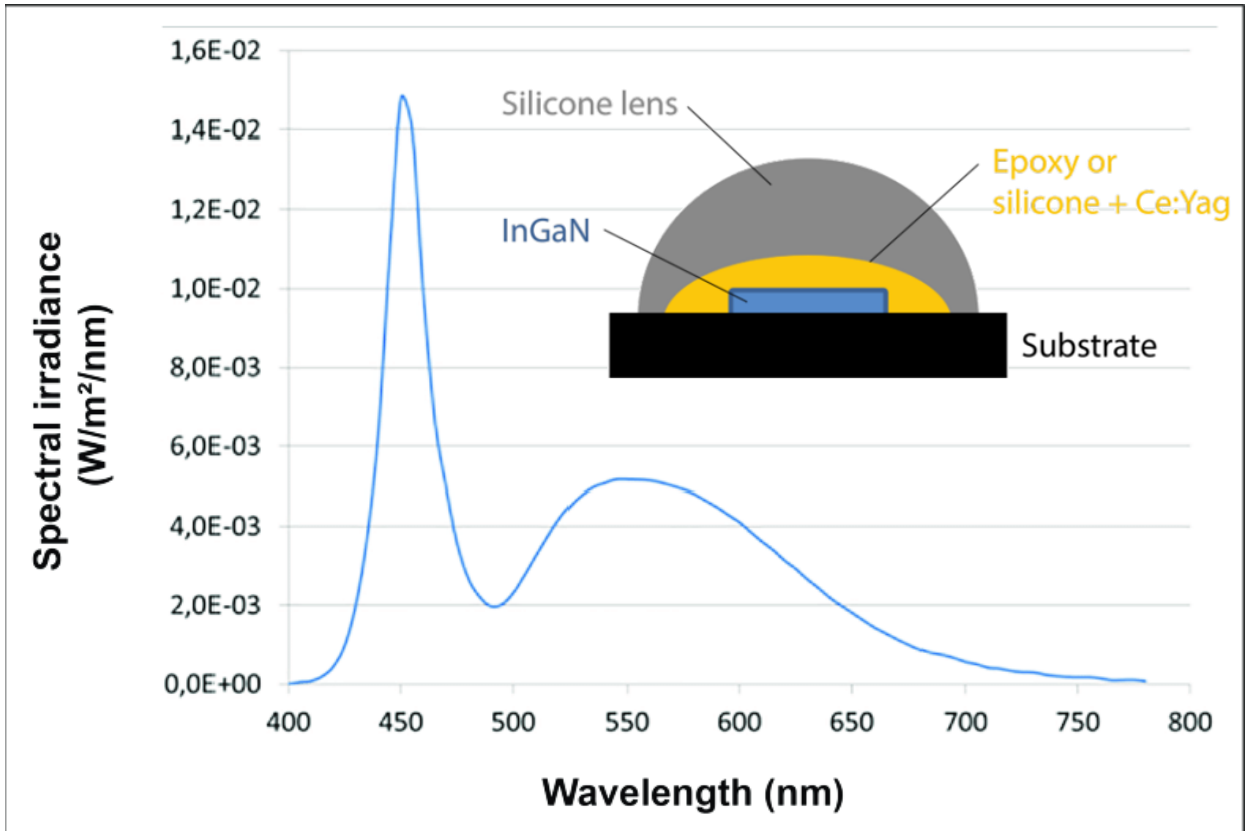
# РОЗПЛАВИ ЯК УНІВЕРСАЛЬНА ПЛАТФОРМА ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

Теребіленко К.В., Зозуля В.О., Слободяник М.С.

*Хімічний факультет Київського національного університету імені Тараса Шевченка*

Kateryna_terebilenko@knu.ua

# Люмінофори як ключовий елемент білих світлодіодів




Спектр люмінесценції білого світлодіода з люмінесцентним покриттям

Діод на основі $In_{1-x}Ga_xN$


[1] W. J. Chung and Y. H. Nam, “Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 9, no. 1, p. 016010, 2020

[2] Krigel, A., Berdugo, M., Picard, E., Levy-Boukris, R., Jaadane, I., Jonet, L., & Behar-Cohen, F. (2016). Light-induced retinal damage using different light sources, protocols and rat strains reveals LED phototoxicity. *Neuroscience*, *339*, 296-307..

