

04,09

Люминесцентные свойства твердых растворов иттрий-скандиевых фосфатов, легированных ионами европия

© В.С. Возняк-Левушкина¹, А.А. Арапова¹, Д.А. Спаский^{2,3}, И.В. Никифоров⁴, Б.И. Заднепровский⁵

¹ Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Институт физики Тартуского университета, 50411 Тарту, Эстония

⁴ Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья, Александров, Россия

E-mail: levushkina@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 25 июля 2022 г.

В окончательной редакции 25 июля 2022 г.

Принята к публикации 26 июля 2022 г.

Изучены люминесцентные свойства твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:0.5 \text{ mol.\% } Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) при возбуждении излучением ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов. Показано влияние разупорядоченности кристаллической структуры в твердых растворах на структуру спектров люминесценции Eu^{3+} . Получена нелинейная зависимость значений оптической ширины запрещенной зоны от состава твердого раствора и предложена модель, объясняющая этот эффект.

Ключевые слова: перенос энергии, люминесценция, твердые растворы, $ScPO_4:Eu^{3+}$, $YPO_4:Eu^{3+}$.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53644.449

1. Введение

Ортофосфаты, легированные лантаноидами, широко исследуются из-за их возможного применения в различных областях науки и техники. В частности, предлагается использование ортофосфатов в плазменных панелях [1], сцинтилляционных детекторах [2], светодиодах [3], солнечных панелях [4], термобарьерных покрытиях [5] и оптической термометрии [6]. Среди большого числа ортофосфатов редкоземельных элементов, люминофоры на основе YPO_4 и $ScPO_4$ привлекают особое внимание благодаря их высокой термической, химической и радиационной стабильности, а также превосходным люминесцентным свойствам [3,7]. Широкая область потенциального применения данных фосфатов обуславливает интерес к их дальнейшему изучению и улучшению люминесцентных свойств. Формирование твердых растворов на основе ортофосфатов является одним из возможных путей решения данной задачи.

Структура спектров люминесценции ионов Eu^{3+} , обусловленная внутриконтинуальными переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, чувствительна к симметрии окружения, что позволяет применять данный ион в качестве люминесцентного зонда. Ранее было показано, что разупорядоченность кристаллической структуры, возникающая в твердых растворах фосфатов из-за статистического распределения катионов замещения по узлам решетки,

приводит к уширению и сдвигу полос люминесценции Eu^{3+} [8] и позволяет получить дополнительную информацию об особенностях симметрии центров свечения. Постепенное изменение состава твердого раствора позволяет настроить его люминесцентные свойства и получить соединение с заданными характеристиками. Например, для твердых растворов $Lu_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}$, было показано, что постепенное замещение Al^{3+} ионами Ga^{3+} приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и перекрытию энергетических уровней дефектов с электронными состояниями дна зоны проводимости, что позволяет уменьшить негативное влияние мелких ловушек на процессы переноса энергии и улучшить кинетические характеристики люминесценции Se^{3+} [9,10].

Другой вызывающий интерес эффект, который можно обнаружить в твердых растворах — нелинейное увеличение интенсивности свечения для промежуточных концентраций катионов замещения [11–14]. Например, для твердого раствора $Gd_{0.5}Y_{0.5}PO_4:Tb^{3+}$ наблюдалось двукратное увеличение интенсивности свечения по сравнению с $YPO_4:Tb^{3+}$ [15]. Эффект был приписан особенностям морфологии и фазового состава исследуемого твердого раствора. Однако увеличение интенсивности происходит не всегда. Для твердых растворов $Lu_xY_{1-x}PO_4:Eu$ наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности свечения с увеличением x [8]. Полученная зависимость объяснялась более высокой подвижно-

стью низкоэнергетических электронов в зоне проводимости с ростом содержания лютеция в растворах.

