

УПРАВЛІННЯ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ СКЛО-КЕРАМІЧНИХ НАНОКОМПЗИТІВ

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

В. П. Чорній, кандидат фізико-математичних наук, старший викладач

Національний університет біоресурсів та природокористування України

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

Н. В. Стусь, кандидат хімічних наук, доцент

П. О. Теселько, кандидат фізико-математичних наук, провідний інженер

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

E-mail: SNedilko@univ.kiev.ua

Анотація. У композиційних матеріалах типу «суміш», які, як відомо, складаються із матриці та наповнювача, внаслідок взаємодії зазначених компонент, між матрицею та частинками наповнювача можуть утворюватися перехідні шари (міжфази). Міжфазні шари мають відмінний від матриці і наповнювача хімічний склад та нові не властиві вихідним компонентам просторову і енергетичну структури. Як наслідок, властивості перехідних шарів можуть суттєво відрізнятися від властивостей як матриці, так і наповнювача. Роль міжфазних шарів тільки посилюється, коли розміри частинок наповнювача зменшуються до нанорозмірних, а їх концентрація зростає. За таких умов, вплив міжфазних шарів на властивості композиту зростає і, може, навіть, домінувати. Наведені міркування лежать в основі запропонованого нами способу управління (інжинірингу) властивостями композиційних матеріалів. У цій роботі представлено результати дослідження проявів міжфазних шарів у люмінесцентних властивостях наноккомпозитів типу «склокераміка», що сформовані оксидним склом: $mK_2O-kP_2O_5-nB_2O_3:xPb-yEu$ (матриця) та оксидною люмінесцентною полікристалічною сполукою $KCa(VO_3)_3$, легованою іонами Eu^{3+} (наповнювач). Тут, також, обговорено можливість використання таких взаємодій для управління довжиною хвилі люмінесценції досліджених склокерамік. Морфологію, структуру та оптичні властивості виготовлених склокерамік досліджено методами електронної мікроскопії (СЕМ), рентгенівської дифрактометрії (РФА) та фотолюмінесценції (ФЛ), відповідно. СЕМ зображення стекел є типовими для склоподібних речовин, а в зображеннях склокераміки можна бачити мікро/нанорозмірні кристаліти оксиду $KCa(VO_3)_3$, вмонтовані в тіло скляної матриці. РФА - спектри стекел виявили широкі смуги розсіяння характерні для аморфних середовищ, тоді як в спектрах склокерамік, окрім згаданих смуг, спостерігаються вузькі піки, властиві кристалам наповнювача. Широкосмугові

спектри власної ФЛ, яка охоплює увесь діапазон видимого світла, спостерігалися при фотозбудженні скла. Натомість у склокераміках власне випромінювання скла послаблюється, а домінує там лінійчате випромінювання, обумовлене $f-f$ переходами в іонах Eu^{3+} . Детальний аналіз характеристик цього випромінювання показав, що в склокераміках іони Eu^{3+} можна розділити на три типи: ті, що знаходяться в кристалічних частинках, у склі та в міжфазному шарі. Спектральні характеристики ФЛ зазначених типів іонів помітно відрізняються, що надає можливість управління спектрами випромінювання досліджених склокерамік шляхом зміни внеску міжфазного шару до повного спектра люмінесценції склокераміки.

Ключові слова: оксид, склокераміка, фаза, наноккомпозит, фотолюмінесценція

Актуальність. Композиційні матеріали в багатьох випадках не можна розглядати як просту суміш їх вихідних компонентів. Останні можуть взаємодіяти синергетично з утворенням нових просторових та енергетичних структур: перехідних шарів (міжфаз) між матрицею - компонент, внесок якого до композиту є найвищим, та наповнювачем, які надають композиту нових властивостей [1]. Роль міжфазних шарів повинна посилюватися, якщо розміри частинок зменшуються до наномасштабів, а їх концентрація зростає [1, 2]. Зазначене є науковим підґрунтям вирішення актуального питання щодо управління люмінесцентними властивостями наноккомпозиційних систем, зокрема, оксидних склокерамік. Неорганічні склокераміки мають підвищену твердість, розширений температурний діапазон функціонування, тощо порівняно із вихідною скляною матрицею. Використання кристалічних наповнювачів, легованих іонами рідкісноземельних елементів (РЗЕ), дозволило розглядати склокераміку як активне лазерне середовище, покриття для ультрафіолетових і фіолетових світлодіодів (LED) з метою створення на їх основі білих світлодіодів (WLED) [3]. Покриттями з оксидної склокераміки запропоновано замінити полімерні, оскільки останні втрачають свої оптичні властивості під дією високих температур, потужних світлових потоків, вологості тощо [4].