# Від полімерної матриці до неорганічної платформи люмінофорів

Люмінофор диспергований у полімерній матриці

Фотодеградація під дією випромінювання

Заміна полімерної матриці на неорганічну – скло

Висока фотохімічна та термічна стабільність

**Сучасні LED-люмінофори:**

Термічне старіння матеріалу
Зниження стабільності люмінесценції з часом

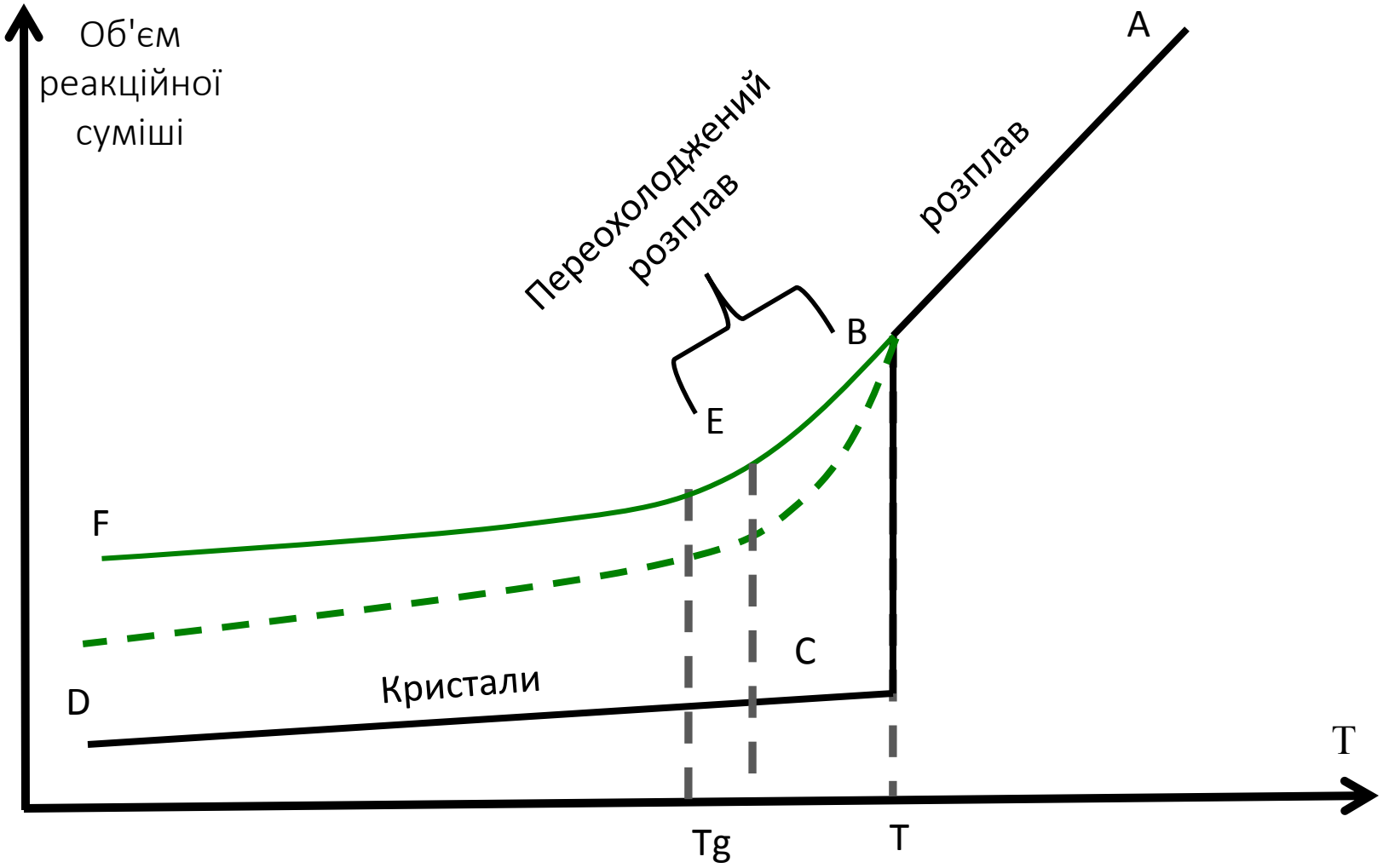
**Ідея роботи**

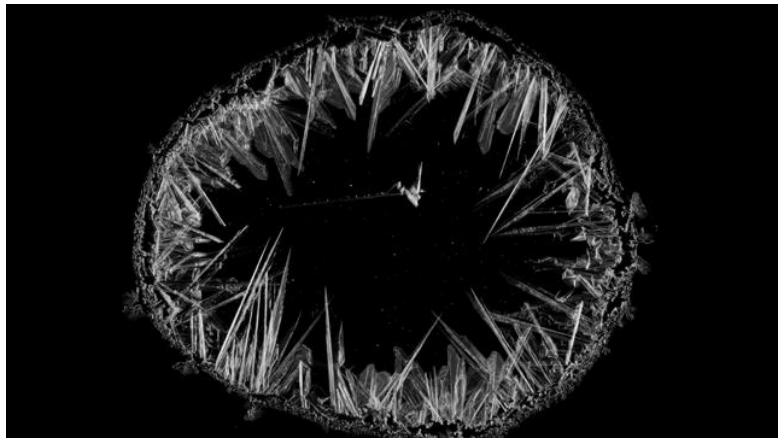
•Кристалізація люмінофора безпосередньо в склі

**Переваги**

•Підвищена довговічність світлодіодних покриттів
•Стабільні спектральні характеристики
•Потенційне здешевлення технології синтезу

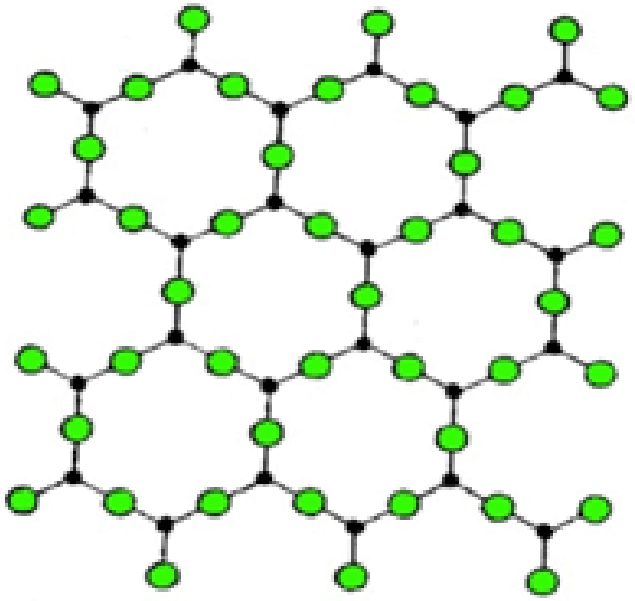
# Кристалічна досконалість чи аморфна універсальність?



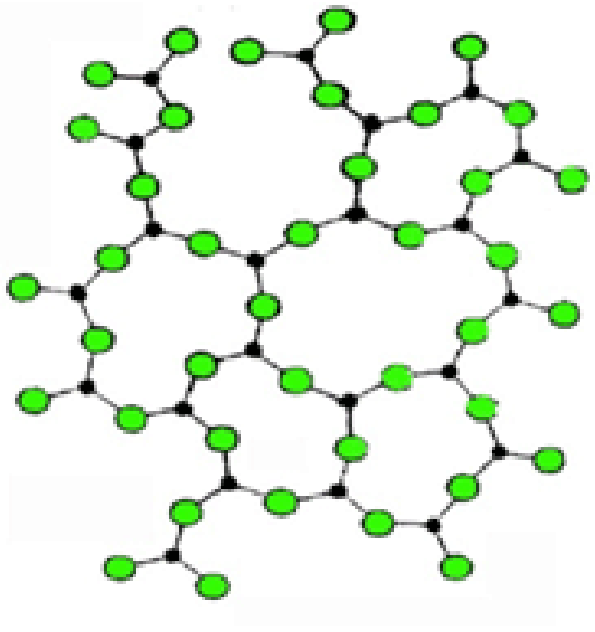



4

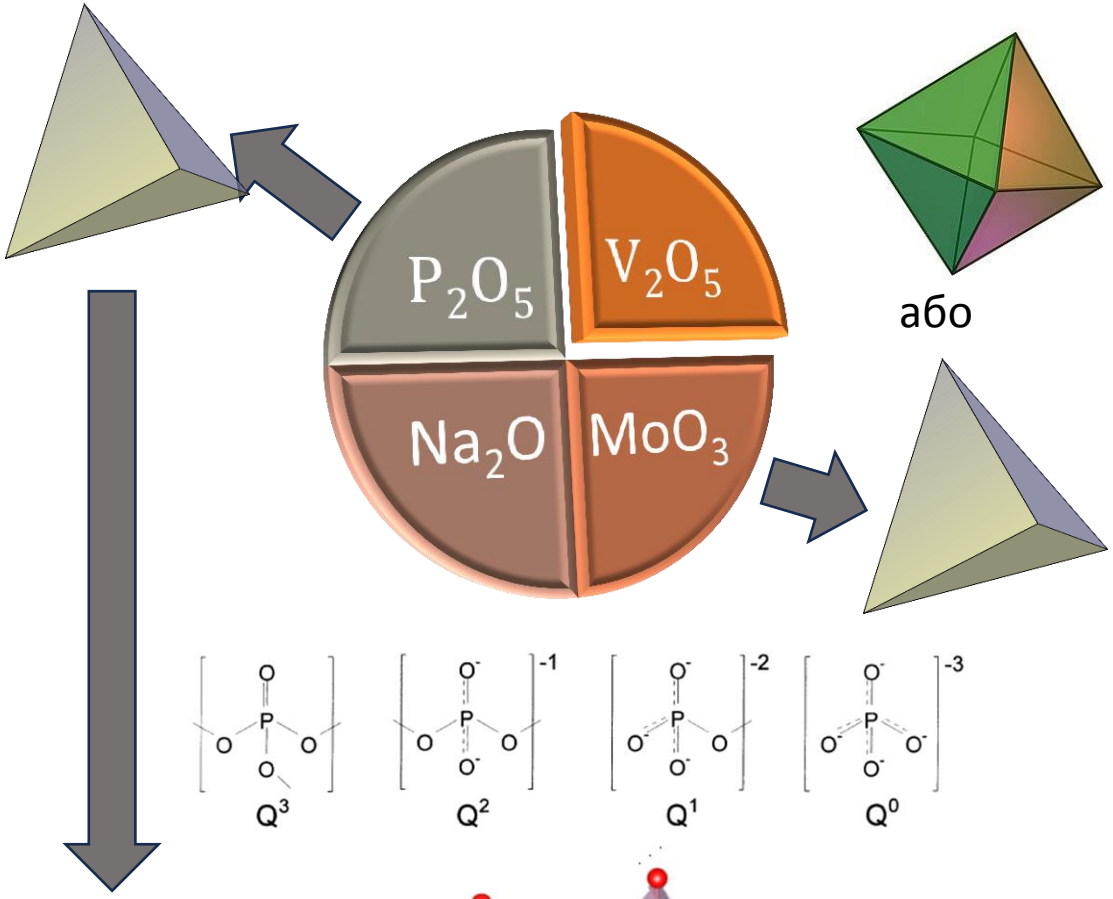
# Поза межами кристалу: потенціал аморфних матеріалів

