

КРИСТАЛОХІМІЧНИЙ ДИЗАЙН АКТИВОВАНИХ ЄВРОПІЄМ(III) ЛЮМІНОФОРІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШЕЄЛІТУ

К. В. Терєбіленко¹, М. С. Слободяник¹, В. П. Чорній^{1,2}, В. В. Бойко², С. Г. Неділько¹

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна;

² Національний університет біоресурсів і природокористування України,
вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041, Україна

*e-mail: kterebilenko@gmail.com

Вперше систематично проаналізовано зв'язок між особливостями кристалічної будови та люмінесцентними властивостями низки молібдатів, ванадатів та змішаних ванадато-молібдатів зі структурою шеєліту. Методом твердофазної взаємодії отримано CaMoO_4 , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ та BiVO_4 , а також тверді розчини $\text{K}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{Mo}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$, леговані 0,1 % мол. Eu^{3+} . Ступінь деформації координаційного оточення молібдатних, ванадатних та змішаних ванадато-молібдатних тетраедрів у досліджених структурах розраховано на основі даних рентгеноструктурного аналізу за допомогою програми *Sharc 2.0* методом безперервної міри форми. Показано, що гетеровалентне заміщення в межах аніонної та катіонної підґратки є одним із ключових способів зміни не тільки локальної структури каркасу шеєліту, але й фактором впливу на люмінесцентні властивості оксидних люмінофорів. При цьому особливого значення набувають локальні зміни не тільки в першій координаційній сфері люмінесцентного йона, але й у другій, яка включає змішані тетраедричні аніони $(\text{Mo}/\text{V})\text{O}_4$. Ця закономірність може бути основою контрольованого впливу на співвідношення інтенсивності ліній люмінесценції (координат кольору) та на підвищення ефективності свічення оксидних кристалофосфорів.

Ключові слова: шеєліт, європій, молібдат, люмінесценція, твердофазна взаємодія.

ВСТУП. Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей новітніх оптичних матеріалів є важливим напрямком сучасної неорганічної хімії та матеріалознавства. Значний інтерес до таких речовин зумовлений різноманітністю їхніх поточних та перспективних напрямків за-

стосувань, серед яких світлодіоди білого випромінювання [1], фіто-світлодіоди [2], люмінесцентні термометри [3], біомаркери [4] тощо. Відомо, що оптичні властивості кристалів визначаються насамперед їхнім хімічним складом та архітектурою каркасу. Це дозволяє здійснювати кристалохімічний

дизайн матеріалів на основі закономірностей ізо- та гетеровалентного заміщення катіонів та аніонів у межах певних каркасів. Наприклад, створення ефективного люмінесцентного матеріалу, як правило, передбачає внесення до кристалічної структури певної кількості іонів-активаторів, якими є йони рідкісноземельних або перехідних елементів. При цьому високий вміст цих йонів не завжди є оптимальним, адже може мати місце концентраційне гасіння люмінесценції. Тому здебільшого здійснюють легування кристала-матриці, під час якого йони-активатори займають місце певного катіона за ізовалентною або гетеровалентною схемою заміщення. В обох випадках може відбуватися трансформація кристалічної структури та зміна фізичних властивостей матеріалу як на рівні локальних фрагментів, так і на рівні всієї кристалічної архітектури.

Процедуру кристалохімічного дизайну зручно застосовувати, коли є набір сподієваних матеріалів, для яких у процесі легування не відбувається суттєвих змін кристалічної структури. До таких матеріалів можна віднести кристали зі структурою шееліту – CaWO_4 . Серед них є представники трьох класів оксидів – молібдатів, вольфраматів та ванадатів.

Синтез та дослідження такого типу оксидів склали значну частку наукових розробок на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка за останні два десятиріччя. Зокрема, нещодавно стало відомо, що високі значення квантового виходу люмінесценції було досягнуто для CaGdSbWO_8 [5], тетрагональних $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3\text{:Sm}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ [2], $\text{BaBiEu}(\text{MoO}_4)_4$

[6] та $\text{NaEu}_{0.92}\text{Sm}_{0.08}(\text{MoO}_4)_2$ [7], для яких спільною рисою є контрольоване заміщення в катіонній позиції тетрагонального каркасу шееліту. Тверді розчини $\text{LiCaGd}(\text{WO}_4)_3\text{:xEu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) демонструють значення абсолютних квантових виходів до 89 % при збудженні у ближньому ультрафіолетовому діапазоні чіпом InGaN для виготовлення білих світлодіодів [8]. Варто зазначити, що заміщення можна робити не лише у катіонній (Ca або Bi на рідкісноземельні), але й в аніонній підґратках цих матеріалів (Mo/W на V і навпаки). Наприклад, у твердих розчинах $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x=0,05, 0,10, 0,20$) за всіх досліджених концентрацій молібдену структура залишалася шеелітоподібною, незважаючи на пониження симетрії до моноклінної при зменшенні концентрації молібдену [9–11]. Таким чином, керована модифікація катіонної та аніонної підґратки каркасу є визначальним важелем впливу на симетрію отриманого каркасу, а отже, і люмінесцентних властивостей отриманих люмінофорів.