Світлоперетворювальні склокерамічні покриття можна використовувати також для концентрації випромінювання світлодіодів у вузькому діапазоні. наприклад, для потреб оранжерейних господарств. Дійсно, існує важливе завдання зосередити випромінювання світлодіодів у діапазоні поглинання світла рослинним хлорофілом.

Як показали наші нещодавні дослідження, зсув спектра випромінювання іонів РЗЕ на 10 – 20 нм може суттєво підвищити ефективність використання джерел світла в таких системах [5].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Щодо впливу міжфазного шару на оптичні властивості оксидної склокераміки, то аналіз літературних даних показав, що досліджувалися переважно характеристики розсіювання світла на межі поділу фаз. Відомими є також декілька робіт, присвячених використанню фотолюмінесцентних методів (ФЛ) для вивчення ролі міжфазних шарів у формуванні характеристик оксидної склокераміки [2-4]. Водночас, цінність ФЛ методів зростає в разі дослідження тих нанокompatитів, де явище ФЛ визначає можливість їх застосування. Це стосується як лазерних, так і світлодіодних систем.

Мета дослідження – дослідити прояви взаємодії між фазами в оксидних склокераміках, придатних для використання в «білих» світлодіодах, і з'ясувати можливість використання таких взаємодій для управління довжиною хвилі люмінесценції досліджених склокерамік.

Матеріали і методи дослідження. Нами було виготовлено і досліджено стекла складу $m\text{K}_2\text{O}-k\text{P}_2\text{O}_5-n\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Pb}-y\text{Eu}$ (надалі позначено як G). Використовувалися аналітично чисті сполуки KH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, MoO_3 та PbO . Оксид Eu_2O_3 використовувався для введення іонів Eu^{3+} до складу скла (позначено як GC:Eu). Концентрація оксиду Eu_2O_3 у вихідних шихтах була в межах 1 – 5 мас. %. Вміст PbO становив 5 мол.%. Перемелену суміш вихідних реагентів вносили в піч при 350 °C з подальшим поступовим підвищенням температури до 700 °C. Потім суміш охолоджували, ретельно перемішували і розплавляли в платинових тиглях. Надалі розплав перемішували і витримували 2 год при $T = 1000$ °C. Отримані розплави виливали на мідний лист. Було виявлено, що температура плавлення залежить головним чином від співвідношення $m/n/k$, тоді як кількість Pb певним чином впливає на морфологію та якість скла.

Полікристалічні сполуки $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3$ і $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ були синтезовані за традиційною твердофазною методикою. Стехіометричні кількості вихідних сполук

K_2CO_3 , $CaCO_3$, H_3BO_3 та Eu_2O_3 змішували, поміщали в металевий тигель і прожарювали при $870\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 10 годин.

Зразки склокераміки (GC) на основі описаних вище стекел були отримані шляхом додавання порошку мікро/нанорозмірного оксиду $KCa(BO_3)_3:Eu$ (у кількості 1 - 3 мас. %) до розплаву скла з подальшим перемішуванням і витримкою протягом 10 хв.

Свіжі сколи зразків було використано для дослідження морфології методом сканувальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопів Tescan Mira 3 LMU та JEOL JSM-7000F.

Дослідження дифракції рентгенівських променів (XRD) на порошкових зразках було здійснено на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор, випромінювання $CuK\alpha$ з $\lambda = 1,54184\text{ \AA}$); геометрія ($\Theta/2\Theta$) Брегг-Брентано ($2\Theta = 5 - 90^\circ$).

