

УДК 535.372

**ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФАТУ $K_3Bi_5(PO_4)_6$
ЛЕГОВАНОГО ІОНАМИ ЄВРОПІУ (III)**

В. В. Бойко, кандидат фізико-математичних наук, доцент

В. П. Чорній, кандидат фізико-математичних наук, асистент

Національний університет біоресурсів та природокористування України

*С. Г. Неділько, доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник*

М.С. Слободяник, доктор хімічних наук, професор

К. В. Тербіленко, кандидат хімічних наук, доцент

В.П. Щербацький, інженер

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: vchornii@gmail.com

Анотація. Проблема ефективного використання енергії нині є однією із ключових. Зважаючи на те, що досить значна частина енергії витрачається на потреби освітлення, вдосконалення освітлювальних пристроїв є важливим технічним та науковим завданням. Вдосконалення сучасних освітлювальних пристроїв, якими є світлодіодні лампи, може бути здійснене, відповідно до вимог конкретного застосування, зокрема, підбором ефективного люмінесцентного покриття. У цій роботі представлено результати досліджень фотолюмінесцентних властивостей сполуки $K_3Bi_5(PO_4)_6$, легованої іонами Eu^{3+} . Відповідно до кристалографічних даних в структурі цієї сполуки наявними є три позиції, які займають іони бісмуту та можуть займати іони Eu^{3+} . Встановлено, що при кімнатній температурі та збудженні при 473 нм зразки $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ виявляють інтенсивну люмінесценцію в діапазоні 575 – 700 нм. При низьких концентраціях іонів Eu^{3+} ($x < 1$) спостерігаються як смуги випромінювання іонів Eu^{3+} так і широка смуга випромінювання матриці $K_3Bi_5(PO_4)_6$. Найбільш інтенсивні смуги випромінювання Eu^{3+} , що розташовані в спектральних діапазонах 583-603 нм та 603 – 635 нм, пов'язані із випромінювальними переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, відповідно. Інтенсивність цієї люмінесценції та люмінесценції матриці залежать від концентрації активатора. В спектрах фотолюмінесценції спостерігаються також дві смуги обумовлені переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, що є свідченням наявності, як мінімум, двох низькосиметричних позицій іонів Eu^{3+} . Широка смуга випромінювання матриці має максимум при 520 нм та займає увесь діапазон 500 – 700 нм. У роботі проаналізовано можливість використання цих речовин як люмінесцентних

матеріалів для джерел світла при тепличному вирощуванні рослин. З'ясовано, що з погляду перекриття спектрів поглинання хлорофілів та спектрів фотолюмінесценції досліджуваних зразків $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ найбільш перспективним є сполука $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$. Для неї широка смуга люмінесценції матриці відсутня, а відношення інтенсивності переходів $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ є найбільшим. Досягти кращого перекриття спектрів поглинання хлорофілів та випромінювання сполуки $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ імовірно можна для зразків з $0,1 < x < 2,5$.

Ключові слова: фотолюмінесценція, фосфат калію-бісмуту, червоний люмінофор, Eu^{3+}

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

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

люмінесценцію, коригуючи повний спектр випромінювання світлодіода. Саме підбором люмінесцентного покриття можна збільшити енергоефективність світлодіодів, зокрема, білого світла. Нині матеріал червоної компоненти таких діодів (у промисловості використовуються переважно $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ та $YVO_4:Eu^{3+}$) має низьку ефективність свічення, що стимулює наукові дослідження та пошук нових матеріалів з інтенсивною червоною фотолюмінесценцією.