У цій роботі ми вперше системно аналізуємо зв'язок між особливостями кристалічної будови та люмінесцентними властивостями низки оксидів зі структурою шееліту. З цією метою було синтезовано та досліджено полікристали CaMoO_4 , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ та BiVO_4 , а також тверді розчини $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0.98}\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$. Оскільки власна люмінесценція зазначених матриць за кімнатної температури є досить слабкою, то їх було леговано європієм(III). Особливості енергетичної структури рівнів іонів Eu^{3+} дозволяють використовувати їх як люмінесцентні зонди кристалічної структури.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Тверді розчини зі структурою шеєліту було одержано твердофазною взаємодією. При здійсненні взаємодії як компоненти використовували оксиди MoO_3 (ч. д. а.), Mn_2O_3 (ч. д. а.), WO_3 (ч. д. а.), V_2O_5 (ч. д. а.), Eu_2O_3 (99,99 %), Bi_2O_3 (х. ч.) карбонати марки х. ч. (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3). Розраховані кількості вихідних компонентів ретельно перетирали у агатовій ступці до однорідної суміші з краплею спирту, переносили в корундовий тигель та поступово нагрівали до температури 450 °C зі швидкістю 50 °/год з метою поступового видалення летких продуктів взаємодії. Як правило, цей етап

спікання тривав до 4 год., далі реакційну суміш перетирали за присутності краплі спирту та знову послідовно проводити процедуру спікання з кроком у 50 °C із проміжною перешихтовкою на кожному етапі. Сумарний час синтезу для твердих розчинів визначали особливостями взаємодії в системі (Таблиця 1). Контроль за перебігом взаємодії проводили за ІЧ-спектрами – до зникнення смуг, що відповідають коливанням карбонатної групи. Задля мінімізації впливу активатора на структуру матриці було вибрано досить малу концентрацію домішки європію(III) – 0,1 мол. %.

Табл. 1

Склад, умови синтезу (реагенти, температура остаточного спікання – T, час спікання – t) сполук зі структурою шеєліту та параметри їхніх елементарних комірок

Table 1.

Composition, synthesis conditions (reagents, final sintering temperature – T, sintering time – t) of scheelite-structured compounds and their unit cell parameters.

Склад твердих розчинів	Реагенти	T, °C	t, год.	Просторова група	Параметри комірки
CaMoO_4	CaCO_3 , Eu_2O_3 , MoO_3	850	12	$I4_1/a$ (№ 88)	$a=5,224 \text{ \AA}$; $c=11,429 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$	CaCO_3 , Eu_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3	850	12	$I4_1/a$ (№ 88)	$a=5,217 \text{ \AA}$; $c=11,409 \text{ \AA}$
$\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	CaCO_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5	850	12	$I4_1$ (№ 80)	$a = 5,152 \text{ \AA}$; $c = 11,633 \text{ \AA}$
$\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$	Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5	600	8	$I4_1/a$ (№ 88)	$a = 5,115 \text{ \AA}$; $b = 11,702 \text{ \AA}$; $c = 5,188 \text{ \AA}$; $\beta = 90,24^\circ$
BiVO_4	Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , V_2O_5	750	10	$I2/b$ (№ 15)	$a = 5,193 \text{ \AA}$; $b = 5,090 \text{ \AA}$; $c = 11,697 \text{ \AA}$; $\gamma = 90,39^\circ$
$\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	K_2MoO_4 , Eu_2O_3 , MoO_3 , Bi_2O_3	600	4	$I2/a$ (№ 15)	$a = 5,302 \text{ \AA}$; $b = 11,898 \text{ \AA}$;
		650	8		$c = 5,549 \text{ \AA}$; $\beta = 91,18^\circ$

Дифрактограми було записано за допомогою автоматичного порошкового дифрактометра Shimadzu XRD 6000 у режимі відбиття від плоских зразків (CuK α - випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ 2\theta$ на хвилину; діапазон кутів 2θ від $5,0$ до $65,0^\circ$; графітовий монохроматор перед детектором. Спектри фотолюмінесценції було записано з використанням подвійного моно-

хроматора «ДФС-12» із фотоелектричним помножувачем «ФЕУ-100». Як джерело збудження використовували лазер із діодною накачкою ($\lambda_{\text{випр.}} = 473 \text{ нм}$).

Ідеалізовану формулу структурного типу можна представити як ABO_4 , де в позиції A може знаходитися полівалентний катіон у восьмикоординатному оточенні AO_8 , а BO_4 – один або декілька типів тетраедричних аніонів (рис.1).