Влияние состава на интенсивность люминесценции твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ было исследовано ранее в работе [16]. В твердых растворах наблюдалось увеличение интенсивности люминесценции с максимумом при $x = 0.5$, что связывалось с повышением эффективности передачи энергии от матрицы к центрам свечения и снижением безызлучательных потерь энергии. При этом в спектрах люминесценции $YPO_4:Eu^{3+}$ были обнаружены дополнительные полосы, не характерные для свечения Eu^{3+} в данной матрице, что свидетельствовало о наличии примесных фаз в исследованных образцах и было связано с низкой температурой синтеза растворов.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава твердых растворов фосфатов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) на структуру спектров люминесценции активатора. На основе анализа спектров возбуждения люминесценции показаны особенности формирования электронных состояний дна зоны проводимости и потолка валентной зоны и их влияние на изменение оптической ширины запрещенной зоны с изменением состава раствора.

2. Техника эксперимента

Образцы твердых растворов фосфатов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:0.5 \text{ mol.}\% Eu^{3+}$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ были синтезированы золь-гель методом. Синтез состоял из нескольких этапов, включающих в себя перевод водонерастворимых оксидов в раствор, приготовление реакционной смеси, содержащей ионы редкоземельных элементов и растворенную форму борной кислоты, с последующим осаждением полученного продукта. На последней стадии полученный в ходе синтеза материал кристаллизовался. Для этого образец был подвергнут высокотемпературному отжигу при следующих условиях: температура отжига 960°C , время выдержки 2 h, атмосфера — воздух. Исследование синтезированных фосфатов методом рентгеновской дифракции не показало присутствия дополнительных фаз в твердых растворах, однако, в спектрах люминесценции YPO_4 были обнаружены дополнительные полосы [16]. Это показывает, что люминесцентный метод более чувствителен к выявлению дополнительных фаз по сравнению с методом рентгенофазового анализа. Проблема наличия дополнительной фазы была решена дополнительным отжигом всей серии при температуре 1450°C в течение 20 h. Согласно [17] этой температуры достаточно для формирования всего ряда твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4$. После процедуры отжига структура спектра люминесценции $YPO_4:Eu^{3+}$ соответствовала структуре, приводимой в литературе [18].

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах были измерены

с использованием специализированных установок по люминесцентной спектроскопии твердого тела. Для спектроскопии в УФ-диапазоне в качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа мощностью 150 W, длина волны возбуждения выбиралась с помощью первичного монохроматора МДР-206. Образцы помещали в вакуумный оптический криостат Cryotrade LN-120. Люминесценция регистрировалась с использованием спектрографа Oriel MS257, оснащенного ПЗС-детектором Marconi 30-11 со спектральным разрешением 0.3 nm. Спектры люминесценции корректировались на аппаратную функцию.

Измерения в УФ-ВУФ области спектра (130–400 nm) проводились с использованием дейтериевой лампы Hamamatsu L11798 с окном из MgF_2 в качестве источника возбуждения. Монохроматизацию излучения лампы осуществляли с помощью вакуумного первичного монохроматора McPherson 234/302. Образцы помещались в вакуумный криостат ARS, позволяющий проводить измерения в диапазоне температур 5–300 K. Сигнал люминесценции регистрировали с помощью монохроматора Shamrock 303i, оснащенного счетной головкой Hamamatsu H8259. Все измерения проводилось при 300 K.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры люминесценции $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$

Спектры люминесценции серии твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ представлены на рис. 1. Наиболее интенсивные узкие полосы люминесценции в области 580–720 nm связаны с внутриконтинуальными переходами $^5D_0-^7F_{0-4}$ в 4f-оболочке ионов Eu^{3+} . Структура полос свечения зависит от симметрии окружения иона европия. Известно, что фосфаты иттрия и скандия принадлежат к структурному типу ксенотим, который изоструктурен циркону ($ZrSiO_4$), и имеют