У роботі аналізуються люмінесцентні властивості полікристалічних зразків $K_3Bi_5(PO_4)_6$, легованих іонами Eu^{3+} , з погляду перспектив їх застосування як люмінесцентних покриттів у світлодіодах. Вибір матриці пов'язаний із гарними фізико-хімічними характеристиками, які притаманні фосфатам, простотою їх легування іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та наявністю трьох кристалічних позицій, які можуть займати іони РЗЕ. Щодо вибору домішки, то відомо, що іони Eu^{3+} виявляють інтенсивну фотолюмінесценцію (ФЛ) в діапазоні 570 – 740 нм (оранжеве та червоне світло) і характеристики цієї ФЛ суттєво залежать від симетрії оточення іонів РЗЕ.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Нині нові люмінесцентні матеріали є одним із основних напрямків наукових досліджень у галузі матеріалознавства. Основну увагу тут зосереджено на оксидних матеріалах, легованих іонами РЗЕ або перехідних елементів, що пов'язане із гарними фізичними властивостями як домішок, так і матриць. Серед оксидних матриць важливе місце займають сполуки бісмуту, оскільки подібність радіусів Bi^{3+} та $РЗЕ^{3+}$ іонів та їх однакові зарядові стани (+3) дозволяють легко проводити легування. Крім того, в ряді оксидних сполук бісмуту спостерігається передача енергії збудження від матриці до люмінесцентно-активного іона. Стосовно спектрально-люмінесцентних досліджень легованого Eu^{3+} фосфату $K_3Bi_5(PO_4)_6$ можна зазначити, що наявні літературні дані є неповними та наведені тільки для низьких температур [1, 2]. З іншого боку, добре дослідженим є ортофосфат бісмуту, $BiPO_4$, який на думку деяких науковців є одним з найкращих в плані легування іонами РЗЕ для розробки ефективних люмінофорів [3,4]. Подібність оточення іонів Bi^{3+} в сполуках

$K_3Bi_5(PO_4)_6$ та $BiPO_4$ дозволяє припустити, що й іони європію, які займають в кристалічній ґратці переважно ті ж позиції, що і бісмут, повинні мати подібні характеристики люмінесценції в зазначених фосфатах. Як було показано в нашій попередній роботі [5], лінії випромінювального переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ у $BiPO_4$ лежать в тій же спектральній області, що й смуга поглинання хлорофілу б, що вказує на перспективи застосування $BiPO_4:Eu$ як люмінесцентного покриття світлодіодів для теплиць. Зважаючи на те, спектри фотолюмінесценції $K_3Bi_5(PO_4)_6:Eu$ для випадку невеликих концентрацій РЗЕ іонів є досить подібними до спектрів $BiPO_4:Eu$, можна припустити, що смуги фотолюмінесценції і при більш високих концентраціях Eu^{3+} в матриці $K_3Bi_5(PO_4)_6$ гарно корелюватимуть зі спектрами поглинання хлорофілів.

Мета дослідження – з'ясування люмінесцентних характеристик порошкоподібних зразків $K_3Bi_5(PO_4)_6$ легованих іонами Eu^{3+} та аналіз перспектив, придатних для здійснення освітлення в спорудах закритого ґрунту.

Матеріали і методи дослідження. У роботі досліджувались полікристалічні дрібнодисперсні порошки, легованого іонами європію, фосфату калію-бісмуту, одержані методом твердофазного синтезу. Люмінесцентні характеристики було одержано з використанням подвійного монохроматора ДФС-12. Як джерело збудження при записі спектрів фотолюмінесценції використовувався лазер з діодною накачкою ($\lambda_{випр} = 473$ нм). Спектри збудження фотолюмінесценції записано з використанням ксенонової лампи ДКсЭЛ-1000 та призмового монохроматора ДМР-4.

