

Корисна модель належить до галузі матеріалознавства та оптики, а саме стосується люмінесцентних матеріалів, та може бути використана для потреб оптоелектроніки та світлодіодних покриттів і стосується складу червоного люмінофору, а саме люмінесцентного матеріалу на основі $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}/Gd^{3+}$ зі світінням в червоному спектральному діапазоні.

Найбільш близьким за технічною суттю до корисної моделі є спосіб одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III), що включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $NH_4H_2PO_4$ шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання трічі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного відпалу [1]. Запропонований люмінофор $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):0,01Gd/0,1Eu$ має координату кольору (0,6606; 0,3387), що максимально відповідає стандарту червоному кольору CIE 1931 (0,66; 0,33), Однак, наявність у складі європію у кількості 10 мол. % визначає завищену ціну на заявлений люмінофор і змушує сфери його застосування.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб одержання люмінофору з випромінюванням в червоній області спектра, що забезпечує високу ефективність збудження з діапазону довжин хвиль 350-420 нм з можливістю контролювано впливати на інтенсивність світіння, квантові виходи люмінесценції шляхом введення до складу люмінофору катіонів цезію за ізовалентною схемою заміщення в межах позиції калію.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання люмінесцентної кераміки на основі фосфат-молібдату калію-бісмуту(III) з активатором європієм(III) та сенсibilізатором гадолінієм(III) включає підготовку шихти зі стехіометричної суміші Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $NH_4H_2PO_4$, де шихта додатково містить сенсibilізатор гадоліній оксид, а синтез здійснюють шляхом їх твердофазної взаємодії під час покрокового спікання трічі по 12 год. при 600 °C з перешихтовкою після кожного відпалу, при цьому стехіометрична суміш додатково містить Cs_2CO_3 , при цьому Cs_2CO_3 заміщує K_2CO_3 у стехіометричній суміші, а мольне співвідношення Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , $NH_4H_2PO_4$ та K_2CO_3 складає 98:1:1:200:200:200 при взаємному співвідношенні $Cs_2CO_3:K_2CO_3$ як вибраному з групи А співвідношень 1:3, 1:1, 3:1, 17:3.

Внаслідок використання комбінації Gd(III)-Eu(III) досягається реалізація ізовалентного заміщення з формуванням твердих розчинів $K_{2-x}Cs_xBi(PO_4)(MoO_4):0,01Eu^{3+}/0,01Gd^{3+}$, де співвідношення $Cs_2CO_3:K_2CO_3$ як вибране з групи А 1:3, 1:1, 3:1, 17:3 визначає оптичні властивості та координату кольору люмінофору, що випромінює в червоному діапазоні, а заміна калію на цезій дозволяє знизити концентрацію дорогого компонента люмінофору - європію у 10 разів.

Ідея, що реалізована у корисній моделі, полягає у наступному. Кристалічний каркас, модифікація якого розглядається, є похідним орторомбічного люмінофору $K_2Eu(PO_4)(MoO_4)$ [2]. Високі квантові виходи люмінофорів на основі згаданого каркаса пов'язують з особливостями каркаса, а саме: європій(III) як центр світіння знаходиться в додекаедричному кисневому оточенні, при цьому EuO_8 утворюють ланцюжки, які безпосередньо контактують завдяки фосфатним тетраедрам, які формують шари $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$. Згадані шари між собою втримуються завдяки електростатичній взаємодії з катіонами калію, які знаходяться у міжшаровому просторі. В основі ідеї, яка запропонована у корисній моделі, є збільшення відстані між шарами $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$ завдяки зміні співвідношення K/Cs у складі легованих твердих розчинів на основі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. Технологічна потреба у створенні таких твердих розчинів полягає у створенні нових покриттів для модифікування характеристик білих світлодіодів, а також у підвищенні ефективності поглинання енергії сонячного світла шляхом застосування люмінесцентних конвертерів світла одного спектрального діапазону в інший для перетворення її в електричну енергію за допомогою сонячних елементів. Для вказаного застосування потрібні люмінофори червоного світіння з високою ефективністю збудження з діапазону довжин хвиль 350-420 нм та стійкістю до тривалої дії ультрафіолетового випромінювання, підвищених температур і вологості.

Згідно з корисною моделлю, у складі люмінофору калій частково заміщується на цезій, завдяки чому збільшується відстань між прошарками $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$ і збільшується відстань між сусідніми центрами люмінесценції. В корисній моделі запропоновано передбачення, що імовірність концентраційного гасіння знижується при збільшенні відстані між відповідними шарами кристалічного каркаса люмінофору.