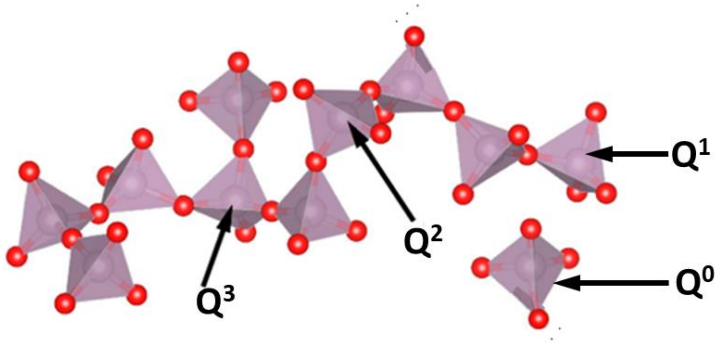


Crystalline silica



Vitreous silica

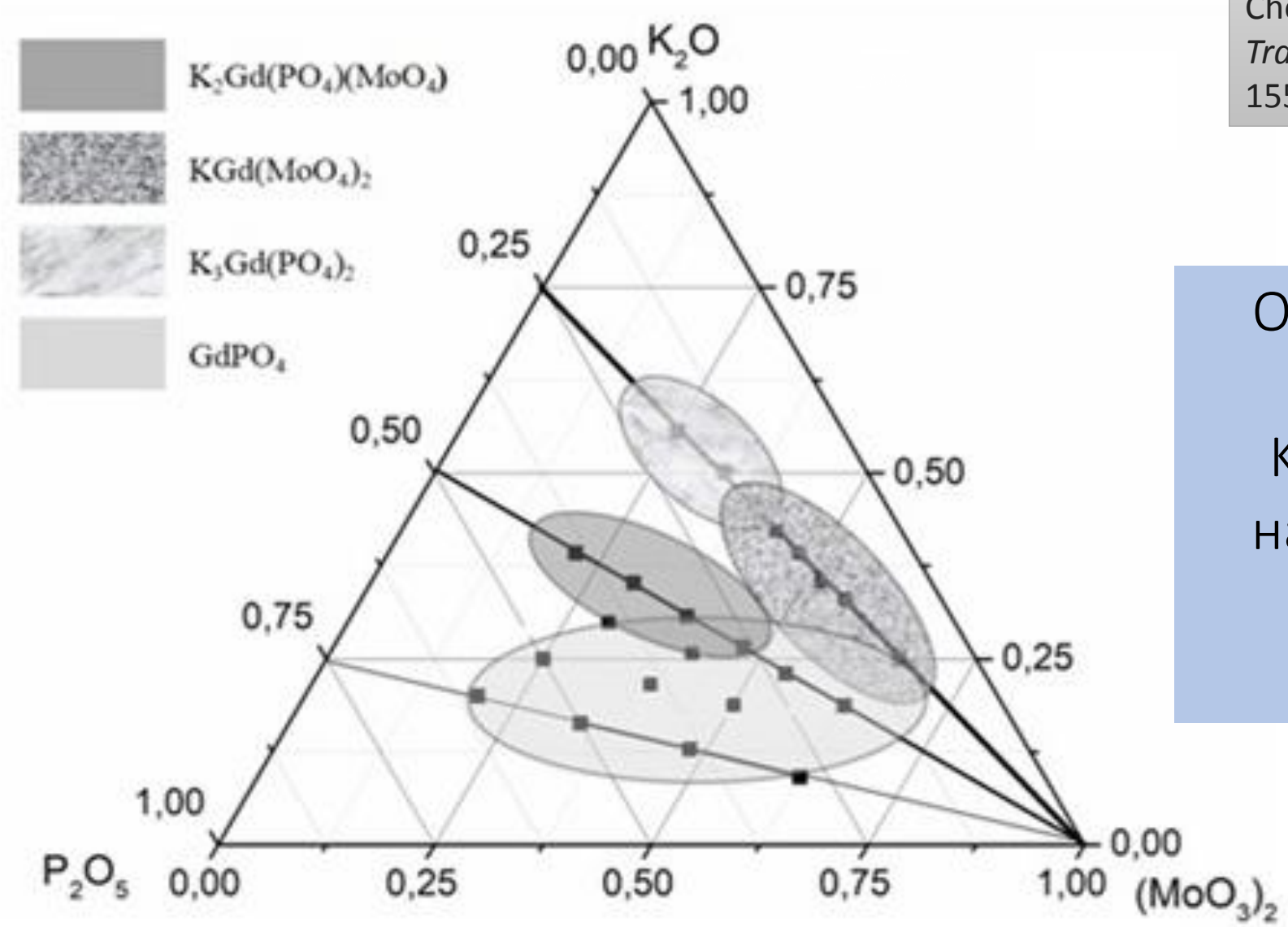



Невпорядкована архітектура забезпечує високу однорідність, чистоту та композиційну гнучкість скла, що робить його універсальною матрицею для сучасних оптичних і фотонних застосувань

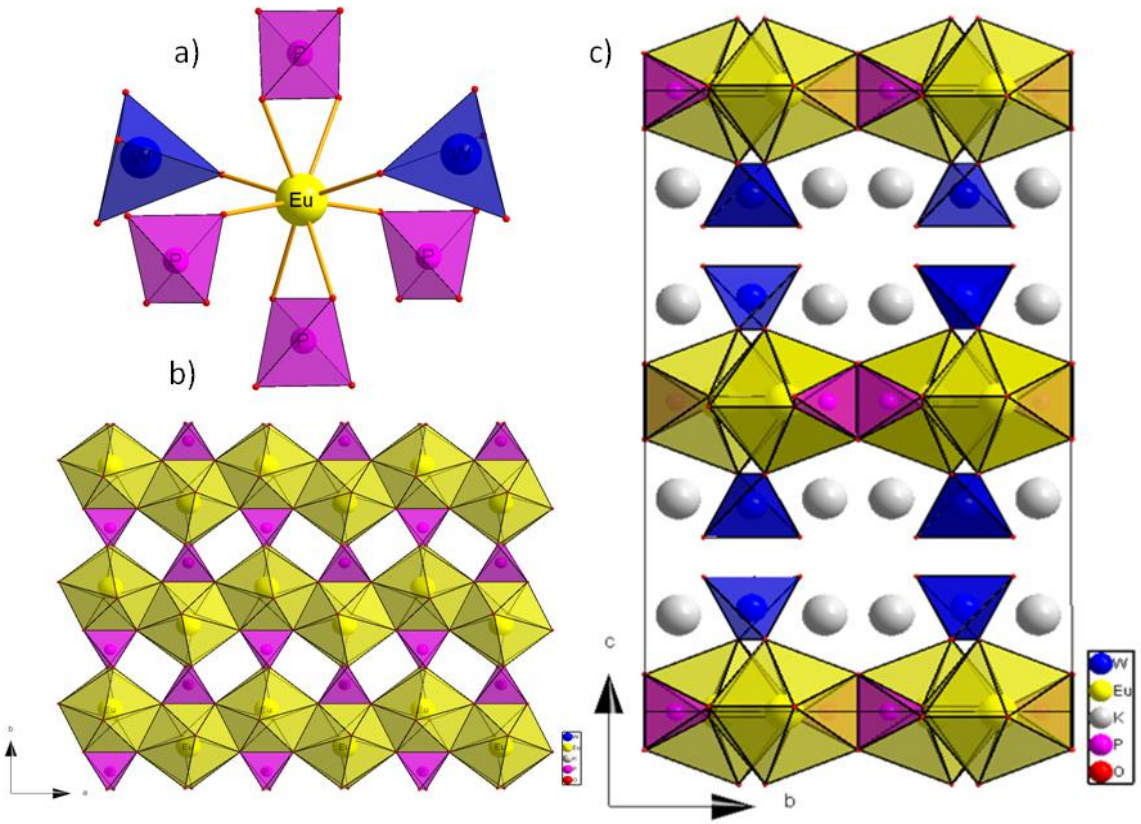
# Структурна гнучкість як основа функціональних властивостей

Chornii, V., Terebilenko, K., *Dalton Transactions*, 2024. *53*(37), 15583-15594.