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

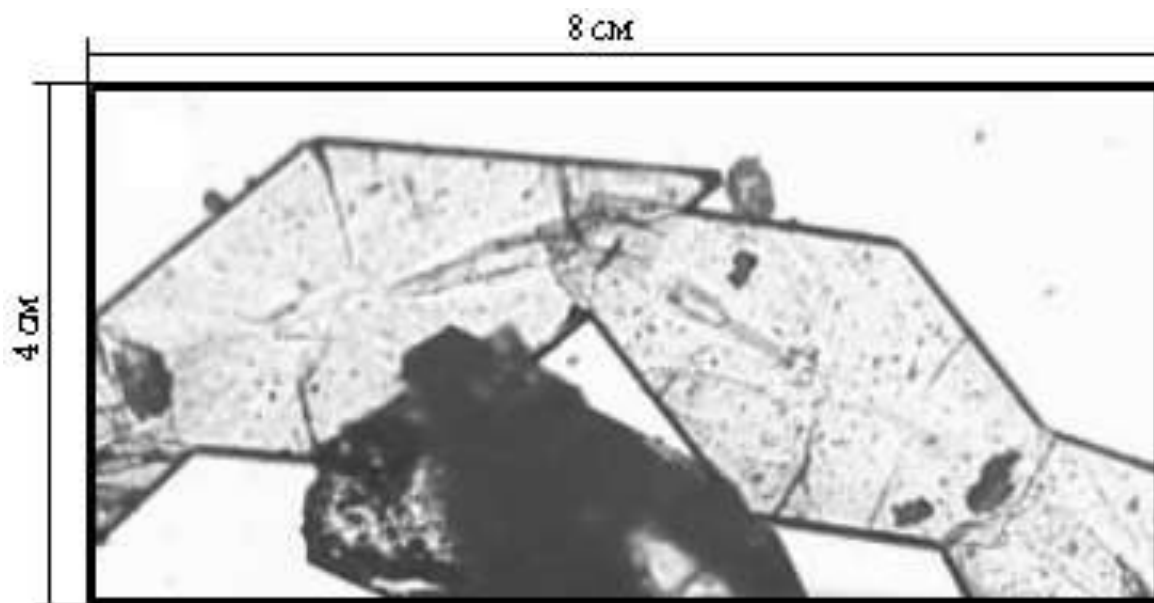


Рис. 1. Мікрофотографія зразка $K_3Bi_{4,999}Eu_{0,001}(PO_4)_6$, одержана для збільшення $\times 40$

Відповідно до даних щодо структури $K_3Bi_5(PO_4)_6$, ця сполука кристалізується в моноклінній сингонії та містить три кристалографічні позиції бісмуту та фосфору, дві калію та дванадцять кисню [6]. Основою кристалічної ґратки $K_3Bi_5(PO_4)_6$ є тривимірний аніонний каркас $[Bi_5P_6O_{40}]^{3-}$, побудований шляхом поєднання поліедрів BiO_8 та тетраедрів PO_4 . Атоми калію, які компенсують заряд аніонної підрешітки, розташовано в каналах тривимірного каркасу. Усі атоми бісмуту, що займають незалежні кристалографічні позиції, розташовано у восьми-координаційному кисневому оточенні в межах довжин зв'язків $Bi-O$ від 2,18 до 2,85 Å. Бісмут, що перебуває у загальних позиціях $Bi(1)$ та $Bi(2)$, формує сильно деформовані кисневі поліедри, а третій тип атомів бісмуту (спеціальна позиція $Bi(3)$) оточено чотирма парами кисневих атомів з рівними відстанями $Bi-O$, що відповідає практично правильному додекаедру. Зважаючи на те, що європій з дуже високою ймовірністю займатиме позиції бісмуту, можна очікувати прояв, як мінімум, двох серій ліній випромінювання іонів Eu^{3+} , що будуть сильно відрізнятися відносною інтенсивністю переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. В позиціях $Bi(1)$ та $Bi(2)$ інтенсивність люмінесценції в області 575-600 нм повинна бути меншою ніж інтенсивність

випромінювання в області 605 – 635 нм. В той же час, при займанні Eu^{3+} позицій $\text{Vi}(3)$ найбільш інтенсивною повинна бути фотолюмінесценція в області 575-600 нм (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$).

На рис. 2 наведено спектри фотолюмінесценції зразків $\text{K}_3\text{Vi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ при збудженні на $\lambda_{36} = 473$ нм при кімнатній температурі. Вибір довжини хвилі тут продиктований наявністю потужних та дешевих світлодіодів, які випромінюють в синьому спектральному діапазоні.

