

Д. Кисельов, асп.;

 К. Тереміленко, канд. хім. наук, kterebilenko@gmail.com  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

 О. Хоменко, канд. хім. наук  
 Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса;

 О. Петренко, канд. хім. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ;

 В. Доценко, д-р хім. наук  
 Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Одеса;

 М. Слободяник, д-р хім. наук, чл.-кор. НАН України  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## СИНТЕЗ ТА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОДВІЙНОГО ФОСФАТУ $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$

*Люмінесцентний матеріал складу  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$  одержано методом твердофазної взаємодії при температурі 950°C. Фазовий склад та морфологія зразку вивчено методами рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Спектр фотолюмінесценції містить характерні для європію(III) смуги емісії, зумовлені  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$  ( $j=0-4$ ) переходами. Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг переходів  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  і  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  відповідає червоно-оранжевій ділянці спектра.*

*Ключові слова: люмінофор, подвійний фосфат, європій(III), спектр фотолюмінесценції, твердофазний синтез*

**Вступ.** Встановлення передумов формування складнооксидних каркасів з люмінесцентними властивостями є необхідною умовою прогресу в області активованих неорганічних люмінофорів. Серед фосфатних матриць до найбільш перспективних відносять подвійні фосфати складу  $M_3Ln(PO_4)_2$ , де М – лужний елемент, а Ln – La-Lu. Спільною рисою таких кристалічних каркасів є ізольований поліедр  $LnO_x$ , геометрія та розмір якого є сприятливим з кристалохімічної точки зору для ізовалентного заміщення люмінесцентними активаторами з групи рідкісно-земельних елементів [1]. Незважаючи на значний масив даних щодо спектральних характеристик подвійних фосфатів, що леговано одним або парою активаторів, на сьогодні не виділено основних закономірностей формування люмінофорів з високим квантовим виходом світіння та відповідності між зміною локального координаційного оточення центра світіння та кристалічним каркасом, в який цей центр введений. Так, при включенні  $Eu^{+3}$  у матрицю  $Rb_3Y(PO_4)_2$  спостерігається зниження точкової симетрії центрів світіння і збільшення кількості ліній у відповідному спектрі [2].

Серед згаданих каркасних сполук відомі деякі калій-вмісні аналоги родини  $K_3Ln(PO_4)_2$  (Ln = La-Lu), для яких співвідношення радіусів катіонів вважається ключовим фактором формування кристалічного каркасу. Так, для Ln = La-Yb характерний структурний тип арканіту ( $\beta$ - $K_2SO_4$ ), а для лютецію (III) – глазериту [3]. Для похідних натрію, які схильні до поліморфізму, структурні зміни, що пов'язані зі зміною розміру катіонів лантанідів і умов проведення синтезу досліджені меншою мірою.

В загальному випадку для синтезу таких сполук використовують твердофазну взаємодію [4], однак у такому разі спостерігається поява домішок  $LnPO_4$ . Значно рідше використовують кристалізацію з фторидних або хлоридних розплавів, які також мають низку недоліків, зумовлених в першу чергу явищем термогідролізу [5].

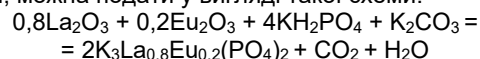
Для реалізації практичного застосування згаданих люмінофорів у сучасних люмінесцентних лампах необхідним є детальне вивчення як умов одержання вказаного класу сполук так і їх спектральних характеристик. Продовжуючи вивчати особливості одержання подвійних фосфатів у розплавлених солях та твердофазно ми дослідили особливості одержання подвійного фосфату лантану у розплавах та спектральні характеристики ізоструктурного йому  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$ .

**Об'єкти і методи досліджень.** Детальні дослідження особливостей кристалоутворення проводилися у багатокомпонентних розчинах – розплавах систем K-La-P-

Mo-O. Як вихідні компоненти використовувалися  $MoO_3$  ("ч."),  $K_2MoO_4$  ("ч."),  $KH_2PO_4$  ("х.ч."),  $K_2CO_3$  ("х.ч.") та  $Eu_2O_3$  ("х.ч."),  $LaF_3$  ("х.ч."). В деяких випадках замість оксиду використовували відповідні фториди  $EuF_3$  та  $LaF_3$ .