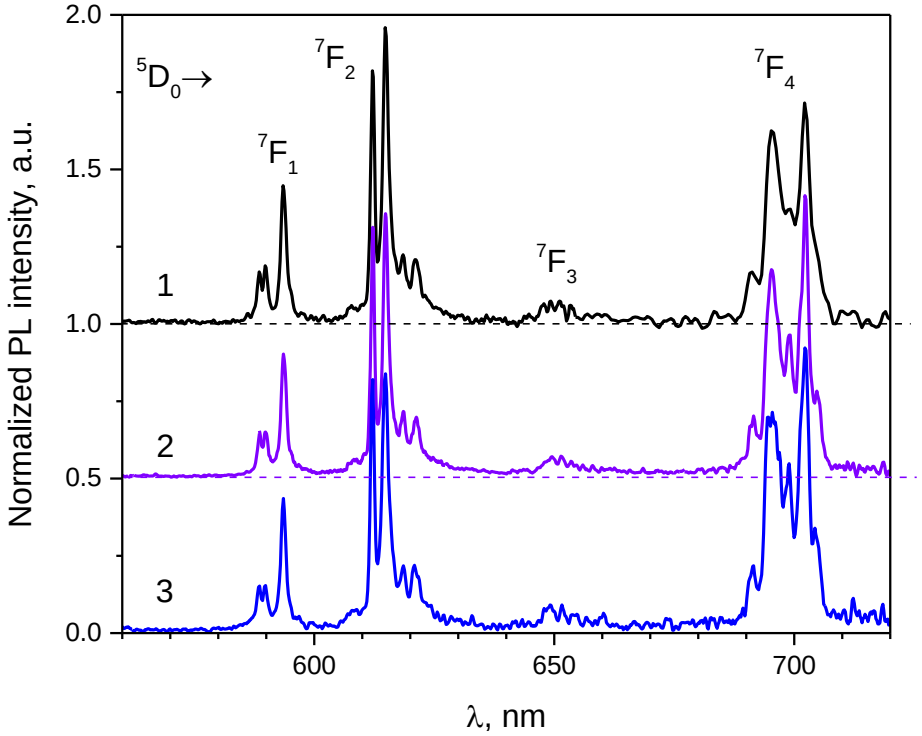



Області кристалізації сполук у системі K – Gd – Mo – P – O, нанесені на діаграму складу вихідних розплавів

# Червоний люмінофор $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$




Найближче координаційне оточення атома $M^{III}$ (a); принципи формування площин $[M^{III}PO_4]$; та заальний вигляд шаруватого каркасу $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$



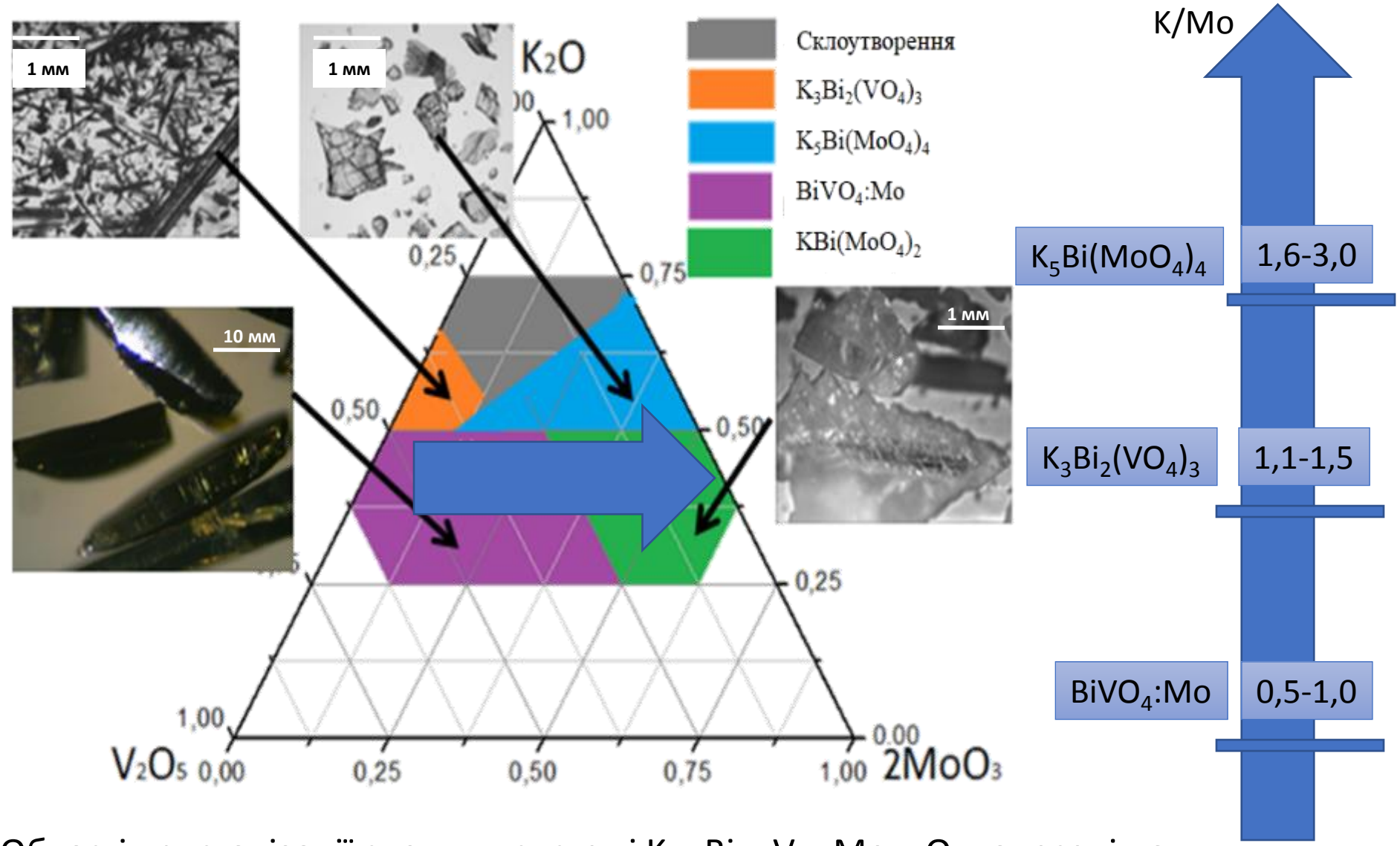

Спектри люмінесценції $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ $\lambda_{ex}$ = 380 (1), 393 (2) та 466 нм (3)