ФЛ властивості досліджувалися із використанням спектрометра ДФС-12 (лінійна дисперсія 1 мм/нм), обладнаного фотопомножувачем ФЕУ-100. ФЛ збуджували випромінюванням потужної ксенонової лампи (ДКсЕЛ-1000), яке фільтрувалося подвійним призмовим монохроматором ДМР-4, або ж лазерів з довжиною хвилі випромінювання (λ_{36}) в спектральному діапазоні $250 - 500\text{ нм}$. Всі вимірювання виконувалися при кімнатній температурі зразків (RT).

Результати дослідження та їх обговорення. Шляхом підбору співвідношення кількості компонентів, умов формування, температури та тривалості термічної обробки можна отримати стекла високої оптичної якості (рис. 1а).

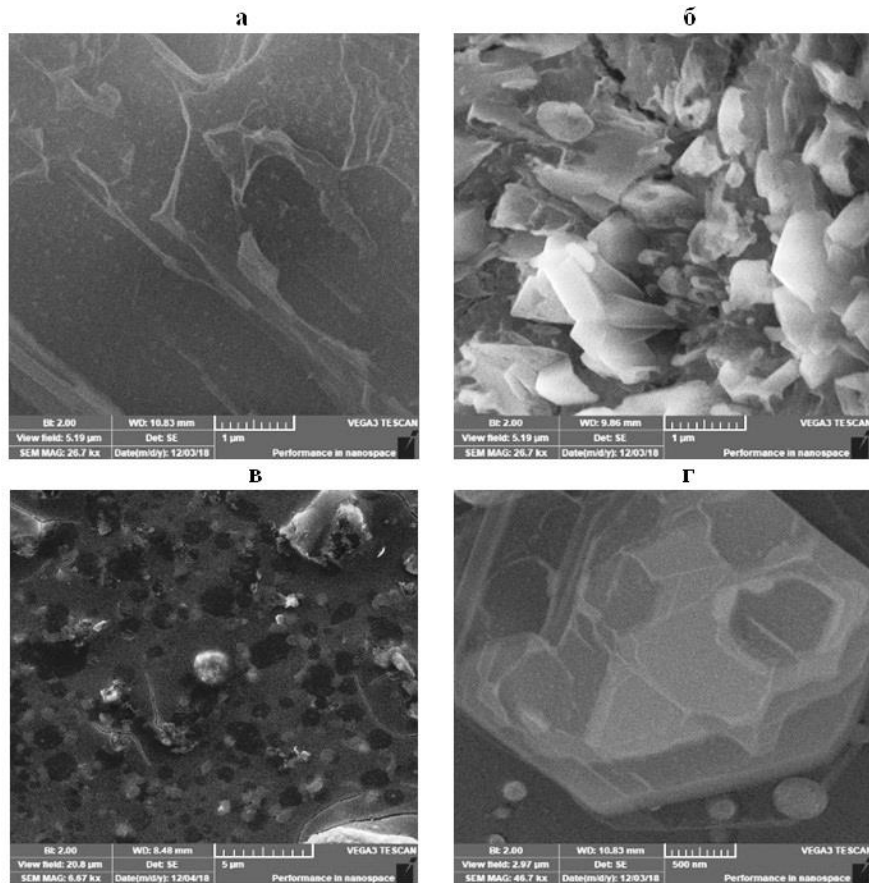


Рис. 1. СЕМ зображення:

а – поверхня скла G; *б* – частинки стартового порошку $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$; *в* – склокераміка $\text{GC}:\text{Eu}$; *г* – одна із частинок $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$, інкорпорована до товщі скла

На рис. 1, *б* наведено типовий вигляд порошків оксидів, що використовувалися для виготовлення склокераміки. Розміри зерен у порошках вихідних оксидів були в діапазоні від 100 нм до 1,5 мкм. З рис. 1, *в*, де показано зображення поверхні склокераміки, видно, що в ній частинки деформуються і, як наслідок, їх переважна більшість має більш гладку поверхню (рис. 1, *г*). Цей факт є результатом взаємодії матриці та частинок оксиду при формуванні склокераміки.