При дослідженні процесів спонтанної кристалізації розраховані кількості компонентів, що відповідають розплавам K-P-La-Mo-O при різних співвідношеннях K/P та K/Mo та вмісті  $LaF_3$  7–10% мол. нагрівали у платинових тиглях до 1100°C. Одержані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50°/год. до 900–920°C залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після декантації залишків плавів з твердого залишку шляхом промивання у гарячій воді. Одержані зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії.

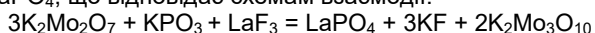
Для одержання заміщеного європієм(III) зразка  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$  проведена твердофазна взаємодія. Як вихідні речовини використано  $La_2O_3$  (х.ч.),  $Eu_2O_3$  (х.ч.),  $KH_2PO_4$  (х.ч.),  $K_2CO_3$  (х.ч.). Суміш вихідних компонентів, зважених відповідно до стехіометричних пропорцій, перетирали у агатовій ступці для її попередньої гомогенізації та перенесли у фарфоровий тигель. Далі, отриманий порошок нагрівали до 400°C та утримували протягом 5 годин для дегідратації. Після цього зразок спікали при 700, 800, 900 та 950°C відповідно, протягом 20 год., з періодичною перешихтовкою. Формування подвійного фосфату лантану, легованого європієм, можна подати у вигляді такої схеми:



Інфрачервоні спектри одержаних сполук записано на спектрометрі "Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR" у діапазоні частот 400–4000  $cm^{-1}$  для зразків, що були запресовані в диски з KBr. Фазовий склад полікристалічних зразків встановлювали за даними порошкової рентгенографії. Дифрактограми записували за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків ( $CuK\alpha$  випромінювання з  $\lambda = 0,154178$  нм; метод  $2\theta$  безперервного сканування зі швидкостями 1 або 2°/хв.; діапазон кутів  $2\theta$  від 5,0 до 90,0°; графітовий монохроматор перед лічильником). Спектри люмінесценції записані на спектрофлуориметрі FluoroLog-3 (Horiba Jobin-Yvon) при збудженні ксеноновою лампою. Отримані спектри скореговані з урахуванням спектральних характеристик приладу та спектрального розподілу енергій ксенонової лампи. СЕМ зображення отримано на покритого шаром золота (до 10 нм) зразку на мікроскопі JEOL 6060.

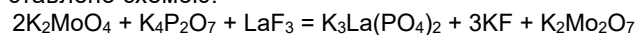
### Результати та їх обговорення.

Детально процеси кристалотворення вивчалися у межах трьох псевдобінарних розрізів:  $KPO_3-MoO_3$ ,  $KPO_3-K_2Mo_2O_7$  та  $K_4P_2O_7-K_2MoO_4$ . Для перших двох розрізів, спостерігається утворення ортофосфату  $LaPO_4$ , що відповідає схемам взаємодії:



Не зважаючи на той факт, що калій димолібдат в даному випадку виконує функцію розчинника, що не входить до складу утвореної кристалічної фази, у розплаві відбувається зсув співвідношення  $K/P$  та  $K/Mo$  у більш "основну" ділянку. Аналогічна взаємодія має місце у випадку кристалізації розплавів фосфатних солей в межах співвідношень  $K/P = 1,0 - 2,5$  [6]

На противагу першим двом розрізам, у розчинах-розплавах  $K_4P_2O_7-K_2MoO_4$  виявлено утворення подвійного фосфату  $K_3Eu(PO_4)_2$ , що може бути представлено схемою:



Слід зауважити, що формування даного ортофосфату ускладнене за рахунок його високої температури плавлення та значної схильності фосфатних розплавів до полімеризації з утворенням кристалічного  $LaPO_4$ . Успішна кристалізація подвійного ортофосфату реалізується за рахунок дії двох чинників: основної функції калій молібдату та деполімеризуючої дії фториду.

Встановлені закономірності стали в нагоді при підборі оптимальних реагентів для одержання заміщеного европійем подвійного фосфату. Так, за даними [6] при твердофазній взаємодії за участі амоній дигідрофосфату, суміші нітратів калію та лантану спостерігається домішка лантан ортофосфату. У наведеній роботі завдяки вдалому підбору компонентів та температури відпалу встановлено монофазність отриманого зразку.