Коефіцієнт асиметрії, координати кольору та квантові виходи люмінесценції

| $\lambda_{ex}$, nm | $R = I(^7F_2)/ I(^7F_1)$ | x | y | QY, % |
|---|---|---|---|---|
| 380 | 3.05 | 0.647 | 0.349 | 67 |
| 393 | 3.26 | 0.652 | 0.347 | 99 |
| 466 | 2.96 | 0.647 | 0.353 | 84 |

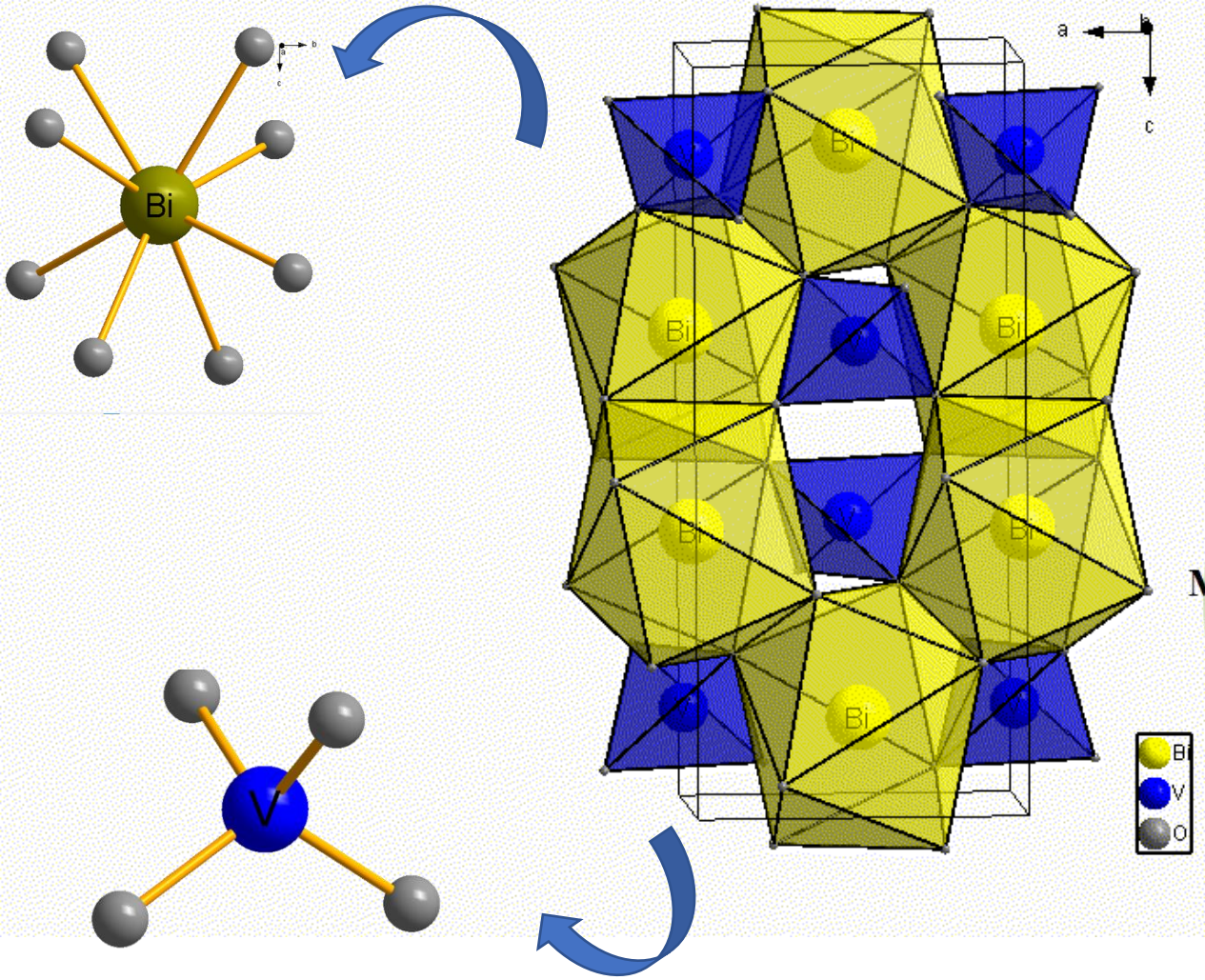
Terebilenko, K. V., Chornii, V. P., Zozulia, V. O., Il'ya, A., Shova, S. G., Nedilko, S. G., & Slobodyanik, M. S. (2022). Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$. *RSC advances*, *12*(15), 8901-8907.

# Розплав як середовище програмування структури матеріалу

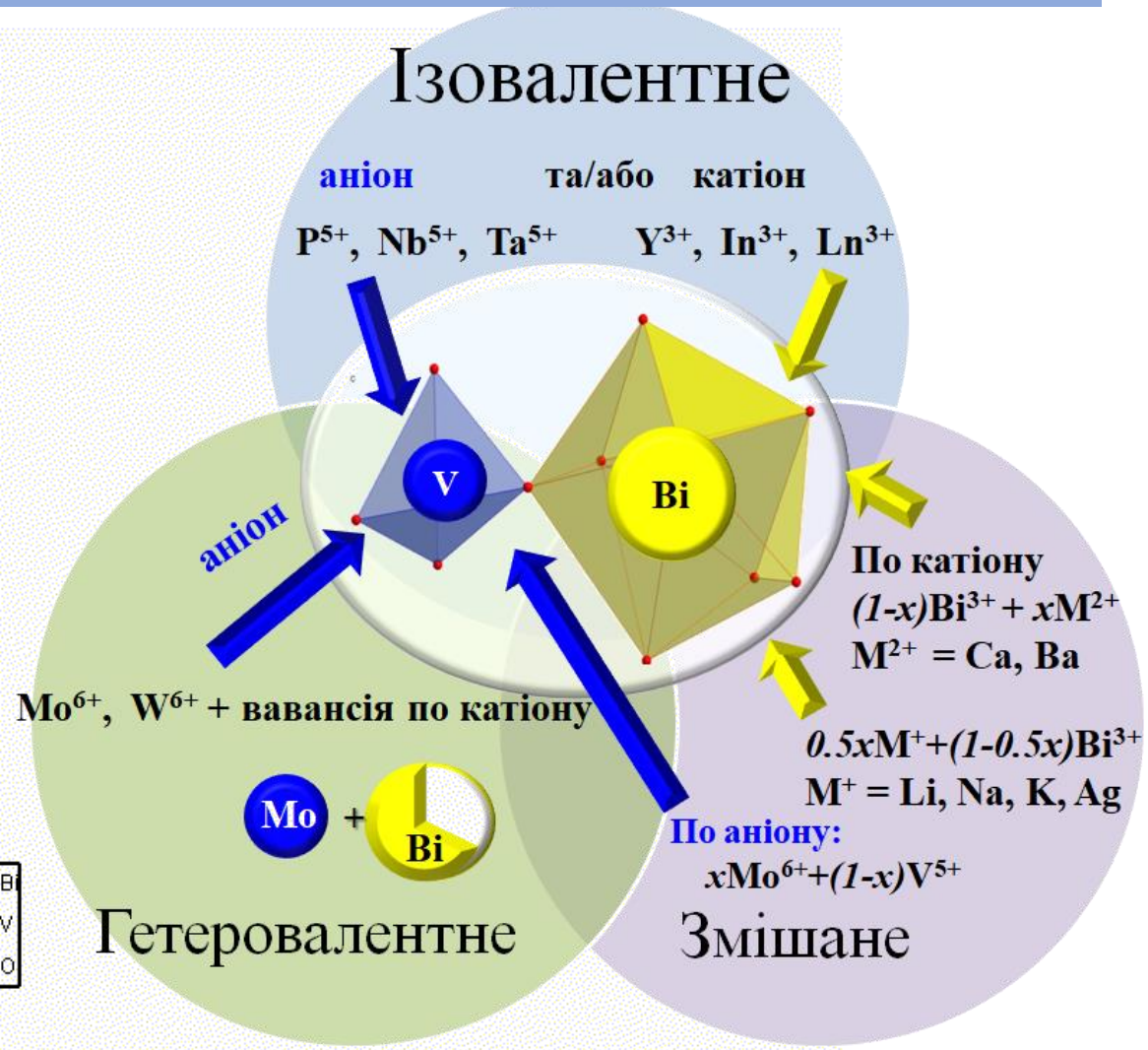



Області кристалізації сполук у системі K – Bi – V – Mo – O, нанесені на трикутник складу вихідних розплавів