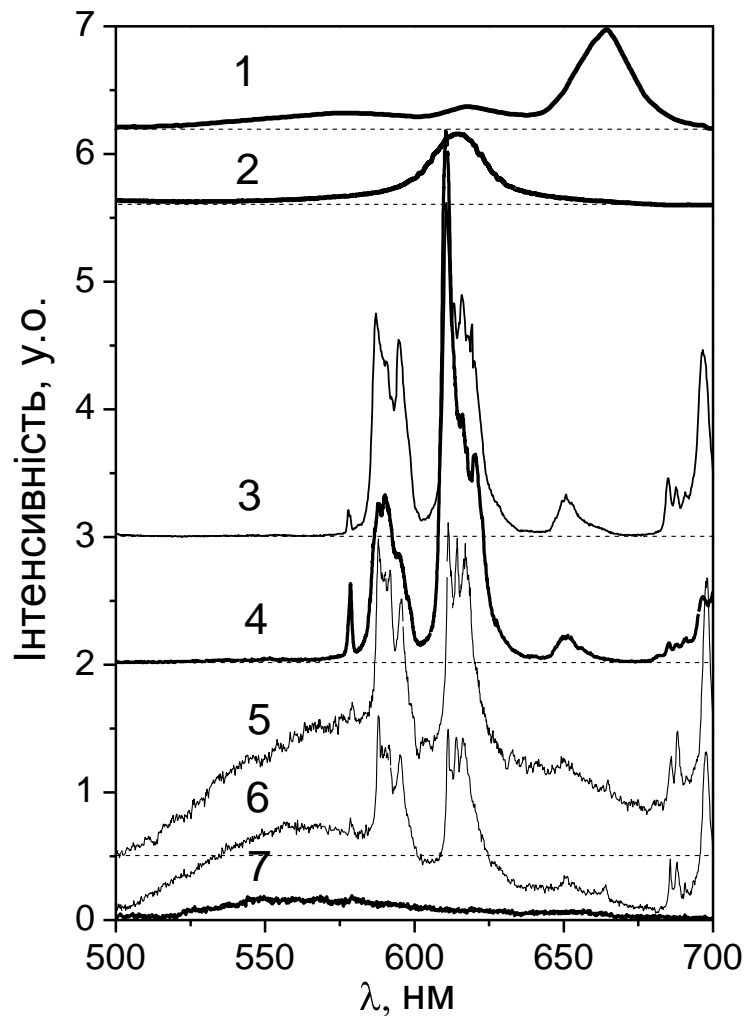


Рис. 2. Спектри поглинання хлорофілу *a* (1) і хлорофілу *b* (2) та спектри фотолюмінесценції зразків $\text{K}_3\text{Vi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$; $x = 2,5$ (3), $1,0$ (4), $0,1$ (5), $0,01$ (6) та 0 (7); $\lambda_{36} = 473$ нм, $T = 300$ К. Сигнал нульової інтенсивності для кривих 1-5 наведено горизонтальними штриховими лініями

Як видно із рисунка, при високих концентраціях Eu^{3+} , в спектральному діапазоні 500 – 700 нм спостерігаються лише вузькі смуги випромінювання, які пов'язані із РЗЕ іонами (криві 3 та 4 на рис. 2). Ці смуги можна віднести до таких випромінювальних переходів в іонах Eu^{3+} . Вузька смуга ФЛ на 578,6 нм пов'язана із переходом ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ та свідчить про наявність центрів люмінесценції на основі іонів Eu^{3+} в позиціях, для яких відсутня операція симетрії інверсія. Більше того, детальний аналіз спектра зразка $\text{K}_3\text{Bi}_{2,5}\text{Eu}_{2,5}(\text{PO}_4)_6$ показує, що в діапазоні 577,8 – 580,0 нм можна виділити дві смуги з максимумами при 578,6 та 579,5 нм. Тобто, при високих концентраціях европію в фосфаті калію-бісмуту є, як мінімум, дві позиції для Eu^{3+} для яких відсутня операція інверсії. Цей результат цілком узгоджується із кристалографічними даними щодо Eu^{3+} на позиціях Bi(1) та Bi(2). Група смуг в спектральній області 583 – 603 нм відповідає переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, а смуги в області 603 – 635 нм пов'язані з переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Смуги в області 640 – 680 нм відповідають переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, а на ділянці $\lambda > 680$ нм спостерігаються смуги переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$.