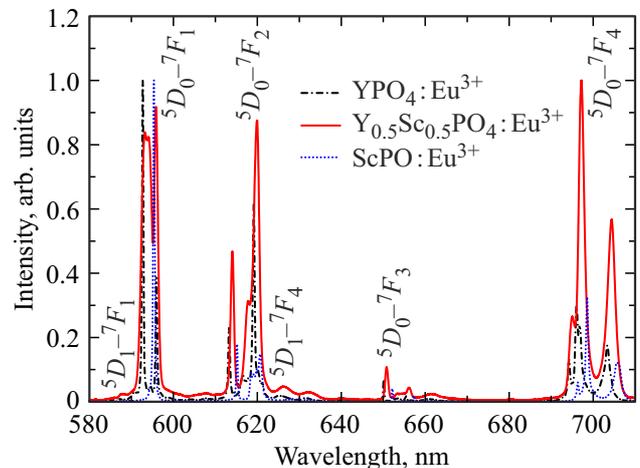


Рис. 1. Спектры люминесценции твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$, $\lambda_{ex} = 397 \text{ nm}$.

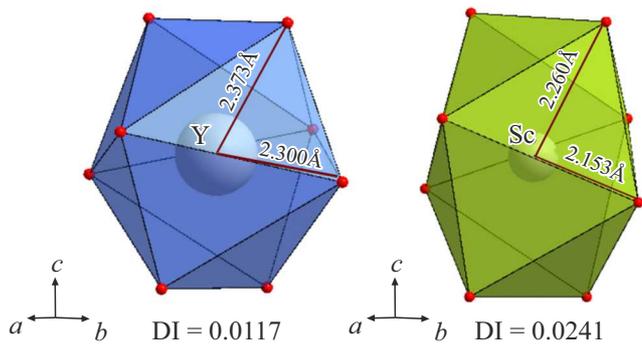


Рис. 2. Полиэдры YO_8 и ScO_8 в структурах YPO_4 и $ScPO_4$ соответственно.

тетрагональную сингонию с пространственной группой $I4_1/amd$, $Z = 4$ [19–21]. Узлы кристаллической решетки, где располагается Sc или Y характеризуются группой симметрии D_{2d} . Каждый катион окружен восемью ионами O^{2-} и имеет две различные длины связи между катионом и кислородом, образуя при этом искаженный додекаэдр (рис. 2), тогда как оксианионные группы PO_4 представляют собой искаженный тетраэдр. Ион европия замещает в кристаллической решетке катион Y^{3+} или Sc^{3+} , при этом преимущественно Eu занимает место Y, ввиду их более близких ионных радиусов, при координационном числе равном 8 — Y^{3+} (1.02 Å), Eu^{3+} (1.087 Å), Sc^{3+} (0.87 Å) [22].

Спектральная линия иона Eu^{3+} , находящегося в узле с симметрией D_{2d} , должна иметь две компоненты, соответствующие магнитно-дипольному переходу ${}^5D_0-{}^7F_1$, и 2, 3, 3 для переходов ${}^5D_0-{}^7F_2$, ${}^5D_0-{}^7F_3$, ${}^5D_0-{}^7F_4$ соответственно [23]. Идентификация пиков, полученных в настоящей работе для $YPO_4:Eu^{3+}$, была произведена на основе статьи [18], результаты представлены в таблице. Отметим, что помимо переходов с уровня 5D_0 в спектре также наблюдаются низкоинтенсивные группы полос люминесценции, соответствующие переходам с вышележащего уровня 5D_1 : ${}^5D_1-{}^7F_4$ (615–618, 620–633 nm), ${}^5D_1-{}^7F_3$ (583–588 nm) (рис. 1). В области 550–580 nm расположено еще несколько низкоинтенсивных пиков, связанных с переходом ${}^5D_1-{}^7F_2$.

