vol. 615. – P. 588–593.

148. Wen, D. Anomalous orange light-emitting $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphors for warm white LEDs / D. Wen, H. Kuwahara, H. Kato, et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 11615–11620.
149. Yu, Z. J. Co-precipitation preparation and luminescent behavior of $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphor / Z. J. Yu, X. W. Huang, W. D. Zhang // J. Rare. Earth. – 2004. – Vol. 22. – P. 829–832.
150. Sun, J. Synthesis, structure and luminescence properties of $\text{Y}(\text{V},\text{P})\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$, Bi^{3+} phosphors / J. Sun, J. Xian, Z. Xia, H. Du // J. Lumin. – 2010. – Vol. 130. – P. 1818–1824.
151. Liu, H. Luminescence properties of green-emitting phosphor $(\text{Ba}_{1-x}, \text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ for white LEDs / H. Liu, D. He, F. Shen // J. Rare. Earth. – 2006. – Vol. 24. – P. 121–124.
152. Park, J. K. Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba^{2+} codoped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ phosphor / J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, et al. // appl. Phys. lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 043511–043514.
153. Ci, Z. Enhanced photoluminescence and thermal properties of size mismatch in $\text{Sr}_{2.97-x-y}\text{Eu}_{0.03}\text{Mg}_x\text{Ba}_y\text{SiO}_5$ for high-power white light-emitting diodes/ Z. Ci, M. Que, Y. Shi // Inorg. Chem. – 2014. – Vol. 53. – P. 2195–2199.
154. Kang, F. W. Broadly tuning Bi^{3+} emission via crystal field modulation in solid solution compounds $(\text{Y},\text{Lu},\text{Sc})\text{VO}_4\text{:Bi}$ for ultraviolet converted white LEDs / F. W. Kang, M. Y. Peng, X. B. Yang, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2014. – Vol. 2. – P. 6068–6076.
155. Peng, L. L. Enhanced photoluminescence and thermal properties due to size mismatch in $\text{Mg}_2\text{Ti}_x\text{Ge}_{1-x}\text{O}_4\text{:Mn}^{4+}$ deep-red phosphors / L. L. Peng, W. Chen, S. Cao, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2019. – Vol. 7. – P. 2345–2352.
156. Zhong, J. S. Tunable optical properties and enhanced thermal quenching of non-rare-earth double-perovskite $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{YSbO}_6\text{:Mn}^{4+}$ red phosphors based on composition modulation / J. S. Zhong, D. Q. Chen, S. Yuan, et al. // Inorg. Chem. – 2018, – Vol. 57. – P. 8978–8987.

157. Li, P. F. Tuning Mn^{4+} red photoluminescence in $(\text{K,Rb})_2\text{Ge}_4\text{O}_9$: Mn^{4+} solid solutions by partial alkali substitution / P. F. Li, L. Wondraczek, M. Y. Peng, Q. Y. Zhang // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2016, – Vol. 99. – P. 3376–3381.
158. Wu, Y. B. A high-performance non-rare-earth deep-red-emitting $\text{Ca}_{14-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$: Mn^{4+} phosphor for high-power plant growth LED / Y. B. Wu, Y. X. Zhuang, Y. Lv, K. B. Ruan, R. J. Xie // *J. Alloy. Compd.* – 2019, – Vol. 781. – P. 702–709.
159. Wang, B. Non-rare-earth $\text{BaMgAl}_{10-2x}\text{O}_{17}$: $x\text{Mn}^{4+}$, $x\text{Mg}^{2+}$: a narrow-band red phosphor for high-power warm w-LED / B. Wang, H. Lin, F. Huang // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – P. 3515–3524.
160. Zhou, Z. Improved luminescence and energy transfer properties of $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$: Ti^{4+} , Mn^{4+} deep-red emitting phosphors with high brightness for light emitting diode (LED) plant growth lighting / Z. Zhou, Y. R. Li, M. Xia // *Dalton. T.* – 2018. – Vol 47. – P. 13713–13721.
161. Hu, J. X. Enhanced deep-red emission from $\text{Mn}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$ co-doped CaGdAlO_4 phosphors for plant cultivation / J. X. Hu, T. H. Huang, Y. P. Zhang // *Dalton. T.* – 2019. – Vol. 48. – P. 2455–2466.
162. Jansen, T. Composition dependent spectral shift of Mn^{4+} luminescence in silicate garnet hosts $\text{CaY}_2\text{M}_2\text{Al}_2\text{SiO}_{12}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}$) / T. Jansen, T. Jüstel, M. Kirm // *J. Lumin.* – 2018. – Vol. 198. – P. 314–319.
163. Huang, W. Y. Chemical pressure control for photoluminescence of $\text{MSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$: $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) oxynitride phosphors / W. Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 2075–2085.
164. Du, J. R. Thermoluminescence and near-infrared persistent luminescence in LaAlO_3 : Mn^{4+} , R ($\text{R}=\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) ceramics / J. R. Du, D. Poelman // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44. – P. 21613–21620.
165. Shang, M. M. Double Substitution of $\text{Mg}^{2+}\text{--}\text{Si}^{4+}/\text{Ge}^{4+}$ for $\text{Al}_{(1)}^{3+}\text{--}\text{Al}_{(2)}^{3+}$ in Ce^{3+} -Doped Garnet Phosphor for White LEDs / M. M. Shang, J. Fan, H. Z. Lian, et al. // *Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 53. – P. 7748–7755.