Дифрактограми (XRD) стекол та склокераміки наведені на рис. 2, де крива 1 відповідає склу $21,2\text{K}_2\text{O}-10,8\text{P}_2\text{O}_5-63\text{B}_2\text{O}_3:5\text{PbO}$. Тут видно широкі смуги з максимумами при кутах дифракції 2Θ , що рівні $20,3$, 31 і $45,7^\circ$ та широкі крила біля $18,6$ і 27° . Зазначені деталі також є на спектрі спорідненої склокераміки $\text{GC}:\text{Eu}$. Крім того, тут видно вузькі піки, розташовані біля $14,9$, $22,2$ і $45,7^\circ 2\Theta$. Одержані

результати вказують на подібність локальної будови стекел та відповідних склокерамік.

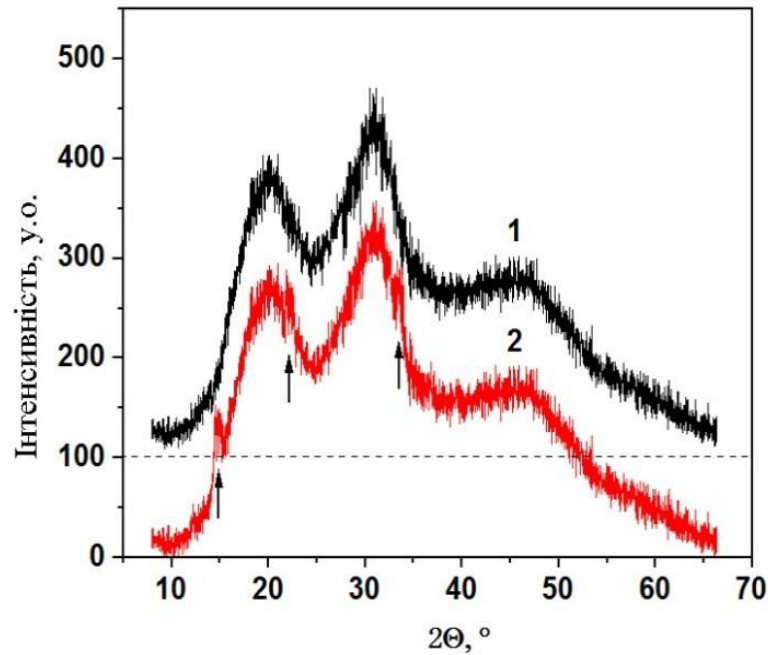


Рис. 2. Дифрактограми XRD:
скла (1) та склокераміки (2)

Водночас, слід зазначити, що вузькі піки, які спостерігаються для зразків склокераміки (позначені стрілками біля кривої 2 на рис. 2), слід пов'язувати з кристалічним наповнювачем. Низька інтенсивність та мала напівширина піків викликані низьким вмістом частинок наповнювача та їх відносно великими розмірами, відповідно.

Зразки обох типів скла демонструють широкосмугову власну ФЛ, спектри якої можуть охоплювати весь діапазон видимого світла (рис. 3). В спектрах ФЛ можна виділити три смуги, які знаходяться в спектральних діапазонах 325 - 500; 500 – 625 та 625 – 750 нм (рис. 3а). Відносна інтенсивність смуг власної ФЛ залежить від складу скла, вмісту модифікатора, температури зразка та λ_{36} . Спектральний склад цієї ФЛ також змінюється, якщо додаються кристалічні частинки (рис. 3, крива 3).