У той же час при менших концентраціях активатора смуги випромінювання Eu^{3+} спостерігаються на фоні широкої асиметричної смуги, яка лежить в межах 500 – 700 нм та має максимум при 520 нм (криві 5 та 6 на рис. 2). Порівняння зі спектром фотолюмінесценції нелегованого зразка $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ дозволяє стверджувати, що зазначена широка смуга пов'язана зі ФЛ фосфатної матриці.

Порівняння зі спектрами поглинання хлорофілів (криві 1 та 2 на рис. 2) показує, що лише смуги переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ гарно корелюють із максимумом поглинання хлорофілу *б*. Смуги переходів ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ лежать переважно в області поглинання хлорофілу *а*, однак їх інтенсивність ФЛ дуже невисока. Щодо решти смуг ФЛ зразків, включаючи й смугу широку випромінювання матриці $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$, то можна стверджувати, що ця ФЛ практично не буде поглинатись рослинами. Тобто, серед усіх досліджуваних в цій роботі зразків найбільш перспективним для використання як покриття світлодіодів будуть ті, для яких інтенсивність випромінювання переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ по відношенню до інтенсивності решти смуг ФЛ буде

найбільшою. Як видно з рис. 2, для зразків $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$ та $K_3Bi_{2,5}Eu_{2,5}(PO_4)_6$ відсутнє випромінювання матриці, тобто вони є більш перспективними для застосування. Відношення інтегральних інтенсивностей переходів $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ в випадку зразка $K_3Bi_{2,5}Eu_{2,5}(PO_4)_6$ дорівнює 1,65 в той час як для зразка $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$ це відношення становить 2,61. Таким чином, на даному етапі досліджень можна вважати, що зразок $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$, серед досліджуваних в цій роботі, є найбільш перспективним для використання в люмінесцентних покриттях світлодіодів, що можуть використовуватись в спорудах закритого ґрунту.

Висновки і перспективи. Досліджувані полікристалічні зразки легованого іонами Eu^{3+} фосфату бісмуту-калію $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ виявляють інтенсивну червону люмінесценцію за умови збудження на $\lambda_{36} = 473$ нм при кімнатній температурі. При низьких концентраціях Eu^{3+} ($x < 1$) спостерігається широка смуга фотолюмінесценції матриці та вузькі смуги випромінювальних переходів в іонах європію, а при високих - наявні лише смуги випромінювання іонів Eu^{3+} в оранжево-червоній спектральній ділянці (583 – 700 нм).

Спільний аналіз люмінесцентних властивостей $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$, разом зі спектрами поглинання хлорофілів, дозволяє стверджувати, що досліджувані матеріали є перспективними червоними люмінофорами для агробіологічних застосувань. Серед усіх досліджених зразків найкращим, з погляду перекриття спектрів випромінювання люмінофора та поглинання хлорофілів *a* та *b*, є сполука $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$. Подальші дослідження в цьому напрямі варто спрямувати на вивчення можливості зміни характеристик фотолюмінесценції зразків фосфату $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ для випадку концентрацій $0,1 < x < 2,5$.

Список літератури

1. Luminescence spectroscopy and electronic structure of Eu^{3+} -doped Bi-containing oxide compounds / S. Nedilko, V. Chornii, Yu. Hizhnyi [et al.] // Functional Materials. – 2013. – Vol. 20, № 1. – P. 29-36.
2. Luminescence spectroscopy of Ln-doped Bi-containing phosphates and molybdates / Yu. Hizhnyi, V. Chornii, S. Nedilko [et al.] // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 314-318.