Спосіб за корисною моделлю, порівняно з відомим, дозволяє: більш керовано впливати на оптичні властивості відповідних матеріалів та композитів на їх основі, оскільки при заміщенні в катіонній позиції калію на цезій очікується контрольована зміна відстані між шарами $[Eu(PO_4)(MoO_4)]^{2-}$, що, в свою чергу, дає можливість отримати люмінофор з більшим абсолютним квантовим виходом люмінесценції (таблиця). В спектрах люмінесценції встановлено ряд смуг, що належать до електронних переходів іону європію(III). Найвищу інтенсивність має смуга при 614 нм, що належить до електронного переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, решта смуг мають іншу інтенсивність і знаходяться в області 592,5-593,0; 648,6-649,9 та 699,0-700,5 нм. За умови співвідношення $Cs_2CO_3/K_2CO_3=1:3$ показано найбільше значення квантового виходу люмінесценції - 4 %.

Швидкість нагрівання шихти суттєво не впливає на проведення процесу і визначається технічною доцільністю. Спосіб за корисною моделлю реалізується таким чином: шихта, що містить Bi_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , MoO_3 , K_2CO_3 та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та CS_2CO_3 у розрахованих кількостях перетираються у агатовій ступці та постадійно спікається при 600°C до одержання люмінесцентної кераміки.

Приклад 1.

Суміш $0,882\text{ г K}_2\text{CO}_3$, $0,693\text{ г CS}_2\text{CO}_3$, $0,978\text{ г NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $1,942\text{ г Bi}_2\text{O}_3$, $1,225\text{ г MoO}_3$, $0,015\text{ г Eu}_2\text{O}_3$, $0,015\text{ г Gd}_2\text{O}_3$ перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600°C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Приклад 2.

Суміш $0,544\text{ г K}_2\text{CO}_3$, $1,283\text{ г CS}_2\text{CO}_3$, $0,906\text{ г NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $1,799\text{ г Bi}_2\text{O}_3$, $1,134\text{ г MoO}_3$, $0,014\text{ г Eu}_2\text{O}_3$, $0,014\text{ г Gd}_2\text{O}_3$ перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600°C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Приклад 3.

Суміш $0,294\text{ г K}_2\text{CO}_3$, $2,078\text{ г CS}_2\text{CO}_3$, $0,978\text{ г NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $1,942\text{ г Bi}_2\text{O}_3$, $1,225\text{ г MoO}_3$, $0,015\text{ г Eu}_2\text{O}_3$, $0,015\text{ г Gd}_2\text{O}_3$ перетирають в агатовій ступці до досягнення гомогенності та поміщають в фарфоровий тигель. Шихту спікають тричі по 12 год. при 600°C з перешихтовкою після кожного етапу спікання.

Спектри фотолюмінесценції одержаних люмінесцентних керамік при збудженні з ультрафіолетового та видимого діапазону довжин хвиль λ_{36} мають смуги випромінювання в діапазоні $570\text{--}720\text{ нм}$ з найвищою інтенсивністю в області 614 нм (рисунок). Найвищі значення квантового виходу досягнуто для каркаса $\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, що містить $1\text{ мол. \% Gd}$ та $1\text{ мол. \% Eu}$. У створеному червоному люмінофорі на основі $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,01\text{Eu}^{3+}/0,01\text{Gd}$, завдяки варіюванню вмісту $\text{CS}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ стає можливим вплив на міжшарові відстані $[\text{Eu}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)]^{2-}$, що призводить до отримання люмінофору з більшим відносним квантовим виходом люмінесценції при однаковому вмісті активатора та досягається оптимізація складу люмінесцентної кераміки.

Таким чином, як видно з наведених прикладів, цезій карбонат є одним з важелів впливу на властивості люмінесцентні кераміки, при цьому досягається збереженість типу кристалічної архітектури та експериментальних умов одержання керамічних матеріалів.

Таблиця

Спектральні характеристики твердих розчинів $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,01\text{Eu}/0,01\text{Gd}$, $x=0\text{--}2$

Матриця, що містить $1\text{ \% Eu}$, $1\text{ \% мол. Gd}$	$\text{CS}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ мол	АКВ, %	Положення смуг люмінесценції, нм			
			$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
$\text{K}_{1.5}\text{Cs}_{0.5}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	1:3	4	592,6	614,3	649,9	700,4
$\text{KCsBi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	1:1	3	592,6	614	649,2	700,3
$\text{K}_{0.5}\text{Cs}_{1.5}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	3:1	1	592,5	614	648,9	699
$\text{K}_{0.3}\text{Cs}_{1.7}\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$	17:3	1	592,7	614,3	648,6	699,1

АКВ - абсолютний квантовий вихід люмінесценції, визначений у інтеграційній сфері.

Джерела інформації:

[1] Патент України на корисну модель "Спосіб одержання люмінісцентної кераміки на основі фосфат модібдату калію-бісму (III) з активатором європієм (III)". Зозуля В.О., Тереміленко К.В., Слободяник М.С., Чорний В.П., Неділько С.Г. 2024. Номер патенту 154971.

[2] Grigorjevaite, J., & Katelnikovas, A. (2016). Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity. ACS applied materials & interfaces, 8(46), 3 1772-31782.