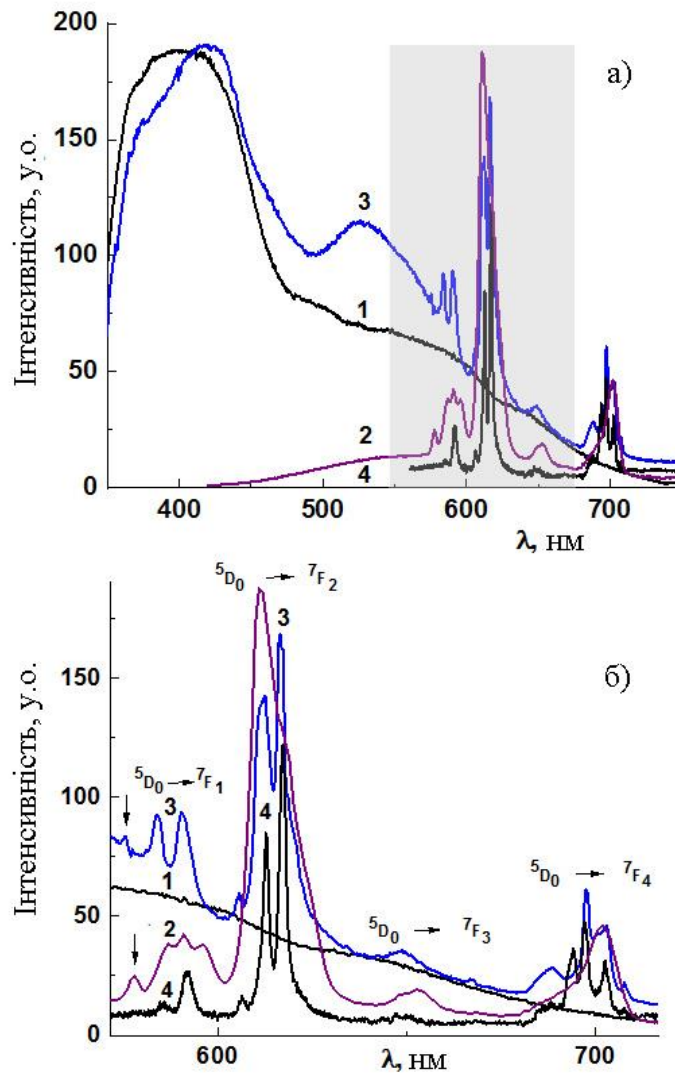


Рис. 3. а – спектри ФЛ нелегованого (1) і легovanого іонами Eu^{3+} скла G:Eu (2), склокераміки GС:Eu (3) та полікристалів $\text{KCa}(\text{VO}_3)_3:\text{Eu}$ (4); **б** – детальний вигляд спектрів в частині, що виділено на рис. 3, а

Відомо, що власна ФЛ цих типів скла пов'язана, в основному, з фосфорно-кисневими та молібденово-кисневими дірковими центрами та деякими іншими дефектами [6]. Основні склаутворюючі компоненти та іони-модифікатори визначають структуру стекол і морфологію розташування поліедрів склаутворювача (ізолювані поліедри, кільця, ланцюжки, стрічки, шари, каркаси) [7]. Таким чином, зміна співвідношення кількості лужних металів та іонів свинцю може призвести до модифікації структури скла і, як наслідок, до зміни спектрального розподілу поглинання та ФЛ зразків.

Слід зазначити, що спостережена висока чутливість характеристик власної ФЛ до значної кількості зазначених вище факторів суттєво ускладнює з'ясування ролі

міжфазних шарів. Із рис. 3 легко бачити, що присутність іонів Eu^{3+} різко зменшує інтенсивність власного випромінювання скла, що є наслідком зміни структури скла та передачі енергії збудження від скляної матриці до іонів Eu^{3+} . Наночастинки оксиду також впливають на власне випромінювання, змінивши його інтенсивність та спектр (рис. 3, крива 3).

Крім того, у спектрах ФЛ зразків скла та склокераміки з'явилася низка вузьких ліній. Безсумнівно, ці лінії спричинено випромінювальними переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J = 0, 1 - 4$) в іонах Eu^{3+} , розташованих у склі (крива 2) та в кристалічних наповнювачах (крива 3) [8]. Однак, видно, що спектр 3 не збігається ні зі спектром кристалічних частинок, ні зі спектром випромінювання іонів Eu^{3+} у склі (крива 2). Зокрема, зміщення положення максимуму групи ліній ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ для досліджених зразків досягає 8 нм.

Важливо зазначити, що спектр 3 не є простою сумою/суперпозицією спектрів 2 і 4. По-перше, можна побачити, що лінії ФЛ Eu^{3+} у склі сильно розширені порівняно зі спектрами «вільних» порошків (див. криві 2 і 4 на рис. 3): ефект оптичного неоднорідного розширення, що виникає внаслідок великої кількості різноманітних локальних положень РЗЕ - іонів у склі. По-друге, ширина ліній і форма спектра в зразках склокераміки (крива 3) є проміжними між спектрами «вільних» порошків (крива 4) та скла (крива 2). Якщо проаналізувати спектри склокераміки, то можна виявити наявність спектральних деталей притаманних ФЛ іонів Eu^{3+} , розташованих як у склі, так і в частинках «вільного» порошку, але ж повної відповідності немає.