166. Bachmann, V. Color Point Tuning for (Sr,Ca,Ba)Si₂O₂N₂:Eu²⁺ for White Light LEDs // V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, et al. // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 316–325.
167. Ueda, J. Temperature and compositional dependence of optical and optoelectronic properties in Ce³⁺-doped Y₃Sc₂Al_{3-x}Ga_xO₁₂ (x = 0, 1, 2, 3) / J. Ueda, K. Aishima, S. Tanabe // Opt. Mater. – 2013. – Vol. 35. – P. 1952–1957.
168. Wu, Y. C. Crystal structure characterization, optical and photoluminescent properties of tunable yellow- to orange-emitting Y₂(Ca,Sr)F₄S₂:Ce³⁺ phosphors for solid-state lighting / Y. C. Wu, Y. C. Chen, T. M. Chen, et al. / J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 8048–8056.
169. Chi, F F, Eu³⁺-site occupation in CaTiO₃, perovskite material at low temperature / F F, Chi, Y. G. Qin, S. S. Zhou, et al. // Curr. Appl. Phys. – 2017. – Vol. 17. – P. 24–30.
170. Singh, D. K. Structural and photoluminescence studies of red emitting CaTiO₃:Eu³⁺, perovskite nanophosphors for lighting applications / D. K. Singh // J. Mater. Sci-Mater. El. – 2016. – Vol. 27. – P. 1–11.
171. Wu, Y. Zn-doped CaTiO₃:Eu³⁺ red phosphors for enhanced photo luminescence in white LEDs by solid-state reaction / Y. Wu, F. Zhao // Luminescence. – 2016. –Vol. 31. – P. 152–157.
172. Sun, J. Luminescent properties of LiBaPO₄:RE (RE = Eu²⁺, Tb³⁺, Sm³⁺) phosphors for white light-emitting diodes / J. Sun, X. Zhang, Z. G. Xia // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 013101.
173. Tamrakar, R. K. Comparative study of thermoluminescence behaviour of Gd₂O₃ phosphor synthesized by solid state reaction and combustion method with different exposure / R. K. Tamrakar, D. P. Bisen, K. Upadhyay, et al. // Radiat. Meas. – 2016.– Vol. 84. – P. 41-54.
174. Cui, J. Color-tunable luminescence and energy transfer of Eu²⁺/Mn²⁺co-doped Sr₉Lu(PO₄)₇ phosphors for white LEDs / J. Cui, L. Wang, Q. Shi, et al. // Polyhedron. – 2018. – Vol. 141. – P. 284–288.

175. Kumar, A. Enhancement of dual-mode emission and temperature sensing performance in $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{:Er}^{3+}$ nano phosphor by incorporation of lithium ions / A. Kumar, J. Manam, // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol. 48. – P. 13615–13625.

176. Zhu, Y. N. Luminescent properties of $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$, Ba^{2+} phosphors prepared by a solvothermal method / Y. N. Zhu, G. H. Zheng, Z. X. Dai, et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2015. – Vol. 70. – P. 222–228.

177. Xu, H. Surfactant-assistant solvothermal synthesis of $\text{CaWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors and luminescence / H. Xu, D. Ying, A. Lu, et al. // *Superlattices Microstruct.* – 2015. – Vol. 83. – P. 668–675.

178. Jia, N. Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method / N. Jia, X. Zhang, W. He, et al. // *J. Alloys. Compd.* – 2011. – Vol. 509. – P. 1848–1853.