За даними рентгенографії порошку  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$  ізоструктурний  $K_3La(PO_4)_2$ , що кристалізується в моноклінній сингонії, пр.гр.  $P2_1/m$ ,  $a = 9,632(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,66(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,514(1) \text{ \AA}$   $\beta = 90,55(1)^\circ$   $V = 409,62(2) \text{ \AA}^3$ . В умовах твердофазної взаємодії сполука утворюється у вигляді мікророзкристалічного порошку з розміром зерен 20–100 мкм нерегулярної будови (рис. 1).

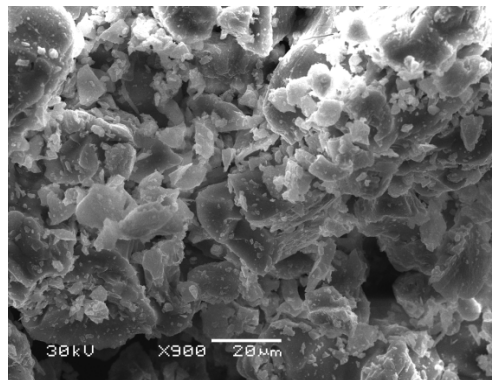


Рис. 1. СЕМ зображення  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$

У табл. 1 вказані значення частот смуг поглинання для характеристичних валентних та деформаційних коливань отриманого зразка порівняно з іншими відомими подвійними фосфатами [7–8]. Інтенсивні смуги на ділянці  $950-1150 \text{ cm}^{-1}$  належать  $\nu_{as}$  та  $\nu_s(P-O)$  в тетраедрі  $PO_4$ , а у діапазоні  $400-650 \text{ cm}^{-1}$  – до відповідних деформаційних. Варто зазначити, що положення деформаційних коливань майже не залежить від комбінації одно- та тривалентного металу, тоді як у випадку валентних симетричних коливань зміна у положенні смуги змінюється в межах  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

Таблиця 1

Характеристичні коливання фосфатного тетраедра для подвійних ортофосфатів

Сполука	$\nu_{as1}$	$\nu_{as2}$	$\nu_s$	$\delta$	$\delta$
$K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$	1089	1025	984	577	545
$Rb_3La(PO_4)_2$	1061	1008	966	578	545
$Rb_3Gd(PO_4)_2$	1058	1015	975	572	542
$K_3Ce(PO_4)_2$	1087	1020	975	573	546
$K_3Yb(PO_4)_2$	1095	1011	989	578	544

З точки зору кристалохімічного аналізу, структура  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$  характеризується однією позицією лантану у координаційному оточенні одношапкової тригональної призми  $LaO_7$ . Важливим аспектом структурного типу є ізолюваність таких поліедрів один від одного фосфатними групами, на противагу атоми калію знаходяться між площинами  $[La(PO_4)_2]^{3-}$ . При введенні европійю(III) як активатора найбільш ймовірним є ізовалентний шлях заміщення лантану на европій(III).

Характеристичні електронні переходи для  $Eu^{3+}$  із синглетного рівня  $^5D_0$  на рівні мультіплету  $^7F_J$  ( $J = 0-4$ ) спостерігаються в жовто-червоній області спектра. Перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  заборонено для всіх видів випромінювання, але примішування стану  $^7F_2$  до стану  $^7F_0$  призводить до появи електро - дипольного переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , що спостерігають за умов відносно низької симетрії оточення йона. Найбільш інтенсивними в спостережених спектрах є переходи  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  та  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ . Якщо останній перехід є магнітно дозволеним і його інтенсивність не сильно залежить від геометрії координаційної сфери, на відміну від  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , який вважають "надчутливим" до локального оточення центра люмінесценції. В залежності від характеру оточення інтенсивність переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  також може помітно змінюватися. Таким чином, із відношення інтенсивності переходів  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  та  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  до інтенсивності переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$

можна одержати інформацію стосовно характеру оточення активаторного йона як міри симетричності координаційного поліедра центрального атома европійю [9].