Низкая интенсивность переходов с уровня 5D_1 связана с безызлучательным процессом передачи энергии между двумя ионами Eu^{3+} с участием фононов, который происходит следующим образом: ион 1, находящийся в состоянии 5D_1 релаксирует до состояния 5D_0 , а выделившаяся энергия при помощи фононов позволяет соседнему иону 2 перейти из основного состояния 7F_0 в состояние ${}^7F_{1-4}$ [24].

Зарегистрированные спектры люминесценции для $ScPO_4:Eu^{3+}$ также согласуются с литературными данными [7]. Европий замещает катионы Y^{3+} и Sc^{3+} и занимает додекаэдрические позиции с центросимметричной точечной группой D_{2d} , для которой переход ${}^5D_0-{}^7F_0$ запрещен. Соответствующая данному переходу

Положение полос люминесценции для $YPO_4:Eu^{3+}$ и их трактовка на основе работы [18]

Переход	Спектральное положение полосы люминесценции, nm
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_0(A_1)$	581.10
${}^5D_1(E)-{}^7F_3(B_2)$	583.80
${}^5D_1(A_2)-{}^7F_3(B_1)$	586.76
${}^5D_1(E)-{}^7F_3(B_1)$	587.40
${}^5D_1(E)-{}^7F_3(E^{(1)})$	588.10
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_1(E)$	592.70
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_1(A_2)$	596.00
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_2(B_2)$	613.27
${}^5D_1(E)-{}^7F_4(A_1^{(2)})$	616.53
${}^5D_1(A_2)-{}^7F_4(B)$	617.66
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_2(E)$	619.16
${}^5D_1(E)-{}^7F_4(B_2)$	620.25
${}^5D_1(A_2)-{}^7F_4(E^{(1)})$	625.30
${}^5D_1(E)-{}^7F_4(A_1^{(1)})$	631.40
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_3(B_2)$	650.10
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_3(E)$	652.03
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_3(E)$	655.45
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_4(E^{(2)})$	694.24
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_4(B_2)$	696.00
${}^5D_0(A_1)-{}^7F_4(E^{(1)})$	703.37

полоса люминесценции характеризуется крайне низкой интенсивностью в спектрах люминесценции $YPO_4:Eu^{3+}$ и $ScPO_4:Eu^{3+}$ (рис. 3, a). Разупорядоченность кристаллической структуры в твердых растворах приводит к понижению симметрии узлов кристаллической решетки, в которых находится Eu^{3+} , и частичному снятию запрета на переход ${}^5D_0-{}^7F_0$ в области 580 nm, что позволяет достоверно зарегистрировать эту полосу для твердых растворов. Наибольшая интенсивность полосы зарегистрирована для образца с $x = 0.5$, что свидетельствует о наибольших искажениях точечной симметрии узла, в котором находится Eu^{3+} . Положение полосы ${}^5D_0-{}^7F_0$ смещается в длинноволновую область с увеличением x (рис. 3, b). Известно, что положение полосы, соответствующей переходу ${}^5D_0-{}^7F_0$ зависит от длины связи $Eu-O$ в результате влияния нефлакетического эффекта [25] и смещается в сторону больших длин волн при уменьшении расстояния $Eu-O$. В $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ при замещении катиона Y^{3+} на Sc^{3+} уменьшается объем и постоянные элементарной ячейки из-за меньшего ионного радиуса Sc^{3+} . Это, помимо уменьшения расстояния между Eu и O , приводит в целом к изменению силы кристаллического поля, которое определяет положение полос люминесценции Eu^{3+} (рис. 4, a).