# Інженерія складу: контроль кристалохімічної архітектури

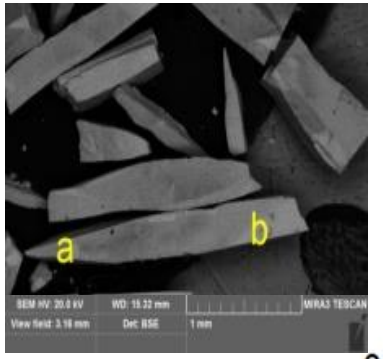


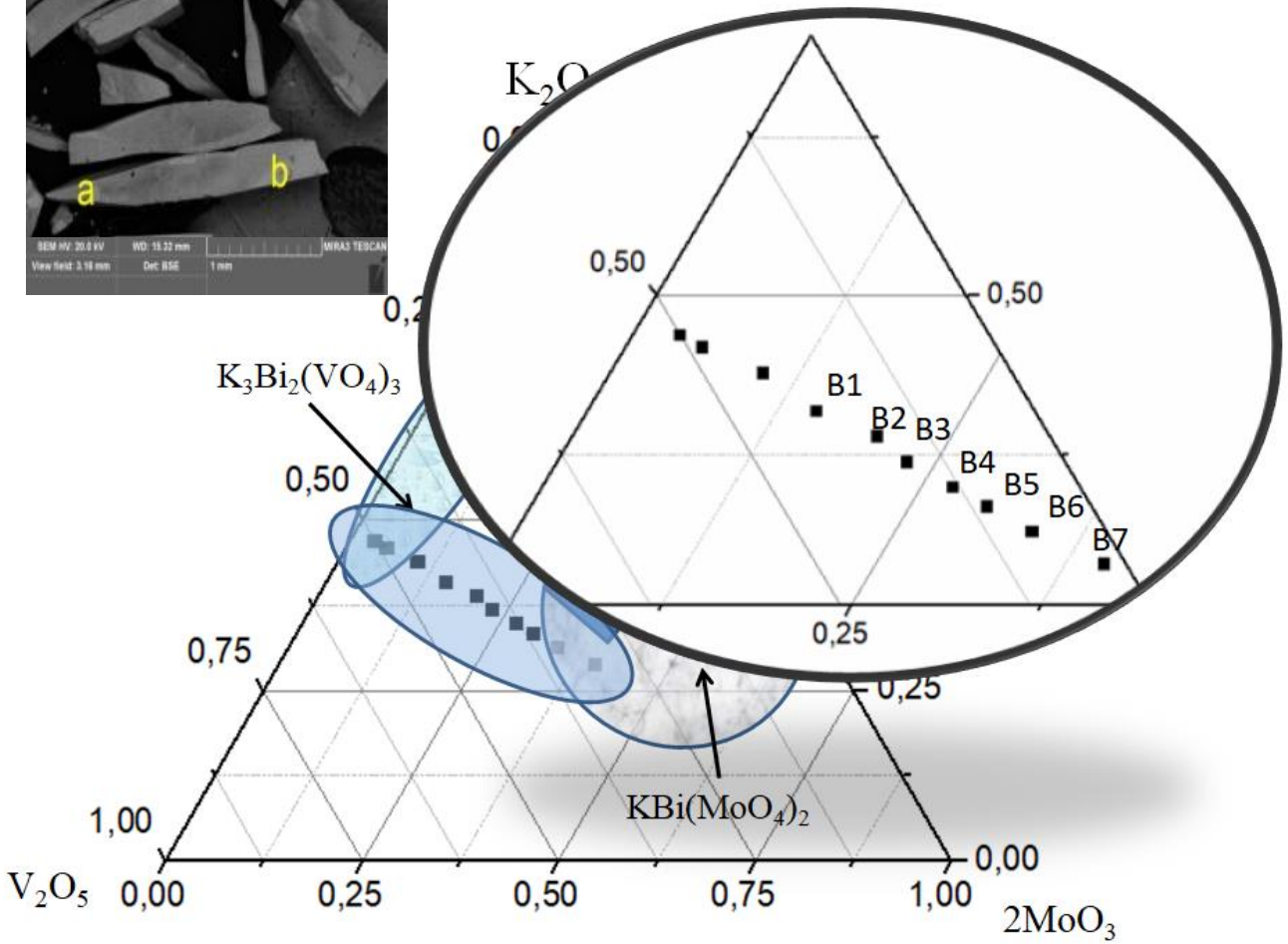

Кристалічна будова $BiVO_4$ зі структурою шеєліту



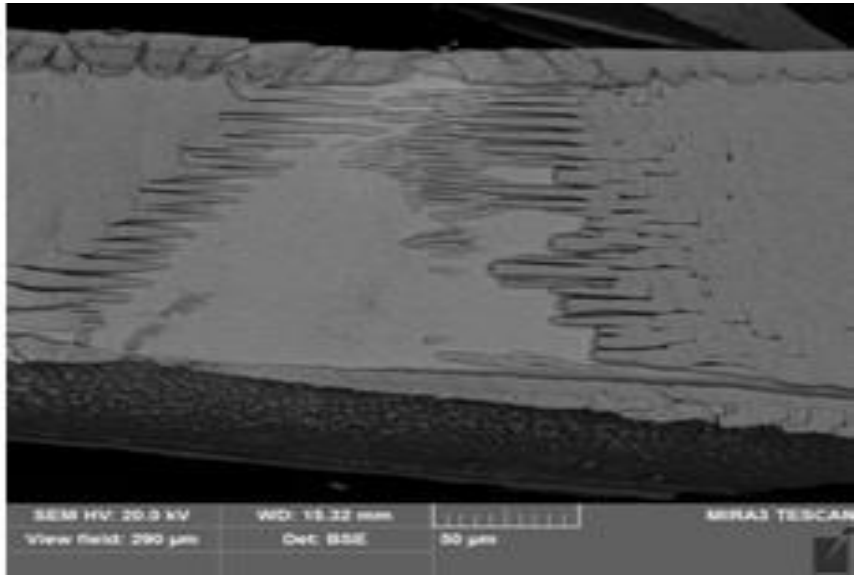

Три принципи кристалохімічного дизайну складнооксидних сполук на прикладі каркасу $BiVO_4$

# Керована кристалізація: дизайн структури через склад розплаву




Області кристалізації сполук у системі K – Bi – V – Mo – O, нанесені на трикутник складу вихідних розплавів