Електродипольні переходи европійю чутливі до симетрії координаційного оточення: чим нижча симетрія, тим більша інтенсивність цих переходів. Деформацію поліедра  $LnO_7$  та зниження його симетрії може спричинити часткове заміщення на інший лантанід, який є меншим за розмірами, в результаті чого спостерігається перерозподіл інтенсивності поміж  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  та  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Мірою такого розподілу є відношення інтегральної інтенсивності в межах відповідних переходів (рис. 2).

Спектр люмінесценції  $K_3La_{0,8}Eu_{0,2}(PO_4)_2$  характеризуються інтенсивною емісією в області  $600-625 \text{ nm}$  і не залежить від довжини хвилі збудження (рис. 2). Встановлено присутність низькоінтенсивної смуги при  $579,5 \text{ nm}$ , що відноситься до переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ . Її положення та відносна інтенсивність не залежать від довжини хвилі збудження і є характеристичною для центрів світіння без центру інверсії. Штарківське розщеплення в області, яка належить до  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  електронного переходу включає три компоненти при  $590, 595$  та  $599 \text{ nm}$  (рис. 2). Подібний характер розщеплення спостерігається у випадку  $Rb_3La(PO_4)_2:Eu^{3+}$  [10] та  $K_3Eu(PO_4)_2$  [7]. У червоній ділянці спектру в області  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  виділено чотири компоненти штарківського розщеплення:  $612, 615, 618$

та 624 нм, що характерно для активатора в координаційному оточенні  $C_{2v}$ . Симетрія такого центра близька до координаційного оточення лантану у структурі і свідчить на користь ізовалентного шляху заміщення.

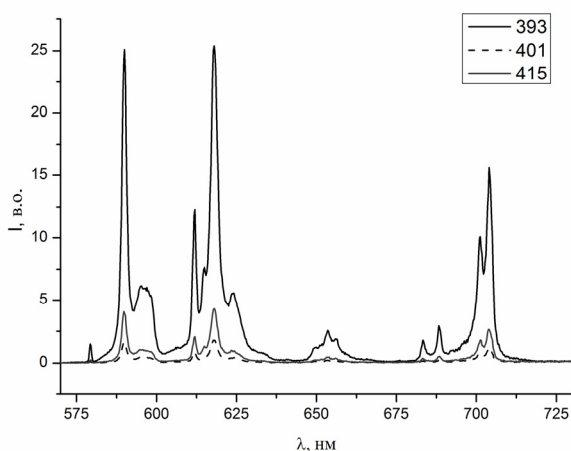


Рис. 2. Спектр люмінесценції  $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$  при збудженні 393, 401 та 415 нм

Таким чином, у спектрі домінують дві добре розділені смуги, що відносяться до переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  та  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Як правило, для подвійних фосфатів одно- та тривалентних елементів, активованих європієм(III) співвідношення інтегральної інтенсивності вказаних смуг  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$  змінюється в межах від 1 до 3. У випадку  $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$  інтегральні інтенсивності відповідають  $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) = 1,05$ . Таким чином,

Д. Киселев, асп.,  
К. Теребіленко, канд. хим. наук, kterebilenko@gmail.com,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
Е. Хоменко, канд. хим. наук,  
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Одеса,  
О. Петренко, канд. хим. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
В.П. Доценко, д-р хим. наук,  
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського НАН України, Одеса,  
Н. Слободяник, д-р хим. наук., чл.-кор. НАН України,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО ФОСФАТА $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$

Люминесцентный материал состава  $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$  получено методом твердофазного взаимодействия при температуре  $950^\circ C$ . Фазовый состав и морфология образца изучены методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Спектр фотолюминесценции содержит характерные для европия(III) полосы эмиссии, обусловленные  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $j = 0-4$ ) переходами. Соотношение интегральных интенсивностей полос переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  соответствует красно-оранжевой области спектра.