Отже, можна зробити висновок, що зазначена різниця зумовлена ФЛ іонів Eu^{3+} , які знаходяться в іншому середовищі, ніж у склі чи кристалах, а саме з тими, що розташовані між склом і кристалом - в міжфазних областях. Відомо, що кількість ліній у спектрах переходів з різними J , залежить від симетрії місця іона РЗЕ. Якщо симетрія найнижча, кількість ліній, що належать кожному переходу в оболонках іонів Eu^{3+} , буде максимальною, тобто, - 1 (для переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$), - 3 (перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), - 5 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), - 7 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$), і - 9 (перехід ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$). Якщо порівняти ці значення з наведеними даними, то можна зробити висновок, що випадок «вільного» порошку відповідає середній симетрії іонів Eu^{3+} : знайдено два компоненти для

переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ у випадку склокераміки ВРb-GC:Eu, що збігається з випадком порошку, тоді як для скла було знайдено три компоненти. Навпаки, щодо спектрів переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ми знайшли три компоненти для скла, що відповідає випадку кристалічного зразка. У спектрі ж склокераміки є 5 ліній, що вказує на найнижчу симетрію іонів Eu^{3+} , які випромінюють у склокераміці. Отже, випадок склокерамік слід розглядати як «змішаний» між випадками кристала і скла.

Описані вище спостереження показують, що оточення іонів Eu^{3+} у склокераміках має переважно «кристалічну» природу, але це кристалічне оточення є сильно зміненим і має деякі властивості аморфного середовища. Як підсумок, можна стверджувати, що іони Eu^{3+} можуть перебувати в оточенні трьох типів: у кристалічних частинках, у склі та у міжфазному шарі.

Висновки і перспективи. Виготовлено та досліджено ряд стекол складу, що відповідає загальній формулі $mK_2O-kP_2O_5-nB_2O_3:xPB-yEu$. Зразки склокераміки виготовлені з додаванням до розплаву стекол мікро/нанорозмірних кристалів $KCa(BO_3)_3$, легованих іонами Eu^{3+} .

Часткове розчинення кристалітів у скляному середовищі веде до утворення міжфазних шарів.

Люмінесцентні Eu^{3+} іони можуть знаходитися як у кристалічних частинках, так і в скляному середовищі та у міжфазних шарах.

Шляхом зміни співвідношення об'ємів склокерамічного зразка, що припадають на зазначені вище області, та зміни розмірів кристалічних частинок, можна управляти спектральним розподілом випромінювання, скерувавши його у потрібному напрямку.

Список використаних джерел

1. Swain R. E., Reifsnider K. L., Jayaraman K., El-Zein M. Interface/interphase concepts in composite material systems. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 1990. Vol. 3. № 1. P. 13-23.
2. Marghussian V. Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. Norwich, London: William Andrew. 2015. 292 p.
3. Lopez-Iscoa P., Salminen T., Hakkarainen T., et al. Effect of partial crystallization on the structural and luminescence properties of Er^{3+} -doped phosphate glasses. *Materials*. 2017. Vol. 10. P. 473.

4. He M., Jia J., Zhao J., Qiao X., Du J., Fan X., Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: A review. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 2963.

5. Бойко В. В., Чорній В. П., Неділько С. Г., Слободяник М. С., Теребіленко К. В., Щербацький В. П. Люмінесцентні покриття на основі Pr^{3+} -вмісних складних оксидів для розробки фіто-світлодіодів. *Енергетика і автоматика*. 2022. № 3. С. 98-108.

6. Ehrt D., Ebeling P., Natura U. UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses. *J. Non-Crys. Solids*. 2000. Vol. 263-264. P. 240-250.

7. Brow R. K. The structure of simple phosphate glasses, *J. Non-Crys. Solids*. 2000. Vol. 263-264, P. 1-28.

8. Terebilenko K. V., Nedilko S. G., Chornii V. P., Prokopets V. M., Slobodyanik M. S., Boyko V. V. Structural and optical properties of langbeinite – related $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ red-emitting phosphors. *RSC Adv*. 2020. Vol. 10. P. 25763-25772.

