

К. В. Тереміленко, М. Ю. Мірошніченко, В. Н. Баумер,  
Р. П. Линник, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник

## Синтез, будова та червона люмінесценція $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2 : \text{Pr}^{3+}$

*Кристали нового подвійного вольфрамату  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  були вирошені методом кристалізації з розчинів-розплавів системи  $\text{K}-\text{Bi}-\text{W}-\text{O}$ . Сполука належить до моноклінної сингонії, просторова група  $C2/c$  з параметрами елементарної комірки  $a = 1,08512(7)$ ,  $b = 1,05782(5)$ ,  $c = 0,76147(2)$  нм,  $\beta = 130,746(4)^\circ$ ,  $Z = 4$  і має каркасну структуру типу шееліту. Аналіз спектрів фотолюмінесценції даної матриці, легованої празеодимом (III), показує найвищу відносну інтегральну інтенсивність червоної люмінесценції для зразків з мінімальним мольним вмістом активатора 0,2% мол.*

Пошук нових оксидних матеріалів з характеристичною люмінесценцією у видимій області спектра при їх збудженні ультрафіолетом (УФ) або вакуумним ультрафіолетом (ВУФ) зумовлений необхідністю створення плазмових дисплеїв та безртутних флуоресцентних ламп. Особливу увагу в цьому контексті привертає пошук нових люмінофорів на основі фосфатів, ванадатів, молібдатів та вольфраматів, що містять тривалентні метали та празеодим (III) як центр люмінесценції [1–3].

Іон  $\text{Pr}^{3+}$  має ряд переваг як активаторного центра, що насамперед пов'язано з можливістю реалізації каскадної емісії, яка полягає в тому, що збуджений іон переходить з високоенергетичного до основного стану, випромінюючи два фотони видимого світла [3]. Необхідною умовою для такого процесу є розміщення<sup>1</sup>  $S_0$  рівня іона  $\text{Pr}^{3+}$  нижче “дна” 5d-зони. У такому випадку спектр люмінесценції стає чутливим до найближчого оточення. Для реалізації каскадної люмінесценції до матриці висувуються такі вимоги: великий іонний радіус; високе координаційне число для тривалентного металу; порівняно велика відстань між сусідніми іонами  $\text{Pr}^{3+}$ ; висока жорсткість відповідного кристалічного каркаса [4, 5].

Зазначеним вимогам відповідають оксидні сполуки на основі молібдатів і вольфраматів, що містять у структурі восьмикоординовані катіони РЗЕ. Нещодавно було показано перспективність молібдатвмісних люмінофорів  $\text{K}_x\text{Sr}_{1-2x}\text{MoO}_4:\text{Pr}^{3+}$  [6] та  $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$  [7] з максимумом світіння фотолюмінесценції в червоному діапазоні. Однак відсутність систематичних досліджень у цій сфері ускладнюють вибір неорганічних матриць та розрахунок можливих спектральних характеристик.

Серед значної різноманітності структурних типів шеелітоподібних молібдатів і вольфраматів складу  $M^I M^{III}(\text{WO}_4)_2$  [8] виділяється група оксидних сполук, де  $M^I$  — K, Cs, а  $M^{III}$  — восьмикоординований тривалентний метал, що задовольняє вимогам для легування празеодимом з реалізацією каскадної люмінесценції. В даному повідомленні розглянуто особливості синтезу, будови та фотолюмінесценції легованого  $\text{Pr}^{3+}$  подвійного вольфрамату  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ .

**Експериментальна частина.** Синтез полікристалічного неактивованого  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  здійснювали в розчинах-розплавах системи  $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Як вихідні компоненти використовували  $\text{WO}_3$  (“ч. д. а.”),  $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”) та  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (“ч. д. а.”). Відповідні кіль-

кості реагентів нагрівали в платинових тиглях до 950 °С. Отримані гомогенні розплави охолоджували зі швидкістю 50 °С/год при 700–720 °С залежно від співвідношення компонентів та в'язкості розплаву. Кристалічні продукти отримували після промивання закристиалізованого продукту від залишків плаву в гарячій воді. Область утворення подвійного вольфрамату відповідає співвідношенням  $K/W$  від 0,8 до 1,2 при мольному вмісті в початковій шихті 10–25%  $Bi_2O_3$ . Найбільший вихід (68%) спостерігався у випадку  $K/W = 1$  та  $w(Bi_2O_3) = 20\%$ . В ІЧ-спектрі зразків виявлено широку смугу в області 780–860  $cm^{-1}$ , що відповідає валентним симетричним та асиметричним коливанням у конденсованому  $WO_6$  октаедрі.