179. Peng, C. $\text{YF}_3\text{:Ln}^{3+}$ (Ln = Ce, Tb, Pr) submicrospindles: hydrothermal synthesis and luminescence properties / C. Peng, C. Li, G. Li, et al. // *Dalton. Trans.* – 2012. – Vol. 41. – P. 8660.

180. Wang, Y. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of novel green-emitting phosphor $\text{Y}_{1-x}\text{BO}_3\text{:xTb}^{3+}$ / Y. H. Wang, C. F. Wu, J. C. Zhang, // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – Vol. 41. – P. 1571–1577.

181. Zhou, Q. A new red phosphor $\text{BaGeF}_6\text{:Mn}^{4+}$: hydrothermal synthesis, photoluminescence properties, and its application in warm white LED devices / Q. Zhou, Y. Zhou, Y. Liu, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – P. 3055–3059.

182. Zhang, X. M. The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ nanoparticles prepared by a coprecipitation technique / X. M. Zhang, J. H. Zhang, X. G. Ren, et al. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 393–398.

183. Li, X. Influence of pH value on properties of $\text{YPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ phosphor by coprecipitation method / X. Li, H. Wang, L. Guan, et al. // *J. Rare. Earths.* – 2015. – Vol. 33. – P. 346–349.

184. Rao, B. V. Synthesis and photoluminescence characterization of RE^{3+} ($=\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+})-activated $\text{Ca}_3\text{La}(\text{VO}_4)_3$ phosphors for white light-emitting diodes / B. V. Rao, K. K. Jang H. S. Lee, et al. // *J. Alloys. Compd.* – 2010. – Vol. 496. – P. 251–255.
185. Lian, J. Co-precipitation synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{SO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor and comparison of photoluminescence properties with $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors / J. Lian, H. Qin, P. Liang, et al. // *Solid. State. Sci.* – 2015. – Vol. 48. – P. 147–154.
186. Qiu, S. J. Synthesis and photoluminescence of Mn^{4+} activated ternary-alkaline fluoride K_2NaGaF_6 red phosphor for warm-white LED application / S. J. Qiu, H. W. Wei, M. M. Wang // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – P. 50396–50402.
187. Shih, H. R. Characterizations of $\text{Ba}(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{ZnO}_5$ ($x = 0\text{--}0.4$) phosphor synthesized via a sol–gel process / H. R. Shih, M. T. Tsai, H. L. Chen, et al. // *Mater. Res. Bull.* – 2014. – Vol. 55. – P. 33–37.
188. Diana, P. Photoluminescence and quantum yield behaviour of vanadium doped Zn_2SiO_4 phosphors facilely synthesized by sol-gel method / P. Diana, S. Sebastian, S. Saravanakumar, et al. // *Phys. Scr.* – 2023. – Vol. 98. – P. 035825.
189. Xie, W. J. Multi-color luminescence evolution of $\text{SrGdAlO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process / W. J. Xie, J. C. Feng, X. M. Liu, et al. // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – Vol. 753. – P. 781–790.
190. Liu, X. Synthesis and Luminescent Properties of $\text{LaAlO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Tb}$) Nanocrystalline Phosphors via a Sol-Gel Process / X. Liu, L. Yan, J. Lin // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – P. 8478–8483.
191. Li, G. Tm^{3+} and/or Dy^{3+} doped LaOCl nanocrystalline phosphors for field emission displays / G. Li, C. Li, C. Zhang, et al. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 8936.
192. Lu, Y. Synthesis and Luminescent Properties of $\text{GdNbO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Tm}, \text{Dy}$) Nanocrystalline Phosphors via the Sol–Gel Process / Y. Lu, X. Tang, L. Yan, et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – P. 21972–21980.
193. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder–diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // *Acta. Crystallographica.* – 1967. – Vol. 22. – P. 151–152.