References

1. Swain, R. E., Reifsnider, K. L., Jayaraman, K., & El-Zein, M. (1990). Interface/interphase concepts in composite material systems. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 3(1), 13-23.

2. Marghussian, V. (2015). Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications. William Andrew. 292.

3. Lopez-Iscoa, P., Salminen, T., Hakkarainen, T., Petit, L., Janner, D., Boetti, N. G., ... & Milanese, D. (2017). Effect of partial crystallization on the structural and luminescence properties of Er^{3+} -doped phosphate glasses. *Materials*, 10(5), 473.

4. He, M., Jia, J., Zhao, J., Qiao, X., Du, J., & Fan, X. (2021). Glass-ceramic phosphors for solid state lighting: a review. *Ceram. Int.*, 47(3), 2963-2980.

5. Boyko, V., Chornii, V., Nedilko, S., Slobodyanik, M., Terebilenko, K., & Scherbatskyi, V. Luminescentni pokryttia na osnovi Pr^{3+} -vmisnykh skladnykh oksydiv dlya rozrobky fito-svitlodiodiv [Luminescent coatings based on Pr^{3+} -containing complex oxides for the elaboration of phyto-leds]. *Energy and Automation*, №3, 98-108.

6. Ehrt, D., Ebeling, P., & Natura, U. (2000). UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263, 240-250.

7. Brow, R. K. (2000). The structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263, 1-28.

8. Terebilenko, K. V., Nedilko, S. G., Chornii, V. P., Prokopets, V. M., Slobodyanik, M. S., & Boyko, V. V. (2020). Structural and optical properties of langbeinite-related red-emitting $\text{K}_2\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$ phosphors. *RSC Advances*, 10(43), 25763-25772.

ENGINEERING OF THE LUMINESCENT PROPERTIES OF GLASS-CERAMIC NANOCOMPOSITES

V. Boyko, V. Chornii, S. Nedilko, N. Stus, P. Teselko

Abstract. *The "mixture"- like composite materials consist of a matrix and a filler. An interaction between these components, i.e., the matrix and filler particles, can result in formation of the transition layers (interphases). A chemical composition, spatial and energetic structures of these interphase layers differ from those peculiar for initial components. Accordingly, the properties of such transitional layers could be significantly different from those ones for a matrix or a filler. The role of interphase layers increases when particles became nanosized and with their concentration increasing. An influence of the interphase layers on the properties of composite increases at such conditions and even could be determining. The considerations described above are a basement of the proposed method of control (engineering) of the composite materials properties. This paper reports the results of the study of the interphase layers manifestations in luminescence properties of the "glass-ceramics" type of composites, those consist of $m\text{K}_2\text{O}-k\text{P}_2\text{O}_5-n\text{B}_2\text{O}_3:x\text{Pb}-y\text{Eu}$ oxide glass matrix and Eu^{3+} - doped luminescent oxide polycrystalline $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3$ compound, as a filler. A possibility of tailoring the emission wavelength of the glass-ceramics has been discussed as well. A morphology, structure and optical properties of the prepared glass-ceramics have been studied by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) spectroscopy, respectively. The SEM images are typical for vitreous materials when some micro/nanocrystallites of $\text{KCa}(\text{BO}_3)_3$ oxide incorporated into matrix can be seen in case of glass-ceramics. XRD patterns reveal wide bands those are peculiar to vitreous materials, while the patterns of glass-ceramics additionally contain the narrow bands related with crystalline filler. Wide-band spectra of own luminescence have been observed under photo-excitation of glassy samples. In contrast, weakening of this PL emission and a domination of a linear emission related with f-f transitions in Eu^{3+} ions, takes place in the case of glass-ceramics. A detailed analysis of the linear PL has been shown the presence of three types of Eu^{3+} ions in glass-ceramics: there are ions located in the oxide particles, glass and interphase layer. Spectral characteristics of the PL related with each of these types of ions are significantly different, that provide a possibility to control PL emission spectra by changing contribution of interphase layer to overall spectra of the glass ceramics studied.*

Key words: *oxide, glass-ceramics, phase, nanocomposite, photoluminescence*