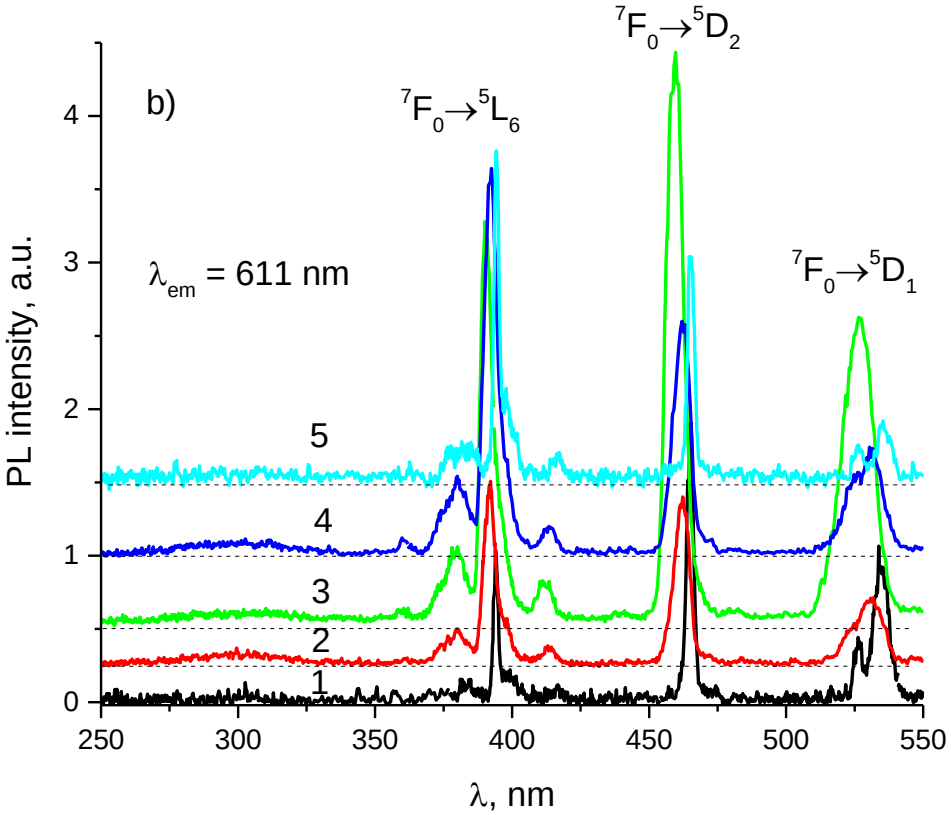
Кристали «ядро-оболонка»

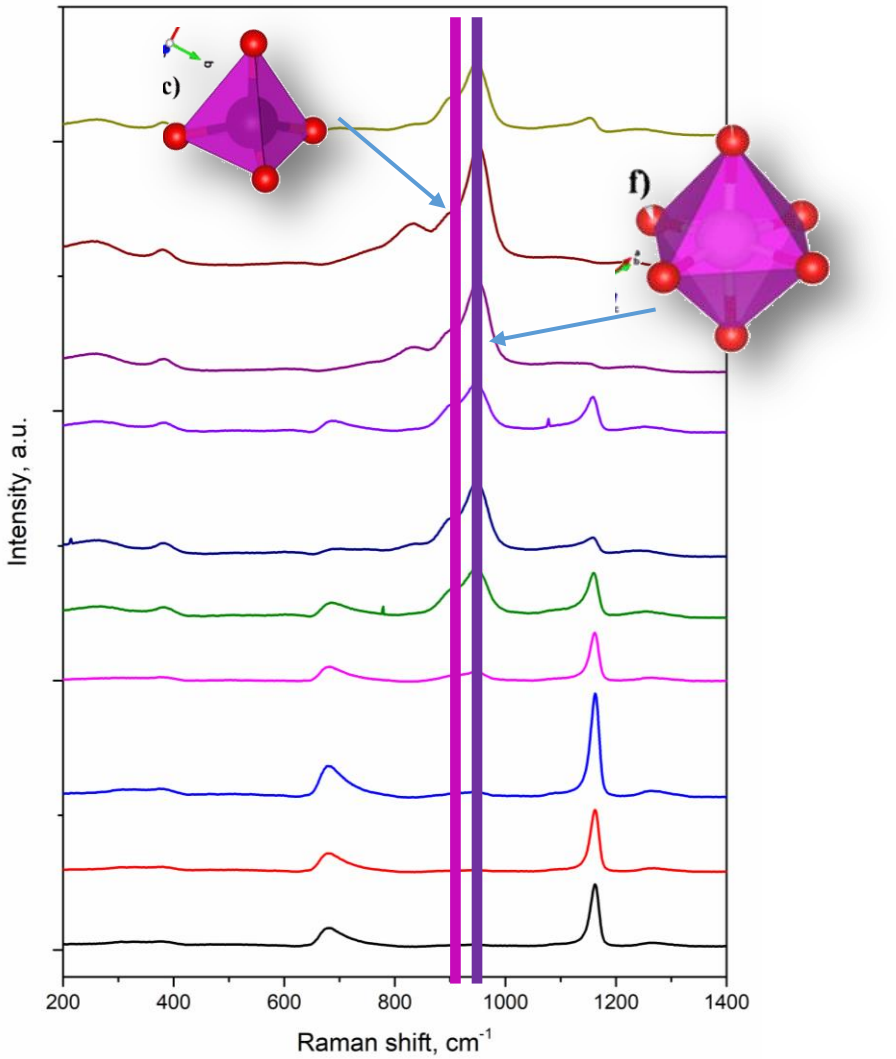
Вплив швидкості охолодження на концентрацію Молібдену (VI) в $BiVO_4$

| Швидкість охолодження, °/год | Склад кристалів |
|---|---|
| **50** | **$BiVO_4$: 2,4% Mo** |
| **60** | **$BiVO_4$: 2,9% Mo** |
| **70** | **$BiVO_4$: 5,9% Mo** |
| **100** | **$BiVO_4$: 9,4 % Mo** |

# Чому саме скло? Аморфні матриці для люмінесцентних центрів

| Скло | $P_2O_5$ | $Na_2O$ | $WO_3$ | ρ, g/cm 3 |
|---|---|---|---|---|
| W0 | 50.0 | 50.0 | 0.0 | 2.44 |
| W1 | 49.5 | 49.5 | 1.0 | 2.44 |
| W3 | 48.5 | 48.5 | 3.0 | 2.42 |
| W5 | 47.5 | 47.5 | 5.0 | 2.46 |
| W10 | 45.0 | 45.0 | 10.0 | 2.62 |
| W12 | 44.0 | 44.0 | 12.0 | 2.87 |
| W15 | 42.5 | 42.5 | 15.0 | 3.16 |
| W20 | 40.0 | 40.0 | 20.0 | 3.96 |
| W25 | 37.5 | 37.5 | 25.0 | 4.37 |
| W30 | 35.0 | 35.0 | 30.0 | 4.69 |



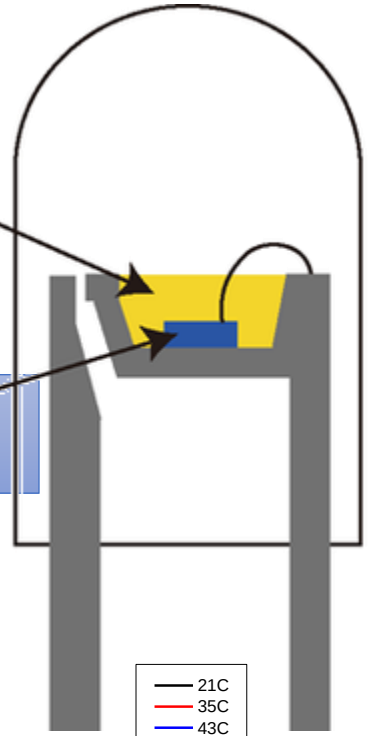

Збільшення вмісту $WO_3$ має неоднорідний вплив на чистоту кольору: при цьому сенсабілізуючу роль відіграє група $WO_4$