Ключевые слова: люминофор, двойной фосфат, европий(III), спектр фотолюминесценции, твердофазный синтез

D. Kyselov, PhD stud., K. Terebilenko, PhD, kterebilenko@gmail.com  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
O. Khomenko, PhD,  
A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine, Odessa  
O. Petrenko, PhD,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
V. Dotsenko, Dr. Sci.,  
A.V. Bogatsky Physico-Chemical Institute, NAS of Ukraine, Odessa  
N. Slobodyanik Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Ukraine,  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

## SYNTHESIS AND SPECTRAL-LUMINESCENCE PROPERTIES OF BINARY PHOSPHATE $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$

The luminescent material  $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$  has been prepared by solid state reaction at  $950^\circ C$  with average grain size  $20-100 \mu m$ . The peculiarities of pure binary phosphate and lanthanum orthophosphate formation in molten system of K-La-P-Mo-O have been studied. For binary sections  $KPO_3-K_2Mo_2O_7$ ,  $KPO_3-K_2Mo_3O_{10}$  and  $K_4P_2O_7-K_2MoO_4$  the acid-base equilibrium has been studied as a key factor for the phase formation control. The crystallization area of  $K_3La(PO_4)_2$  is found for the most basic melts, while di- and trimolybdate melts tend to  $LaPO_4$  formation. The purity of single phases is checked by FTIR spectroscopy and X-Ray powder diffraction. The compound  $K_3La(PO_4)_2$  crystallizes in monoclinic system, space group  $P2_1/m$ ,  $a = 9,632(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,66(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,514(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90,55(1)^\circ$ ,  $V = 409,62(2) \text{ \AA}^3$ . Due to a structural peculiarity of lanthanum polyhedra to be isolated from each other by phosphate groups the latter compound has been used as a host for doping with  $Eu^{3+}$  luminescent center. The incorporation of the emitting center into  $K_3La(PO_4)_2$  host is more likely to be realized by isovalent way. Their emission spectra consist of a well-known set of peaks which are associated with radiation transitions from excited  ${}^5D_0$  level on  ${}^7F_j$  ( $J = 0-4$ ) manifold levels of the ground state of the  $Eu^{3+}$  ion, showing the strongest emission lines in a region  $590-625 \text{ nm}$ . The emission spectra do not depend on excitation wavelength. The integral intensity corresponding to  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  and  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  bands shows equal redistribution of emission in orange-red region.

Keywords: phosphor, binary phosphate, europium(III), photoluminescence spectrum, solid state synthesis.

спостерігається рівномірний розподіл світіння в оранжево-червоній ділянці спектру, що можна використати для моделювання червоної компоненти світлодіодів.

**Висновки.** Досліджено процеси формування  $K_3La(PO_4)_2$  в умовах кристалізації з розчинів - розплавів системи K-La-P-Mo-O. Дані ІЧ спектроскопії, рентгенографії порошку вказують на те, що вплив співвідношення K/Mo – ключовий фактор процесів кристалізації в даній системі. Аналіз спектрів фотолюмінесценції  $K_3La_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_2$  показав, що для даної сполуки відбувається перерозподіл інтенсивності світіння у області  $600-630 \text{ nm}$ , що відповідає червоно-оранжевій ділянці спектру.

### Список використаних джерел

1. Li K., Zhang Y., Li X., Shang M., Lian H., Lin J. Dalton Trans., 2015, 44, 4683–4692.
2. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W., Hölsä J., Keller B., Legendziewicz J. J. Alloys Compd., 2004, 380, 368–375.
3. Komissarova L. N., Zhizhin M. G., Filaretov A. A., Russ. Chem. Rev., 2002, 71 (8), 619–650.
4. Toumi M., Smiri-Dogguy L., Bulou A. Eur. J. Inorg. Chem., 1999, 99, 1545–1550.
5. Bregiroux D., Audubert F., Charpentier T., Sakellariou D., Bernache-Assollant D. Solid State Sci., 2007, Vol. 9 (5), P. 432–439.
6. Gupta P., Bedyal A. K., Kumar V., Khajuria Y., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C., Indian J. Mater. Sci., 2014, 1, 1–4.
7. Kloss M., Schwarz L. Acta Phys. Pol. A, 1999, 95, 343–349.
8. Benarafa L., Rghioui L., Nejjar R., Saidi Idrissi M., Knidiri M., Lorriaux A., Wallart F. Spectrochim. Acta, Part A., 2005, 61, 419–430.
9. Vicentini G., Zinner B. L., Zukerman-Schpector J., Zinner K. Coord. Chem. Rev., 2000, 196, 353–382.
10. Pelczarska A., Watras A., Godlewska P., Radomińska E., Macalik L., Szczygiel I., Hanuza J., Dereń P. J. New J. Chem., 2015, 39, 8474–8483.

Надійшла до редколегії 31.05.16