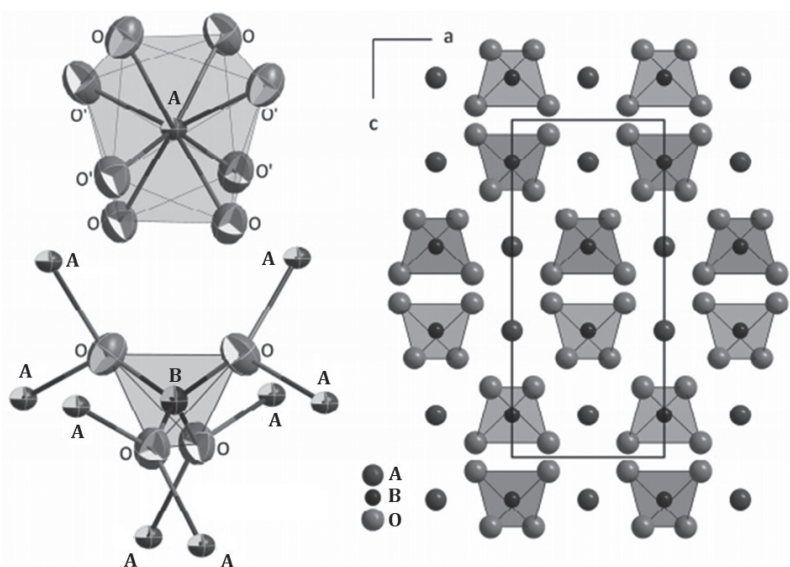


Рис. 1. Фрагменти кристалічного каркасу шеєліту у випадку складнооксидних сполук із тривалентними елементами
Fig. 1. Fragments of the scheelite crystal framework in complex oxide compounds with trivalent metals.

Оптимізацію кристалічної структури ABO_4 здійснюють завдяки керованому заміщенню за принципами ізо- та гетеро-валеного заміщення по катіонних та аніонних позиціях каркасу. В основі тривимірного мотиву лежать антипризми AO_8 , зв'язані між собою вершинами та ребрами таким чином, що кожен такий поліедр має спільні контакти з чотирма сусідніми (рис. 1). Для структури характерний шаховий характер

розміщення поліедрів AO_8 та BO_4 в межах кристалографічних площин уздовж осі c .

У результаті взаємного розміщення таких шарів у площині ab виникає диференціація катіонного оточення, а міжплощинні відстані можна змінити шляхом підбору відповідного тетраедра [10]. Такий принцип побудови кристалічного мотиву дозволяє в межах першого координаційного оточення впливати на відстані між сусідніми

центрами люмінесценції, що знаходяться в AO_8 -поліедрах, шляхом підбору розміру BO_4 . Крім того, повне або часткове заміщення катіонів або аніонів у таких каркасах призводить до зміни їхньої симетрії зі збереженням принципів організації структури шеелітового типу.

Ступінь деформації координаційного оточення молібдатних, ванадатних та змішаних ванадато-молібдатних тетраедрів було розраховано на основі даних рентгеноструктурного аналізу за допомогою програми Shape 2.0 методом безперервного вимірювання форми (Continuous Shape Measure) [12]. Міру деформації координаційного поліедра позначають S і розраховують як ступінь

відхилення центрального атома від геометричного центра ідеального багатогранника [13]. Відповідно, випадок $S = 0$ вказує на положення атома в центрі ідеального поліедра, а що більшим є значення параметра S , то вищим є ступінь деформації відповідного кисневого поліедра. Для координаційних поліедрів AO_8 у досліджених похідних родини шееліту встановлено, що мінімальні відхилення відповідають трикутному додекаедру (triangular dodecahedron, TDD-8). Було також розраховано ступінь спотворення молекулярних аніонів $(\text{V/Mo})\text{O}_4$ порівняно з ідеальним тетраедром (T-4 згідно класифікації IUPAC). Розраховані значення параметра S наведено у Таблиці 2.

Табл. 2

Взаємозв'язок між будовою та люмінесцентними властивостями похідних шееліту

Table 2.

Correlation between the structure and luminescent properties of scheelite derivatives.

Сполука	AO_8	$S(\text{TDD-8})^*$	BO_4	$S(\text{T-4})^*$	R
CaMoO_4	CaO_8 (S_4)	0,332	MoO_4 (S_4)	0,163	10,31
$\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$	$(\text{Ca/Mn})\text{O}_8$ (S_4)	0,298	MoO_4 (S_4)	0,261	12,04
$\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$	$(\text{Ca/Bi})\text{O}_8$ (C_2)	0,228	$(\text{Mo/V})\text{O}_4$ (C_2)	0,382	5,97
$\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$	BiO_8 (C_2)	0,260	$(\text{Mo/V})\text{O}_4$ (C_2)	0,394	4,66
BiVO_4	BiO_8 (C_2)	0,340	VO_4 (C_2)	0,382	5,03
$\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	$(\text{K/Bi})\text{O}_8$ (C_2)	0,481	MoO_4 (C_2)	0,148	6,98

* – значення відхилення від ідеального тетраедра розраховано в програмі Shape 2.0.