В твердых растворах $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ также наблюдалось уширение полос люминесценции. На рис. 4, b показана зависимость ширины полосы люминесценции на полувысоте (FWHM), соответствующей переходу ${}^5D_0-{}^7F_2$, от значения x в твердом растворе. Значение FWHM определяется множеством различных локальных

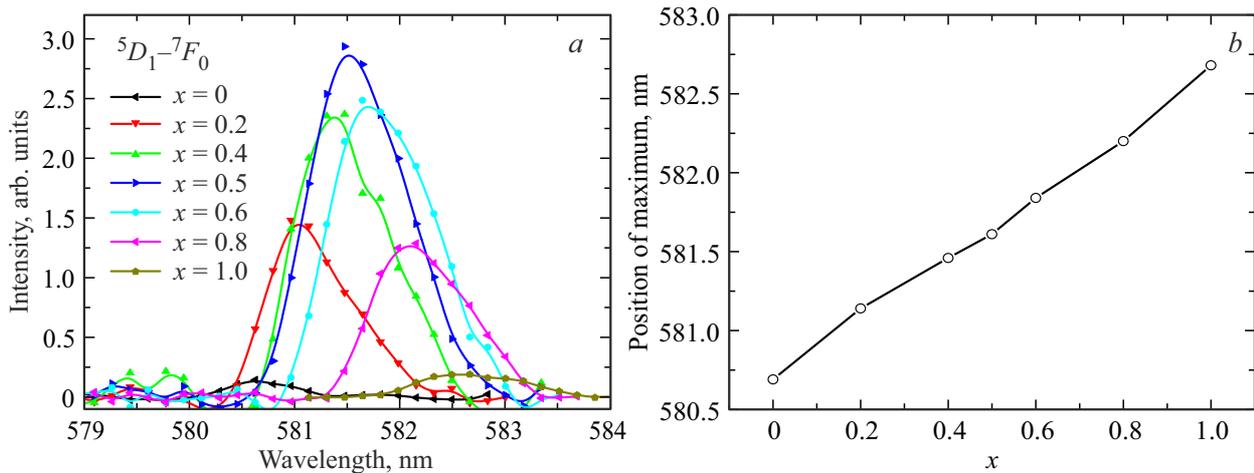


Рис. 3. *a* — спектры люминесценции твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ в области перехода ${}^5D_0(A_1)-{}^7F_0(A_1)$ в Eu^{3+} , $\lambda_{ex} = 397$ nm; *b* — зависимость положения максимума полосы от величины x .

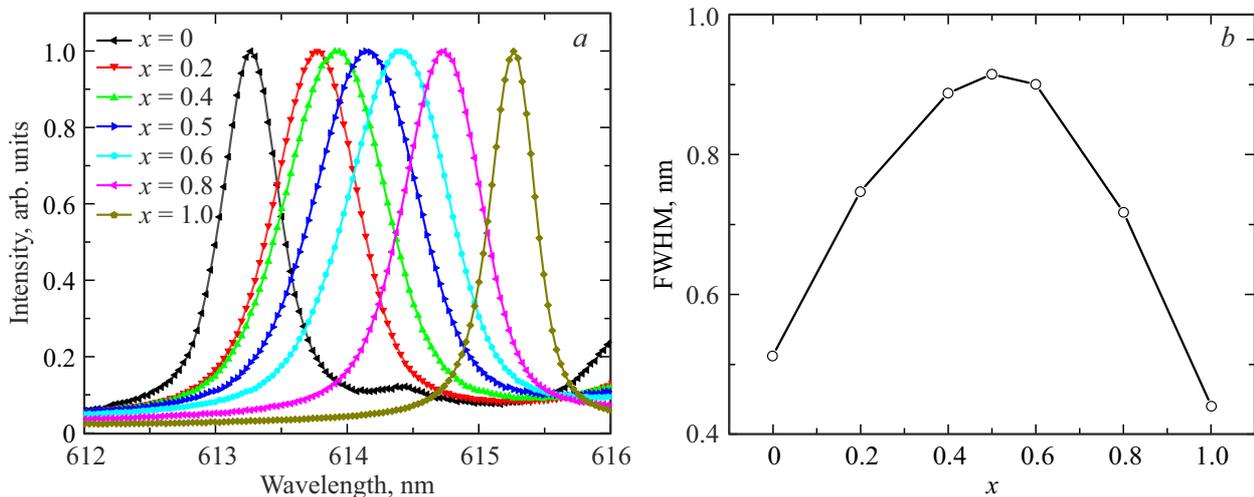


Рис. 4. Зависимость положения (*a*) и ширины на полувысоте (*b*) полосы, соответствующей переходу ${}^5D_0(A_1)-{}^7F_2(B_2)$, $\lambda_{ex} = 397$ nm.