Леговані  $Pt^{3+}$  зразки отримували за вказаною методикою при включенні до вмісту розплаву розрахованої кількості  $Pt_6O_{11}$  (“х. ч.”), що становило 0,2; 0,4 й 2%. Зразки аналізували методами ІЧ спектроскопії та порошкової рентгенографії. ІЧ-спектри синтезованих сполук записано на спектрометрі “Pelkin Elmer Spectrum BX FTIR” у діапазоні частот від 400 до 4000  $cm^{-1}$  для зразків, що були запресовані в диски з КВг.

Рентгеноструктурні дослідження монокристалічного нелегованого зразка (розміром:  $0,10 \times 0,10 \times 0,10$  мм<sup>3</sup>) проводили на автоматичному дифрактометрі “XCalibur-3” (Oxford Diffraction Ltd., Ебінгтон, Оксфордшир, Англія) з використанням  $MoK\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0,7107344 \cdot 10^{-1}$  нм, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”), методом  $\omega$ -сканування. Дані кристалографічних досліджень та уточнення структури демонструє табл. 1. Структуру визначали прямими методами за допомогою програми SHELX-97 [9]. Положення атомів оксигену і калію визначали з різницевого аналізу Фур'є. Уточнення структури здійснювали з допомогою програми SHELXL-97 [10]. Координати та ізотропні параметри атомів, які отримано для структури  $KBi(WO_4)_2$ , наведено у табл. 2.

Спектри люмінесценції записано на спектрофотометрі “Perkin Elmer LS-55” при кімнатній температурі при довжині хвилі збудження 450 нм, вхідній та вихідній щілинах 2,5 мм.

Таблиця 1. Результати структурного експерименту для  $KBi(WO_4)_2$

Формула	$KBi(WO_4)_2$
Сингонія	Моноклінна
Пр. гр.	$C2/c$
Параметри комірки, нм	$a = 1,08512(7), b = 10,5782(5), c = 7,6147(2), \beta = 13,0746(4)^\circ$
$V$ , нм	0,66220(6)
$Z$	4
$T_{min}, T_{max}$	0,0683; 0,1864
Незалежні рефлекси	1206
Рефлекси з $I > 2\sigma(I)$	1170
$R_{int}$	0,0326
$\theta_{min}, \theta_{max}$ , град	3,14; 32,5
$h; k; l$	$-16 \rightarrow 16; -15 \rightarrow 15; -11 \rightarrow 11$
$F(000)$	1256
Вагова схема	$w = 1/[\sigma^2(Fo^2) + (0,0186P)^2 + 26,2208P]$ , де $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
$R_1(all)$	0,0209
$wR_2$	0,0499
$S$	1,175
Кількість параметрів	57
Поправка на поглинання	0,00208(8)
$(\Delta\rho)_{max,min}$ ( $e \cdot nm^{-3}$ )	$3,826 \cdot 10^{-3}, -2,646 \cdot 10^{-3}$

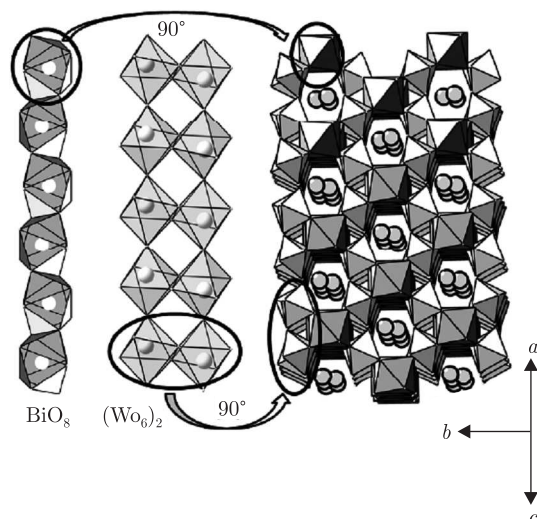


Рис. 1. Кристалічний каркас  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  (темні поліедри —  $\text{BiO}_8$ , світлі —  $\text{WO}_6$ , кульки — атоми К)

**Результати та їх обговорення.** Тривимірний каркас подвійного вольфрамату  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  побудовано шляхом зв'язування двох типів поліедрів:  $\text{BiO}_8$  й  $\text{WO}_6$ . Координаційне число бісмуту утворене шістьма атомами О у межах 0,2346(3)–0,2407(9) нм та двома віддаленими атомами оксигену до 0,2765(4) нм. У такому наближенні координаційний поліедр  $\text{BiO}_8$  може бути представлений як двошаркова тригональна призма. Координаційний поліедр вольфраму є дещо деформованою тригональною призмою з відстанями  $\text{W}-\text{O}$  у межах від 0,1774(4) до 0,2313(4) нм. Кожен поліедр  $\text{WO}_6$  утворює димер з суднім поліедром шляхом поділу спільного ребра, а з іншими двома — нескінченну стрічку за рахунок зв'язування оксигеновими вершинами (рис. 1). Найменша відстань  $\text{W}-\text{W}$  в утворених стрічках дорівнює 0,329(3) нм. Калій у структурі  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  перебуває в десятикоординаційному кисневому оточенні (п'ять пар рівних зв'язків  $\text{K}-\text{O}$  у межах відстаней 0,2863(5)–0,3148(5) нм). Сусідні атоми калію в середині каналу знаходяться на відстані 0,424(7) нм. Така геометрія формує систему гексагональних каналів, в яких знаходяться атоми калію (див. рис. 1).