Параметр S для катіонів у твердих розчинах $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ та $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$ є меншим, ніж для цих же катіонів у сполуках CaMoO_4 та BiVO_4 , що

є досить неочікуваним результатом. Найбільше ж значення S маємо для $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$, в якому катіони K^+ та Bi^{3+} займають еквівалентні позиції. Водночас для молекулярних

аніонів MoO_4^{2-} та VO_4^{3-} параметр S набуває менших значень у системах $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ та CaMoO_4 . Можемо припустити, що в процесі заміщення Ca на Bi та Mo на V задля компенсації різниці в йонних радіусах та зарядах виникатимуть вакансії як у позиціях Оксигену, так і в позиціях Кальцію/Бісмуту. Це призводить до пониження загальної симетрії структури від $I 4_1/a$ до $I 4/a$ і далі до $I 2/a$. Однак мотив досліджених систем залишається шеелітоподібним, а точкова симетрія певних позицій в кристалічній ґратці навіть підвищується. Подальший аналіз проведемо, виходячи з даних спектроскопії, а саме особливостей люмінесценції іонів Eu^{3+} у цих сполуках.

На рис. 2, для прикладу, наведено спектри збудження фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} у CaMoO_4 та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$. Для молібдату кальцію спостерігаємо широку смугу при $\lambda < 345$ нм, яка відповідає поглинанню світла молекулярними аніонами MoO_4^{2-} . Відомо, що CaMoO_4 виявляє інтенсивну широкосмугову люмінесценцію в області 400–700 нм (максимум при 520 нм) за кімнатної температури навіть за відсутності домішок [14]. Тому смуга в спектрі збудження $\text{CaMoO}_4 : 0,1\% \text{Eu}$ з максимумом на 300 нм пов'язана як зі збудженням люмінесценції матриці – молібдату кальцію, так і зі збудженням іонів Eu^{3+} . Однак таку смугу за кімнатної температури не спостерігаємо для $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2 : 0,1\% \text{Eu}$. Водночас в області $\lambda > 350$ нм для обох сполук бачимо сукупність вузьких смуг, які пов'язані з поглинальними переходами з основного рівня $^7\text{F}_0$ на збуджені рівні іонів Eu^{3+} . Серед них найбільш цікавим є перехід $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, зміна $\Delta J = \pm 2$ якого задовольняє умову для надчутливих переходів [15]. Інтенсивність

смуг таких переходів залежить від найближчого оточення йона сильніше, ніж для смуг інших переходів. Зважаючи на мету цієї роботи, збудження в області переходу $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ в йонах Eu^{3+} було обрано для запису спектрів фотолюмінесценції сполук зі структурою шееліту.

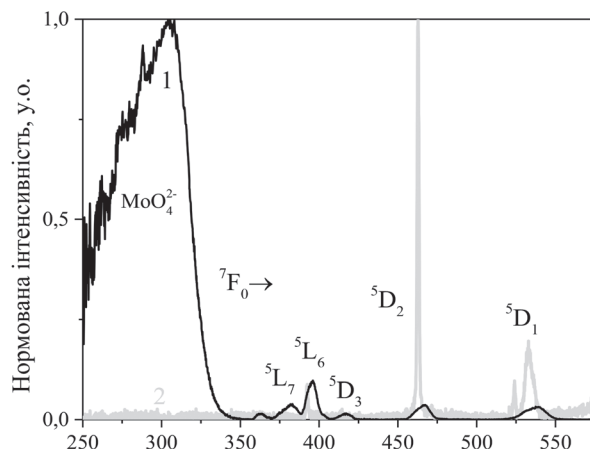


Рис. 2. Спектри збудження фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} в CaMoO_4 (1) та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ при реєстрації на 615 нм, $T = 300$ К

Fig. 2. Photoluminescence excitation spectra of Eu^{3+} ions in CaMoO_4 (1) and $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ recorded at 615 nm, $T = 300$ K.

Спектри фотолюмінесценції полікристалічних похідних шееліту, які було леговано 0,1 % Eu , наведено на рис. 3. Зауважимо, що при збудженні на 473 нм власну люмінесценцію матриць не спостерігали. Спектри люмінесценції всіх досліджених сполук є досить подібними з домінуванням смуг випромінювального надчутливого переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Смуги інших переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 3, 4$) хоча й спостерігають, але їхня інтегральна інтенсивність є досить невеликою. Можна зробити висновок, що йони Eu^{3+} займають катіонні позиції з пониженою симетрією або при гетеровалентному

заміщенні (наприклад, Ca^{2+} на Eu^{3+}) відбувається пониження симетрії позиції шляхом утворення дефектів. Ці дефекти вини-

катимуть внаслідок відмінностей у радіусах катіонів та активатора або за рахунок компенсації заряду.