симметрий центра свечения Eu^{3+} . Среднее число катионов замещения (Y^{3+} или Sc^{3+}), расположенных во второй координационной сфере, определяется значением x , однако, их точное количество варьируется от ячейки к ячейке. Количество различных комбинаций катионов замещения Y^{3+}/Sc^{3+} в элементарной ячейке достигает максимума при $x = 0.5$, что приводит к наибольшей разупорядоченности кристаллической решетки для образца $Y_{0.5}Sc_{0.5}PO_4:Eu^{3+}$, и, как следствие, максимально-уширению полосы люминесценции.

Стоит отметить, что в твердых растворах для некоторых полос люминесценции, помимо смещения и уширения, наблюдается расщепление. Так для $YPO_4:Eu^{3+}$ была зарегистрирована одиночная узкая полоса при 592.70 nm, соответствующая переходу с уровня ${}^5D_0(A_1)$ на дважды вырожденный уровень ${}^7F_1(E)$. В твердых растворах эта полоса расщепляется на две

уширенные линии (рис. 5). Дублетная структура проявляется вследствие понижения симметрии центра свечения Eu из-за искажения кристаллической решетки в твердых растворах и снятию вырождения уровня ${}^7F_1(E)$. Таким образом, в твердых растворах спектры свечения в области перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ представлены тремя полосами.

Спектр люминесценции для $ScPO_4:Eu^{3+}$ в области ${}^5D_0-{}^7F_1$ представлен лишь одной интенсивной полосой при 595.35 nm несмотря на то, что для изоструктурного $YPO_4:Eu^{3+}$ наблюдается дублет при 592.70 и 595.95 nm. Можно предположить, что это связано с более высокой симметрией центра, в котором находится Eu^{3+} в $ScPO_4$ по сравнению с YPO_4 . Косвенным подтверждением такой гипотезы является изменение коэффициента асимметрии в твердых растворах при переходе от Y к Sc (рис. 6). Коэффициент асимметрии определяется

как отношение интегральной интенсивности перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$ к ${}^5D_0-{}^7F_1$ [26]. При увеличении концентрации скандия в серии твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ интенсивность перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$ возрастает по сравнению с интенсивностью перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Наибольшей интенсивностью полосы люминесценции, соответствующей