194. Toby, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS / B. H. Toby // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – Vol. 34. – P. 210–213.
195. Larson A. C. GSAS, general structure analysis system / A. C. Larson, R. B. V. Dreele // Los Alamos National Laboratory. – 1994.
196. Born M. Dynamical theory of crystal lattices / M. Born, K. Huang, M. Lax // Am. J. Phys. – 2005. – Vol. 23. – P. 113–127.
197. Mcweeny R. Methods of molecular quantum mechnics: Academic Press / R. Mcweeny // J. Mol. Struct. – 1992. – Vol. 279. – P. 322.
198. Srivastava, A. M. The ultraviolet and visible luminescence of Bi^{3+} in the orthorhombic perovskite, GdAlO_3 / A. M. Srivastava, H. A. Comanzo // Opt. Mater. – 2017. – Vol. 63. – P. 118–121.
199. Pekgözlü, I. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{Li}_4\text{SrCa}(\text{SiO}_4)_2$: M (M: Pb^{2+} and Bi^{3+}) / I. Pekgözlü, E. Erdoğan, M. Yılmaz, // J. Lumin. – 2015. – Vol. 161. – P. 160–163.
200. Liu, D. J. Yellow/orange-emitting $\text{ABZn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7\text{:Bi}^{3+}$ (A = Ca, Sr; B = Ba, Sr) phosphors: optical temperature sensing and white light- emitting diode applications / D. J. Liu, X. H. Yun, P. P. Dang, et al. // Chem. Mater. – 2020. – Vol. 32. – P. 3065–3077.
201. Ding, Y. None-rare-earth activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}\text{:Bi}^{3+}$, Mn^{4+} phosphor involving dual luminescent centers for temperature sensing / Y. Ding, N. Guo, X. Lü, et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 102. – P.7436–7447.
202. Song, M. J. Color-tunable luminescence and temperature sensing properties of a single-phase dual-emitting $\text{La}_2\text{LiSbO}_6\text{:Bi}^{3+}$, Sm^{3+} phosphor / M. J. Song, W. Zhao, J. P. Xue, et al. // J. Lumin. – 2021. – Vol. 235. – P. 118014.
203. Dang, P. P. Broad color tuning of $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ -doped $(\text{Ba,Sr})_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ solid solution compounds via crystal field modulation and energy transfer/ P. P. Dang, S. S. Liang, G. G. Li, et al. // J. Mater. Chem. C. – 2018. – Vol. 6. – P. 9990-9999.
204. Wu, Y. M. Improved photoluminescence behavior of Eu^{3+} -activated $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ red nanophosphor by adding Li^+ , Au^{3+} , and Bi^{3+} as co-dopants / Y. M. Wu, X. H. Xu, X. Yu, et al. // Chin. Opt. Lett. – 2014. – Vol. 12. – P. 101602.

205. Huang, S. Broadband excited $\text{Na}_3\text{Tb}(\text{PO}_4)_2\text{:Ce}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ green/yellow-emitting phosphors with high color purity for LED-based application / S. Huang, L. X. Yu, K. L. Peng, et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2021. – Vol. 104. – P. 5848–5858.
206. L. Wang, R.J. Xie, T. Suehiro, T. Takeda, N. Hirosaki, Down-conversion nitride materials for solid state lighting: Recent advances and perspectives / L. Wang, R. J. Xie, T. Suehiro, et al. // *Chem. Rev.* – 2018. – Vol.118. – P. 1951–2009.
207. Oh, J. H. Analysis of wide color gamut of green/red bilayered freestanding phosphor film-capped white LEDs for LCD backlight / J. H. Oh, H. Kang, M. Ko, et al. // *Opt. Express.* – 2015. – Vol. 23. – P. 791–804.
208. Tang, Z. B. Seeking new, ultra-narrow-band blue emitting phosphors with high color purity for wide color gamut displays / Z. B. Tang, F. Du, Z. H. Leng, et al. // *J. Rare. Earth.* – 2022. – Vol. 22. – P. 00253-00261.
209. Liao, M. Na Replaces Rb towards High-Performance Narrow-Band Green Phosphors for Backlight Display Applications / M. Liao, Q. Wang, Q. M. Lin, et al. // *Adv. Opt. Mater.* – 2021. – Vol. 9. – P. 2100465–2100475.
210. Zhao, M. Next-Generation Narrow-Band Green-Emitting $\text{RbLi}(\text{Li}_3\text{SiO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ Phosphor for Backlight Display Application / M. Zhao, H. X. Liao, L. X. Ning, et al. // *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 30. – P. 1802489–1802496.
211. Fang, S. Q. Zero-thermal-quenching of Mn^{4+} far-red-emitting in LaAlO_3 perovskite phosphor via energy compensation of electrons' traps / S. Q. Fang, T. C. Lang, T. Han, et al. // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 389. – P. 124297–124309.
212. Wang, S. Y. Blue-emitting Bi-doped double perovskite $\text{Gd}_2\text{ZnTiO}_6$ 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.
213. Li, K. $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2\text{:Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$: a single-component white-emitting phosphor via energy transfer for UV w-LEDs / K. Li, J. Fan, M. M. Shang, et al. // *J. Mater. Chem. C.* – 2015. – Vol. 3. – P. 9989–9998.