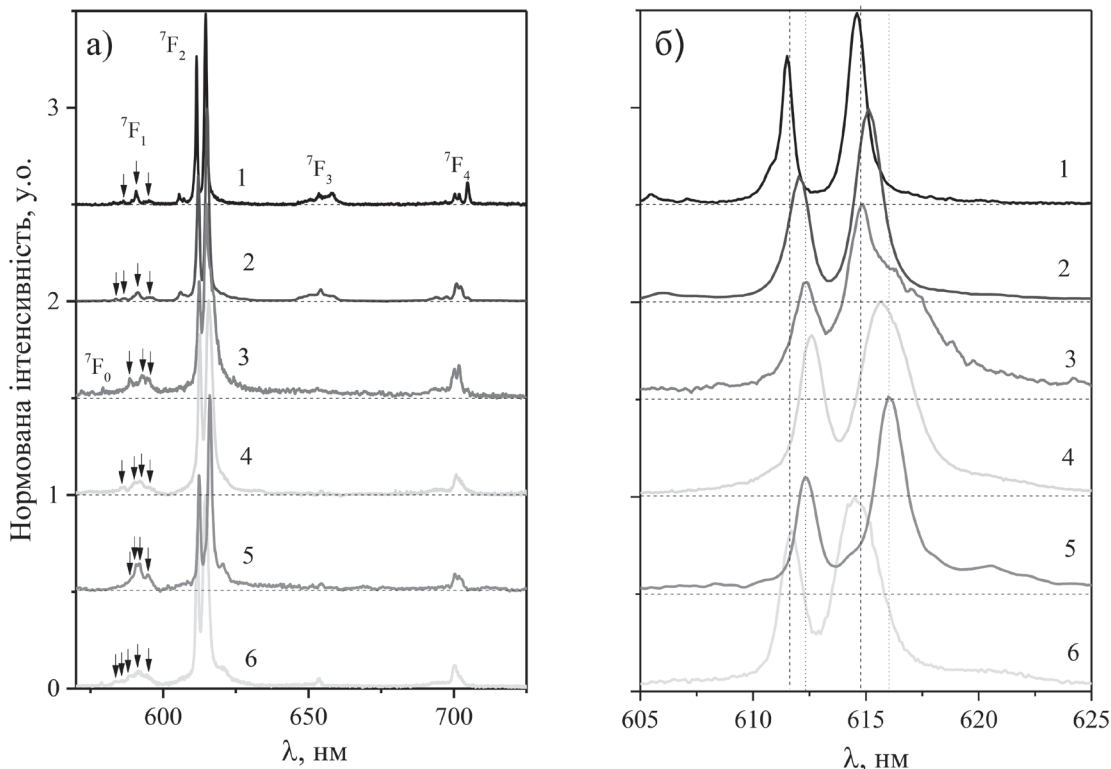


Рис. 3. а) Спектри фотолюмінесценції легованих 0,1 % Eu^{3+} полікристалічних: CaMoO_4 (1), $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ (2), $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (3), $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ (4), BiVO_4 (5) та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ (6), одержані при $\lambda_{\text{exc}} = 473$ нм та $T = 300$ К; б) детальний вигляд ділянки спектрів цих зразків в області переходів $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в йонах Eu^{3+} . Спектри зміщено вздовж вертикалі для спрощення аналізу.

Fig. 3. (a) Photoluminescence spectra of 0.1% Eu^{3+} -doped polycrystalline samples: CaMoO_4 (1), $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ (2), $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ (3), $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ (4), BiVO_4 (5), and $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ (6), recorded at $\lambda_{\text{exc}} = 473$ nm and $T = 300$ K; (b) detailed view of the spectral region corresponding to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions in Eu^{3+} ions. Spectra are vertically offset for clarity.

Наявність дуже низької інтенсивності смуги переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (при 579 нм) у спектрах люмінесценції $\text{Bi}_{0,93}\text{V}_{0,2}\text{Mo}_{0,8}\text{O}_4$ та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ вказує на те, що йони Європію займають позицію, для якої відсутня така операція симетрії як інверсія. (Зауважимо, що відсутність цієї смуги достеменно не оз-

начає, що кристалічна позиція є центросиметричною.)

Інтенсивність смуг люмінесценції, пов'язаної з магнітно-дипольним переходом $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ слабо залежить від симетрії оточення рідкісноземельного катіона. В наведених на рис. 3 спектрах в області 580–600 нм

спостерігають від 3 до 5 смуг малої інтенсивності (показано стрілками на рис. 2а), які сильно перекриваються. Відомо, що максимальна кількість смуг цього переходу, які теоретично може давати один центр люмінесценції Eu^{3+} , дорівнює трьом. Наявність більшої кількості смуг цього переходу можна пояснити входженням Eu^{3+} в кристалографічно різні катіонні позиції. Також можливий варіант пояснення впливає з того, що зразки є полікристалами з розмірами зерен мікро- або нанорозмірів і, відповідно, зростає роль центрів люмінесценції на поверхні кристалітів, які мають дещо іншу енергетичну систему, ніж центри всередині кристаліту.