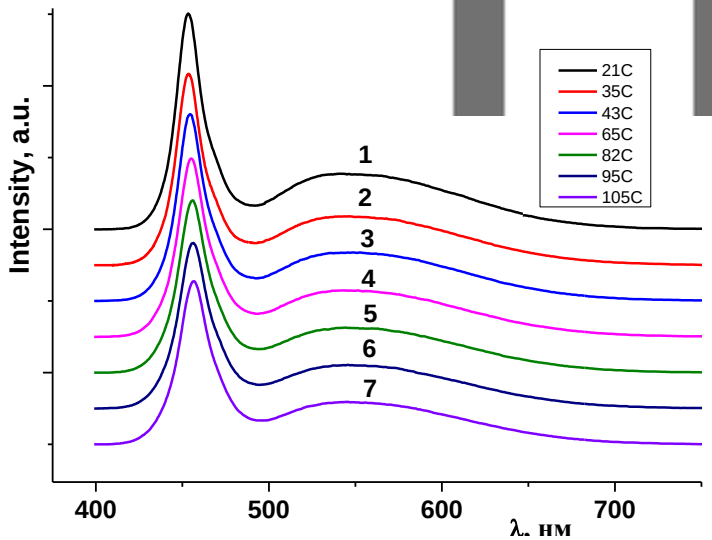
КР спектри скла $(50\text{-}0.5x)P_2O_5–xWO_3–(50\text{-}0.5x)Na_2O$, $x$ = 1–30

# Люмінофори нового покоління: матеріали для світлодіодної фотоніки

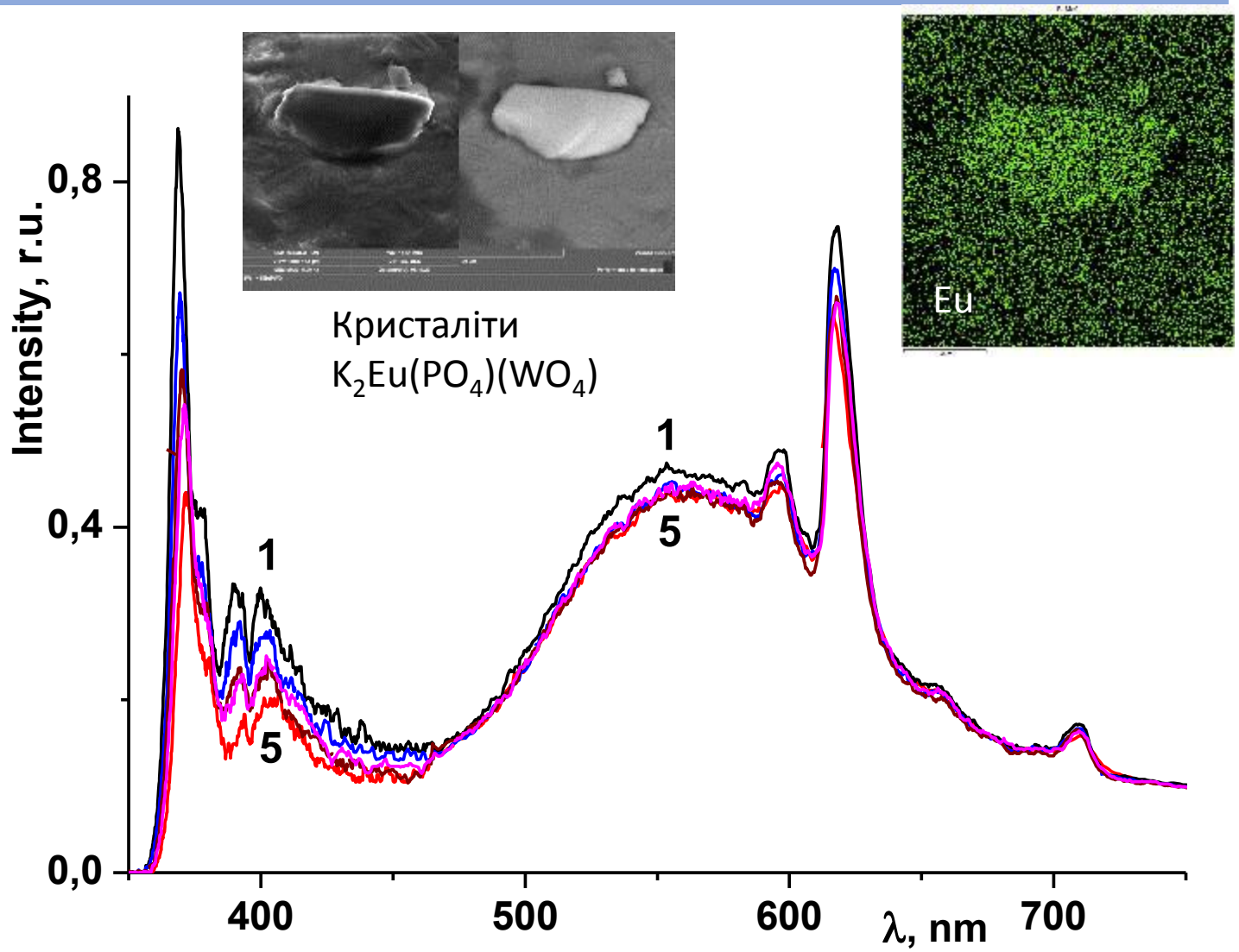
Покриття
$46{,}7K_2O$ - $15{,}9P_2O_5$ - $0{,}9V_2O_5$ - $30{,}9WO_3$–$5{,}6Eu_2O_3$

$In_{1-x}Ga_xN/Al_{1-x}Ga_xN/GaN$






Спектри світіння композиційного СД залежно від температури




Спектри емісії розробленого композиту при температурі 22 (1) і при нагріві до 96 °C (5)

# Висновки

- Розплави виступають універсальною платформою для створення люмінесцентних матеріалів, забезпечуючи високу однорідність складу та ефективне введення активаторних іонів. Для скла, модифікованого $WO_3$, встановлено зміну координаційного числа вольфраму з 6 до 4 при збільшенні вмісту оксиду вольфраму до 40 % мол та вище, що супроводжується складним механізмом його сенсибілізуючої взаємодії з іонами рідкісноземельних елементів.
- Композиційна інженерія розплаву дозволяє керувати процесами кристалізації, формуючи задану кристалохімічну архітектуру люмінесцентних фаз $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$, $KBi_{1-x}Eu_x(MoO_4)$, $EuPO_4$. Такий підхід відкриває можливості контролю як поліморфних модифікацій, так і точного регулювання концентрації домішок у катіонній та аніонній підґратках.
- Аморфні та склокерамічні матриці створюють стабільне середовище для люмінесцентних центрів, сприяючи підвищенню ефективності випромінювання та його довготривалої стабільності. Оптимізація складу люмінофора та скляної матриці забезпечує синергічну взаємодію компонентів системи.
- Концепція композиційного дизайну розплавів відкриває нові підходи до створення матеріалів фотоніки нового покоління, де досягається раціональне зменшення концентрації активаторів при одночасному зростанні стабільності та довговічності люмінесцентних покриттів.

Перспективи

- **Розробка нових аморфних і склокерамічних матриць** для високоефективних люмінофорів світлодіодних джерел світла.
- **Контроль нуклеації та росту кристалічних фаз у склі**, що дозволить створювати матеріали з програмованими оптичними властивостями.
- **Комбінування різних люмінесцентних центрів у єдиній аморфній матриці** для формування багатокомпонентних спектрів випромінювання.

**Розплав є не лише середовищем синтезу, а інструментом кристалохімічного дизайну люмінесцентних матеріалів.**