Зважаючи на структурні характеристики даного вольфрамату, входження  $\text{Pr}^{3+}$  як активатора слід очікувати саме в позиції восьмикоординатного бісмуту. Відомо, що домішка  $\text{Pr}^{3+}$  може спричиняти видиму люмінесценцію в чотирьох спектральних діапазонах, які в основному лежать у межах 450–500 нм, 520–550, 610–670 та 700–750 нм, за рахунок переходів електронів із збуджених рівнів  $^1D_2$ ,  $^3P_0$ , й  $^3P_1$  на штарківські підрівні, нижчих за енергією мультиплетів  $^3F_J$  й  $^3H_J$ . Останніми роками значну увагу надають дослідженню чер-

Таблиця 2. Координати атомів та  $U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$  у структурі  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$

Атом	Позиція	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
W1	8f	0,30570(1)	0,49973(1)	0,26631(2)	0,00265(3)
Bi1	4e	1/2	0,22666(2)	1/4	0,00822(4)
K1	4e	1/2	0,20305(16)	-1/4	0,0154(3)
O1	8f	0,3122(3)	0,5693(3)	0,0605(4)	0,0072(5)
O2	8f	0,5232(3)	0,3926(3)	0,4744(4)	0,0048(5)
O3	8f	0,2276(3)	0,3429(3)	0,1355(5)	0,0101(6)
O4	8f	0,1309(3)	0,5793(3)	0,1861(5)	0,0103(6)

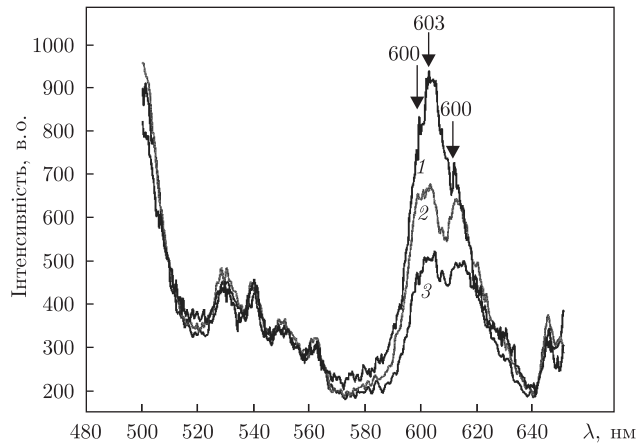


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$   $\lambda_{\text{зб}} = 450$  нм у діапазоні 550–750 нм та вмісті домішки, %: 1 – 0,2; 2 – 2; 3 – 4%

воної люмінесценції (область свічення  $\sim 600\text{--}650$  нм, випромінювальний перехід  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ ) іонів  $\text{Pr}^{3+}$  у матрицях класичних шеелітоподібних молібдатах та вольфраматах  $\text{KLa}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MO}_4)_2$  [11, 12].

Одне із завдань нашої роботи полягало в розробці ефективних червоних люмінофорів на основі подвійних вольфраматів бісмуту та з'ясування концентраційних критеріїв, що дає змогу керувати їх люмінесцентними характеристиками.

Для зразка з найменшим вмістом активатора (0,2%) у спектрі збудження люмінесценції найінтенсивніша смуга відповідає 449 нм. Тому спектри люмінесценції для всіх зразків були записані при  $\lambda_{\text{зб}} = 450$  нм у діапазоні від 550 до 750 нм. У вибраній області найінтенсивнішою є смуга в області 590–640 нм, яку можна пов'язати з переходом  ${}^3P_0\text{--}{}^3H_5$ . Максимальна інтегральна інтенсивність спостерігається у випадку мінімального вмісту активатора, причому чітко виділяються три компоненти спектра при 600, 603 й 618 нм (рис. 2). При зростанні вмісту  $\text{Pr}^{3+}$  інтегральна інтенсивність спадає, а сама смуга ускладнюється та уширюється. Складність червоної смуги та виразне зміщення її центру від 610 до 618 нм у результаті збільшення кількості домішкового празеодиму (0,2–4% за молям) у матриці  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  можна пояснити конкуренцією імовірностей переходів  ${}^1D_2\text{--}{}^3H_4$  (піку з максимумом на 610 нм) та близького до нього за енергіями переходу  ${}^3P_0\text{--}{}^3H_5$ , які по-різному збуджуються в матрицях за рахунок переносу заряду.