Як видно із рис. 3б, перехід від молібдатів до ванадатів призводить до певного зміщення смуг переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в довгохвильову область спектру. Пояснення цього ефекту на сьогодні відсутнє і потребує подальших досліджень.

Таким чином, для низки гетеровалентнозаміщених представників родини шееліту можна виділити такі спільні риси у спектральних характеристиках легованих європієм(III) каркасах:

червона люмінесценція усіх досліджених матриць, ізоструктурних до шееліту, зумовлена переважаючим випромінюванням в області 610–620 нм, що відповідає електронному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$;

координаційне оточення центрів світіння є значно більш деформованим, ніж це можна очікувати для тетрагональної фази шееліту навіть у моноклінному наближенні.

Розглянемо детальніше особливості отриманих спектрів фотолюмінесценції зі структурного аспекту, а саме зміну коефіцієнта асиметрії при переході між системами. Цей коефіцієнт було розраховано за

співвідношенням $R = I({}^7\text{F}_2)/I({}^7\text{F}_1)$, де $I({}^7\text{F}_1)$ та $I({}^7\text{F}_2)$. Це інтегральні інтенсивності люмінесценції в діапазонах 580–600 нм та 600–635 нм відповідно. Одержані значення наведено в таблиці 2. На основі наведених даних можна стверджувати про складну залежність між параметрами S та R із таблиці 2 для всіх досліджених систем. Так, у ряду $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$, BiVO_4 та $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$ збільшується параметр S(TDD-8) для поліедра BiO_8 і паралельно з цим збільшується значення R. Зважаючи на те, що йони Eu^{3+} повинні займати саме позиції катіонів Бісмуту (при співставленні числових значень йонного радіусу та однакового заряду) така кореляція між S(TDD-8) та R є зрозумілою. Однак при переході від $\text{Bi}_{0,98}\text{V}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{O}_4$ до $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$ бачимо зменшення параметра S(TDD-8) для CaO_8 при збільшенні R. Ще складнішою ситуація є для CaMoO_4 та $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$, коли за близьких значень S відбувається різке зростання R. Можна припустити, що гетеровалентне заміщення Ca^{2+} на Eu^{3+} провокує утворення вакансій в найближчих позиціях катіонів. Оскільки концентрація домішки Eu^{3+} всього 0,1 мол. %, то й кількість вакансій є невеликою.

Якщо аналізувати зміни в поліедрах Mo/VO_4 , то тут ситуація дещо протилежна випадку поліедрів $(\text{Bi}/\text{Ca})\text{O}_8$. Так, для систем із бісмутом, за винятком $\text{Ca}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{Mo}_{0,1}\text{V}_{0,9}\text{O}_4$, зменшення S(T-4) супроводжується збільшенням R. Для CaMoO_4 та $\text{Ca}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{MoO}_4$ зростання S(T-4) призводить до збільшення R.

ВИСНОВОК. Таким чином, легування бісмутом або рідкісноземельними катіонами та ванадієм(V) є одним із ключових способів зміни не тільки локальної структури каркасу шееліту, а й фактором впли-

ву на люмінесцентні властивості оксидних люмінофорів. При цьому особливого значення набувають локальні зміни не тільки в першій координаційній сфері люмінесцентного йона, але й у другій, яка включає змішані тетраедричні аніони $(\text{Mo/V})\text{O}_4$. Ця закономірність може бути основою контролюваного впливу на співвідношення інтенсивності ліній люмінесценції (координат кольору) та на підвищення ефективності свічення оксидних кристалофосфорів.



Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (грант 24БФ051-03).

CRYSTAL CHEMICAL DESIGN OF ACTIVATED EUROPIUM(III) PHOSPHORS WITH SCHEELITE STRUCTURE.

**K.V. Terebilenko¹, M.S. Slobodyanik¹,
V.P. Chornii^{1,2}, V.V. Boyko², S.G. Nedilko¹**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine;