3. Is BiPO₄ a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects / M. Zhao, L. Li, J. Zheng [et al.] // Inorganic chemistry. – 2012. – Vol. 52, №. 2. – P. 807-815.
4. BiPO₄: a better host for doping lanthanide ions / B. S. Naidu, B. Vishwanadh, V. Sudarsan, R. K. Vatsa // Dalton Transactions. – 2012. – Vol. 41, №. 11. – P. 3194-3203.
5. Люмінесцентні властивості ортофосфату бісмуту легованого іонами європію та празеодиму/ В. В. Бойко, В. П. Чорний, С. Г. Неділько [та ін.] // Техніка та енергетика – 2018. – №. 283 – С. 103-111.
6. Phase relations in the system K₂MoO₄–KPO₃–MoO₃–Bi₂O₃: A new phosphate K₃Bi₅(PO₄)₆ / K. V. Terebilenko, I. V. Zatovsky, N. S. Slobodyanik [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – Vol. 180, № 12. – P. 3351-3359.

References

1. Nedilko, S., Chornii, V., Hizhnyi, Yu., Scherbatskyi, V., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., Boyko, V., & Sheludko, V. (2013) Luminescence spectroscopy and electronic structure of Eu³⁺-doped Bi-containing oxide compounds. Functional Materials, 20(1), 29-36.
2. Hizhnyi, Yu., Chornii, V., Nedilko, S., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., Boyko, V., Gomenyuk, O., & Sheludko, V. (2016) Luminescence spectroscopy of Ln-doped Bi-containing phosphates and molybdates. Radiation Measurements, 90, 314-318.
3. Zhao, M., Li, L., Zheng, J., Yang, L., & Li, G. (2012). Is BiPO₄ a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects. Inorganic chemistry, 52(2), 807-815.
4. Naidu, B. S., Vishwanadh, B., Sudarsan, V., & Vatsa, R. K. (2012). BiPO₄: a better host for doping lanthanide ions. Dalton Transactions, 41(11), 3194-3203.
5. Boyko, V., Chornii, V., Nedilko, S., Terebilenko, K. & Slobodyanik, M. (2018) Luminescentni vlastyvoli ortophosphatu bismutu legovanogo ionamy evropiyu i prazeodymu [Luminescence properties of bismuth orthophosphate doped with europium and praseodymium ions]. Naukovy zhyrнал "Technika ta Energetyka", 283, 103-111.
6. Terebilenko, K. V., Zatovsky, I. V., Slobodyanik, N. S., Domasevitch, K., Pushkin, D. V., Baumer, V. N., & Sudavtsova, V. S. (2007) Phase relations in the system K₂MoO₄–KPO₃–MoO₃–Bi₂O₃: A new phosphate K₃Bi₅(PO₄)₆. Journal of Solid State Chemistry, 180(12), 3351-3359.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА K₃Bi₅(PO₄)₆ ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ЕВРОПИЯ(III)

**В. В. Бойко, В. П. Чорний, С. Г. Неделько, М. С. Слободяник, К. В. Теребиленко,
В. П. Щербацкий**

Аннотация. Проблема эффективного использования энергии является одной из ключевых на сегодня. Учитывая, что довольно значительная часть энергии расходуется на нужды освещения, совершенствование осветительных устройств является важной технической и научной задачей. Совершенствование современных осветительных устройств, которыми являются светодиодные лампы, может