Для концентраційної серії встановлено, що при зростанні кількості домішкового празеодиму в матриці відбувається зниження інтегральної інтенсивності смуги при 590–640 нм при вмісті празеодиму 0,2, 2 та 4% щодо співвідношення 1,4 : 1,2 : 1.

Таким чином, нами встановлено області кристалізації подвійного вольфрамату калію — бісмуту в умовах кристалізації з високотемпературних розчинів — розплавів та схарактеризовано його кристалічний каркас. Проведено легування даної матриці  $\text{Pr}^{3+}$  та досліджено фотолюмінесценцію для різних ступенів заміщення при кімнатній температурі. Показано перспективність  $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$  з 0,2% за молям  $\text{Pr}^{3+}$  як червоного люмінофору.

1. Guzik M., Aitasalo T., Szuszkiewicz W. et al. Optical spectroscopy of yttrium double phosphates doped by cerium and praseodymium ions // J. Alloys Compd. – 2004. – **380**. – P. 368–375.
2. Dorenbos P. The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds // J. Luminescence. – 2004. – **91**. – P. 155–176.

3. Kaminski A., Jezowska-Trzebiatowska B., Legendziewicz J., Srek W. Excited states of transition elements. – Singapore: World Sci., 1989. – 669 p.
4. Brenier A. The self-doubling and summing lasers: overview and modeling // J. Lumin. – 2000. – **91**. – P. 121–132.
5. Поталов А. С., Родный П. А., Мухрин С. Б., Магунов И. П. Люминесцентные свойства празеодима в некоторых фторидах // Физика тверд. тела. – 2005. – **47**, вып. 8 – С. 1386–1388.
6. Li Q., Huang J., Chen D. A new Pr<sup>3+</sup>-activated molybdate-based phosphor for application to white LEDs with blue excitation // J. Lumin. – 2011. – **26**. – P. 349–355.
7. Большииков Ф. А., Жариков Е. В., Лис Д. А. и др. Рост, оптические и спектроскопические свойства кристаллов NaLa<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x = 0–1), активированных ионами Tm<sup>3+</sup> // Оптика и спектроскопия. – 2010. – **108**, № 5. – С. 786–795.
8. Lee K. H., Chae K.-W., Cheon C. I., Kim J. S. Photoluminescence and Structural Characteristics of A(M<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)W<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A = Li, Cs, M = Al, Sc, La) // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – **30**. – P. 243–247.
9. Sheldrick G. M. SHELXS-97. – Göttingen: Univ. of Göttingen, 1997.
10. Sheldrick G. M. SHELXL-97: Program for crystal structure refinement. – Univ. of Göttingen, 1997.
11. Macalik L., Hanuza J., Sokolnicki J., Legendziewicz J. Optical properties of Pr<sup>3+</sup> in Lanthanum Double Molybdates and Tungstates: KLa<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>(MO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Mo, W; x ≤ 1) // Spectrochim. Acta. – 1999. – **55**. – P. 251–262.
12. Boutinaud P., Pinel E., Oubaha M. et al. Making Red Emitting Phosphors with Pr<sup>3+</sup> // Opt. Mater. – 2006. – **28**. – P. 9–13.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 31.01.2013

**К. В. Теребиленко, М. Ю. Мирошніченко, В. Н. Баумер, Р. П. Линник,**  
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник**

### **Синтез, структура и красная люминесценция KBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup>**

*Кристаллы нового двойного вольфрамата KBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> получены методом кристаллизации из растворов в расплаве системы K–Bi–W–O. Соединение принадлежит к моноклинной сингонии, пр. гр. C2/c с параметрами элементарной ячейки a = 1,08512(7), b = 1,05782(5), c = 0,76147(2) нм, β = 130,746(4)°, Z = 4 и обладает каркасным строением по типу шеелита. Анализ спектров фотолюминесценции данной матрицы, легированной празеодимом (III), показывает самую большую интегральную интенсивность красной люминесценции для образцов с минимальным мольным содержанием активатора 0,2% мол.*

**K. V. Terebilenko, M. Yu. Miroshnichenko, V. N. Baumer, R. P. Lynnyk,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik**

### **Synthesis, Structure, and Red Luminescence of KBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : Pr<sup>3+</sup>**

*Crystals of a new complex tungstate KBi(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> have been grown by the high temperature crystallization method from K–Bi–W–O system. Titled compound crystallizes in the monoclinic space group C2/c with the cell parameters a = 1.08512(7), b = 1.05782(5), c = 0.76147(2) nm, β = 130.746(4)°, Z = 4 and has a three-dimensional framework structure of the scheelite-type. Analysis of photoluminescence spectra for the red region for a matrix doped with Pr (III) has shown the highest relative integral luminescence intensity for a sample with the smallest amount of the activator (0.2 mol.%).*