²National University of Life and Environmental
Sciences of Ukraine,

15 Heroiv Oborony Str., 03041 Kyiv, Ukraine

*e-mail: kterebylenko@gmail.com

For the first time, the relationship between the features of the crystal structure and the luminescent properties of a series of molybdates, vanadates, and mixed vanadate-molybdates with a scheelite structure has been systematically analyzed. Using the solid-state reaction method, CaMoO_4 , $\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$, and BiVO_4 , as well as solid solutions $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Ca}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_4$, $\text{Bi}_{0.98}\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_4$ doped with 0.1 mol% Eu^{3+} , have been synthesized. The

degree of distortion of the coordination environment of molybdate, vanadate, and mixed vanadate-molybdate tetrahedra in the investigated structures was calculated based on X-ray diffraction data using the Shape 2.0 software via the continuous shape measure method. Analysis of luminescence spectra reveals that the transition from molybdates to vanadates leads to a noticeable red shift of the $5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition bands in to the longer-wave length region of the spectrum. For a series of substituted members of the scheelite family, the following common features in the spectral characteristics of europium(III)-doped frameworks can be identified: 1) the red luminescence of all studied scheelite-structured matrices is characterized by predominant emission in the 610–620 nm region, corresponding to the electronic $5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition; 2) the coordination environment of the luminescent centers is significantly more distorted than expected for the tetragonal phase of scheelite, even under monoclinic distortion. It was demonstrated that aliovalent substitution within the anionic and cationic sublattices is one of the key approaches to modifying not only the local structure of the scheelite framework but also a factor in influencing the luminescent properties of oxide phosphors. Particular importance is attributed to local changes not only in the first coordination sphere of the luminescent ion but also in the second sphere, which includes mixed tetrahedral anions $(\text{Mo/V})\text{O}_4$. This regularity can serve as the basis for the controlled tuning of luminescence line intensity ratios (color coordinates) and for enhancing the emission efficiency of oxide crystal phosphors.

Keywords: scheelite, europium, molybdate, luminescence, solid-state reaction.

ЛІТЕРАТУРА

1. Paikarar R., Badapanda T., Mohapatra H., Richhariya T., & Tripathy S. N. Investigations of structural, photoluminescence, colorimetric, lifetime, and luminous efficiency of Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped Calcium Tungstate for WLEDs. *Mater. Today Commun.* 2024. **40**. P. 109296. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.109296
2. Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting ($\text{Li-CaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{Li-CaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41). P. 15043–15056. DOI:10.1039/D3DT02716C
3. Ayachi F., Saidi K., & Dammak M. Exploring luminescence quenching mechanisms and temperature sensing capabilities of $\text{LiSrYW}_3\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$ phosphors. *Mater. Adv.* 2024. **5**(15). P. 6162–6169. DOI:10.1039/D4MA00276H
4. Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and upconversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics*. 2022. **598**(1). P. 96–108. DOI:10.1080/00150193.2022.2102826
5. Shi W., Chen J., Kong J., Ma Z., Gao J., Guo J., Yu R. A novel highly thermal-stable red-emitting $\text{CaGdSbWO}_8:\text{Eu}^{3+}$ phosphor with scheelite structure for high CRI w-LEDs, security ink, and latent finger print. *J. Alloys Compd.* 2022. **914**. P. 165134. DOI:10.1016/j.jallcom.2022.165134
6. Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X., ... & Wang L. Bi^{3+} -induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. **221**. P. 117019. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.117019
7. Singh K., Pradhan P., Priya S., Mund S. & Vaidyanathan S. Recent progress in Trivalent Europium (Eu^{3+}) based Inorganic phosphors for solid-state lighting—An Overview. *Dalton Trans.* 2023. **52**. P. 13027–13057. DOI:10.1039/D3DT00303E
8. Wang D., Guan X., & Li G. A novel scheelite-type $\text{LiCaGd}(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphors with prominent thermal stability and high quantum efficiency. *Int. J. Appl. Ceram.* 2023. **20**(5). P. 3171–3182. DOI: 10.1111/ijac.14452
9. Теребіленко К., Неділько С., Петренко О., Слободяник М., Чорний В. Синтез та люмінесцентні властивості твердих розчинів $\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$. *Український хімічний журнал*. 2020. **86**(11). С. 3–12. [in Ukrainian] DOI:10.33609/2708-129X.86.11.2020.3-12
10. Li S., Bychkov K. L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Klyui N.I. Scheelite-related $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ca}, \text{Sr}$) solid solution-based photo anodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Dalton Trans.* 2020. **49**(7): P. 2345–2355. DOI:10.1039/C9DT04417E
11. Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Pavliuk M.V., Thapper A., Strelchuk V.V. Structural transformation of $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ solid solutions for light-driven water oxidation. *Dalton Trans.* 2016. **45**(9). P. 3895–3904. DOI:10.1039/C5DT04829J
12. Lluell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P. & Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Universitat de Barcelona, Barcelona. Spain. 2013. P. 2103
13. Alvarez S. Continuous Shape Measures Study of the Coordination Spheres of Actinide Complexes—Part 1: Low Coordination Numbers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **35**. P. 3632–3647. DOI:10.1002/ejic.202100500
14. Mahlik S., Behrendt M., Grinberg M., Caval-