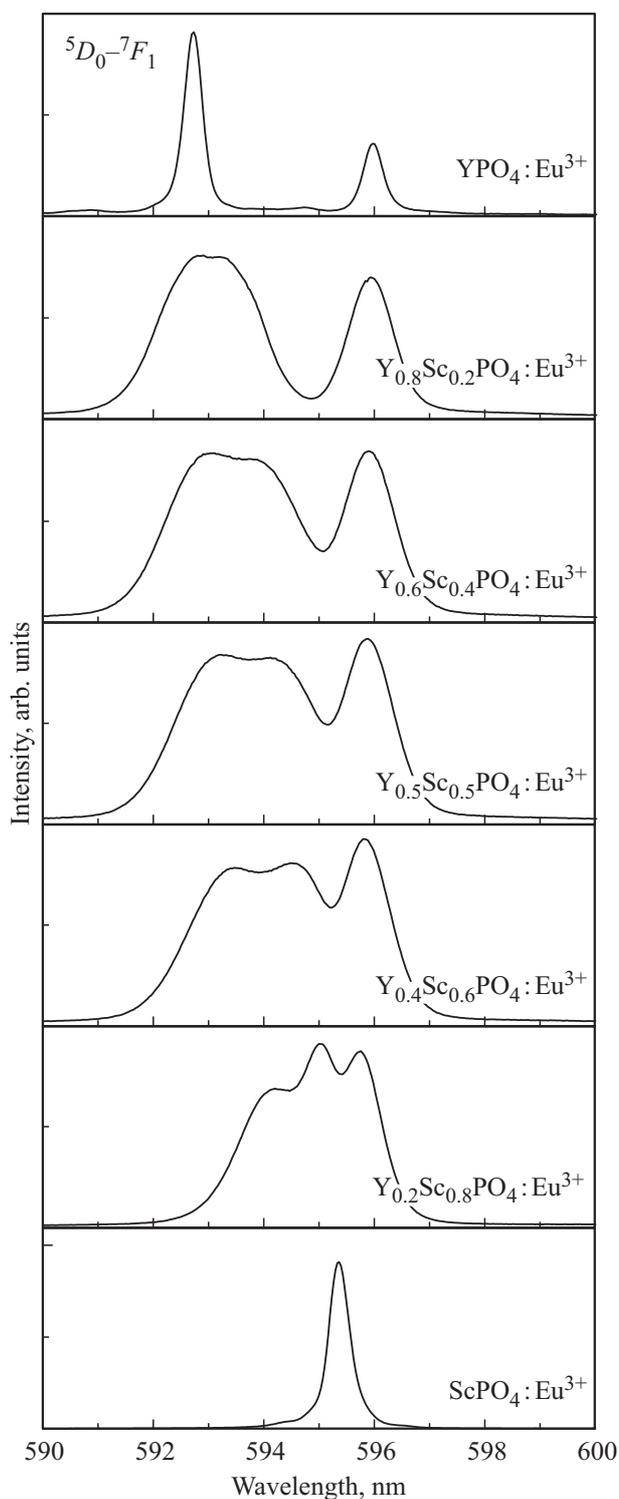


Рис. 5. Спектры люминесценции твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ в области перехода ${}^5D_0-{}^7F_1$, $\lambda_{ex} = 397$ nm.

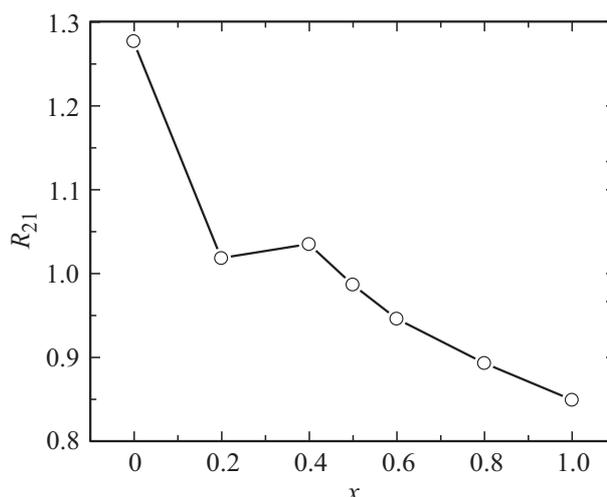


Рис. 6. Зависимость коэффициента асимметрии (R_{21}) от состава твердого раствора $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$.

шей переходу ${}^5D_0-{}^7F_1$ обладает образец крайнего состава $ScPO_4:Eu^{3+}$. В системах, где доминирует переход ${}^5D_0-{}^7F_1$, симметрия окружения Eu^{3+} должна быть более высокой, так как переход ${}^5D_0-{}^7F_1$ является магнитным дипольным и разрешен правилом Лапорта. Остальные переходы с уровня 5D_0 , в том числе и ${}^5D_0-{}^7F_2$, являются электродипольными и запрещены правилом Лапорта. Запрет на них может частично сниматься за счет понижения симметрии центра, в котором находится Eu^{3+} .