быть осуществлено в соответствии с требованиями конкретного применения, в частности, подбором эффективного люминесцентного покрытия. В этой работе представлено результаты исследований фотолюминесцентных свойств соединения $K_3Bi_5(PO_4)_6$, легированного ионами Eu^{3+} . В соответствии с кристаллографическими данными, в структуре этого соединения имеются три позиции, которые занимают ионы висмута и могут занимать ионы Eu^{3+} . Установлено, что образцы $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ проявляют интенсивную люминесценцию в диапазоне 575 - 700 нм, при комнатной температуре и возбуждении фотолюминесценции при 473 нм. При низких концентрациях ионов Eu^{3+} ($x < 1$) наблюдаются как полосы излучения ионов Eu^{3+} так и широкая полоса излучения матрицы $K_3Bi_5(PO_4)_6$. Наиболее интенсивные полосы излучения Eu^{3+} , расположены в спектральных диапазонах 583-603 нм и 603 - 635 нм, связанные с излучающими переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, соответственно. Интенсивность этой люминесценции и люминесценции матрицы зависят от концентрации активатора. В спектрах фотолюминесценции наблюдаются также две полосы, обусловленные переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что свидетельствует о наличии, как минимум, двух низкосимметричных позиций ионов Eu^{3+} . Широкая полоса излучения матрицы имеет максимум при 520 нм и занимает весь диапазон 500 - 700 нм. В работе проанализирована возможность использования этих соединений как люминесцентных материалов для источников света при тепличном выращивании растений. Установлено, что с точки зрения перекрытия спектров поглощения хлорофиллов и спектров фотолюминесценции исследуемых образцов $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ наиболее перспективным является соединение $K_3Bi_4Eu_1(PO_4)_6$. Для него широкая полоса люминесценции матрицы отсутствует, а отношение интенсивности переходов $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ является наибольшим. Вероятно, что достичь лучшего перекрытия спектров поглощения хлорофиллов и излучения соединения $K_3Bi_{5-x}Eu_x(PO_4)_6$ можно для образцов с $0,1 < x < 2,5$.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фосфат калия-висмута, красный люминофор, Eu^{3+}

LUMINESCENCE PROPERTIES OF DOPED WITH EUROPIUM(III) IONS $K_3Bi_5(PO_4)_6$ PHOSPHATES

V. Boyko, V. Chornii, S. Nedilko, M. Slobodyanik, K. Terebilenko, V. Scherbatskyi

Abstract. The efficient use of energy is one of the key problems for today. Taking into account that a significant part of the energy is spending on the needs of lighting, the improvement of lighting devices is an important technical and scientific task. Improvement of the modern lighting devices, which are LED lamps, can be performed in accordance with the requirements of a specific application, in particular, by selecting of an effective luminescent coating. This paper presents the results of the studies of the photoluminescence properties of the $K_3Bi_5(PO_4)_6$ compound doped with Eu^{3+} ions. In accordance with the crystallographic data, there are three positions in the structure of this compound that occupy bismuth ions and can be occupied by Eu^{3+} ions. It was established that at room temperature and photoluminescence excitation at 473 nm, the K_3Bi_5 .

$x\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ samples reveal intensive luminescence in the spectral range of 575-700 nm. At low concentrations of Eu^{3+} ions ($x < 1$), both the emission bands of the Eu^{3+} ions and the broad emission band of the $\text{K}_3\text{Bi}_5(\text{PO}_4)_6$ host are observed. The most intensive emission bands of Eu^{3+} ions are located in the spectral ranges 583–603 nm and 603–635 nm, and can be associated with the radiative transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, respectively. The intensity of this luminescence and the luminescence of the matrix depend on the concentration of the activator. In the photoluminescence spectra, two bands of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transitions are also observed, that indicates the presence of at least two low-symmetry positions of Eu^{3+} ions. The wide emission band of the matrix has a maximum at 520 nm and spreading on the spectral range of 500-700 nm. The possibility of using these compounds as luminescent materials for light sources in the greenhouse cultivation of plants is analyzed in this paper. It was established that from the viewpoint of overlapping of the absorption spectra of chlorophylls and photoluminescence spectra of the $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ samples under study, the most promising is the $\text{K}_3\text{Bi}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_6$ compound. The broad luminescence band of the matrix is absent, and the ratio of the intensities of the transitions $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ is the highest for the $\text{K}_3\text{Bi}_4\text{Eu}_1(\text{PO}_4)_6$. It is likely that a better overlap of the absorption spectra of chlorophylls and the emission of the $\text{K}_3\text{Bi}_{5-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6$ compound is possible for samples with concentrations $0.1 < x < 2.5$.

Key words: *photoluminescence, potassium-bismuth phosphate, red phosphor, Eu^{3+}*