- li E., & Bettinelli M. High pressure luminescence spectra of CaMoO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$). *J. Condens. Matter Phys.* 2013. **25**(10). P. 105502. DOI:10.1088/0953-8984/25/10/105502
15. Jørgensen C. K., & Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.*, 1964. **8**(3). P. 281–290. DOI: 10.1080/00268976400100321
- ### REFERENCES
- Paikaray R., Badapanda T., Mohapatra H., Richhariya T., & Tripathy S. N. Investigations of structural, photoluminescence, colorimetric, lifetime, and luminous efficiency of Tb^{3+} and Sm^{3+} co-doped Calcium Tungstate for WLEDs. *Mater. Today Commun.* 2024. **40**: 109296. DOI:10.1016/j.mtcomm.2024.109296
 - Sharma P., Madda J.P., & Vaidyanathan S. Narrow-band dazzling red-emitting ($\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3$: Eu^{3+}) phosphor with scheelite structure for hybrid white LED and $\text{LiCaLa}(\text{MoO}_4)_3$: Sm^{3+} , Eu^{3+} -based deep-red LEDs for plant growth applications. *Dalton Trans.* 2023. **52**(41): 15043–15056. DOI: 10.1039/D3DT02716C
 - Ayachi F., Saidi K., & Dammak M. Exploring luminescence quenching mechanisms and temperature sensing capabilities of $\text{LiSrYW}_3\text{O}_{12}$: Sm^{3+} phosphors. *Mater. Adv.* 2024. **5**(15): 6162–6169. DOI: 10.1039/D4MA00276H
 - Wu K., Xi Z., & Li Z. Structure, morphology and upconversion luminescence properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-doped $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ phosphors. *Ferroelectrics*. 2022. **598**(1): 96–108. DOI:10.1080/00150193.2022.2102826
 - Shi W., Chen J., Kong J., Ma Z., Gao J., Guo J., Yu R. A novel highly thermal-stable red-emitting CaGdSbWO_8 : Eu^{3+} phosphor with scheelite structure for high CRI w-LEDs, security ink, and latent finger print. *J. Alloys Compd.* 2022. **914**: 165134. doi:10.1016/j.jallcom.2022.165134
 - Wang S., Xu Y., Chen T., Jiang W., Liu J., Zhang X., ... & Wang L. Bi^{3+} -induced broad NUV-excitation band in Eu^{3+} -doped red phosphor with scheelite-related structure. *J. Lumin.* 2020. **221**: 117019. DOI:10.1016/j.jlumin.2019.117019
 - Singh K., Pradhan P., Priya S., Mund S. & Vaidyanathan S. Recent progress in Trivalent Europium (Eu^{3+}) based Inorganic phosphors for solid-state lightings—An Overview. *Dalton Trans.* 2023. **52**: 13027–13057. DOI: 10.1039/D3DT00303E
 - Wang D., Guan X., & Li G. A novel scheelite-type $\text{LiCaGd}(\text{WO}_4)_3$: Eu^{3+} red phosphors with prominent thermal stability and high quantum efficiency. *Int. J. Appl. Ceram.* 2023. **20**(5): 3171–3182. Doi: 10.1111/ijac.14452
 - Terebilenko K., Nedilko S., Petrenko O., Slobodyanik M., & Chornii V. Synthesis and luminescence properties of $\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$. *Ukrainian Chemical Journal*. 2020. **86**(11): 3–12. [in Ukrainian] DOI:10.33609/2708-129X.86.11.2020.3-12
 - Li S., Bychkov K. L., Butenko D.S., Terebilenko K.V., Zhu Y., Han W., Klyui N.I. Scheelite-related $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_x\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) solid solution-based photo anodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation. *Dalton Trans.* 2020. **49**(7): 2345–2355. DOI: 10.1039/C9DT04417E
 - Terebilenko K.V., Bychkov K.L., Baumer V.N., Slobodyanik N.S., Pavliuk M.V., Thapper A., Strelchuk V.V. Structural transformation of $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ solid solutions for light-driven water oxidation. *Dalton Trans.* 2016. **45**(9): 3895–3904. DOI:10.1039/C5DT04829J
 - Llunell M., Casanova D., Cirera J., Alemany P.

- & Alvarez S. SHAPE, version 2.1. Universitat de Barcelona, Barcelona. Spain. 2013: 2103.
13. Alvarez S. Continuous Shape Measures Study of the Coordination Spheres of Actinide Complexes—Part 1: LowCoordinationNumbers. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. **35**: 3632–3647. DOI:10.1002/ejic.202100500
14. Mahlik S., Behrendt M., Grinberg M., Cavalli E., & Bettinelli M. High pressure luminescence spectra of $\text{CaMoO}_4\text{:Ln}^{3+}$ (Ln=Pr, Tb). *J. Condens. MatterPhys.* 2013. **25**(10): 105502. DOI:10.1088/0953-8984/25/10/105502
15. Jørgensen C. K., & Judd, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Mol. Phys.*, 1964. **8**(3): 281–290. DOI: 10.1080/00268976400100321

Стаття надійшла 10.06.2024.