Симметрию координационного окружения также можно оценить из рентгенографических данных рассчитывая индекс искажения координационного полиэдра (distortion index, DI):

$$DI = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}},$$

где n — координационное число центрального атома, l_i — расстояние от центрального атома до атома O и l_{av} — это среднее расстояние в полиэдре. Данные о длинах связей были взяты из уточненных данных по кристаллической структуре YPO_4 и $ScPO_4$ [21]. Расчет, проведенный на основе литературных данных, показывает, что DI для полиэдра ScO_8 (0.0241) выше по сравнению с YO_8 (0.0117, рис. 2). Это выражается, в частности, в том, что полиэдр ScO_8 является более вытянутым вдоль оси c по сравнению с YO_8 (рис. 2). В результате кислородное координационное окружение Sc является более искаженным по сравнению с Y, что предполагает более низкую точечную симметрию центра и противоречит гипотезе о более высокой точечной симметрии центра свечения в фосфате скандия. Отметим, что представленный расчет DI не учитывает изменение симметрии окружения при замещении катионов иттрия и скандия европием. Ионные радиусы катионов Y^{3+} и Eu^{3+} близки (1.02 и 1.087 Å), что позволяет предположить схожесть координационных окружений данных катионов.

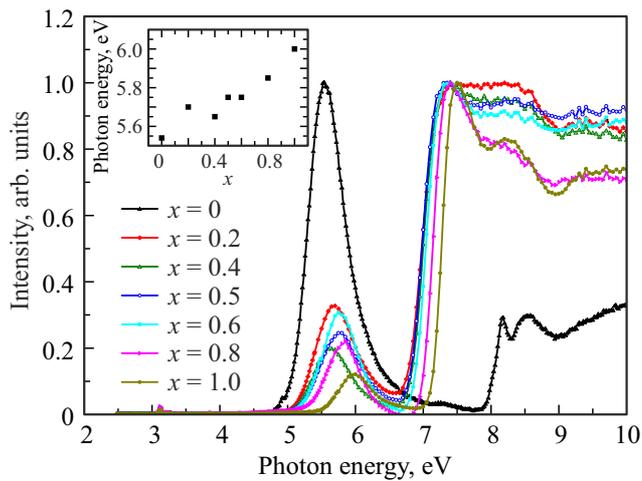
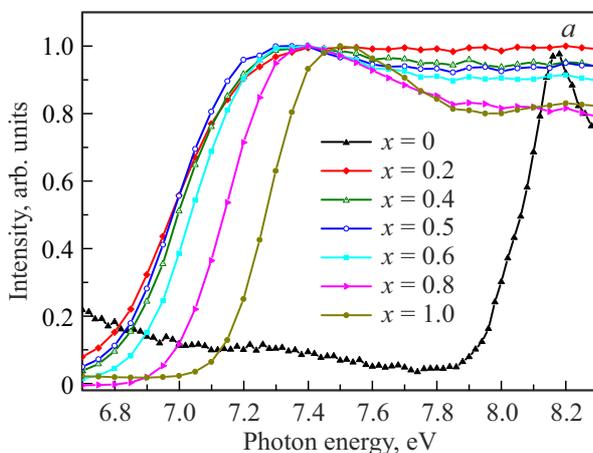


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$, $\lambda_{em} = 600$ nm. На вставке — зависимость положения максимума полосы с переносом заряда от значения x .

Однако координационное окружение полиэдров EuO_8 может заметно отличаться от такового для искаженных полиэдров ScO_8 , из-за заметной разницы ионных радиусов Sc^{3+} и Eu^{3+} (0.87 и 1.087 Å), что может приводить к дополнительным искажениям.

Также отметим, что одна полоса, соответствующая переходу $^5D_0-^7F_1$ может наблюдаться только для точечных групп высокой симметрии: T, Th, Td, O, Oh [27]. При этом максимальное количество компонент, соответствующих переходу $^5D_0-^7F_2$, не может превышать одного, тогда как по результатам эксперимента наблюдается две выраженные полосы при 615.15 и 620.65 nm (рис. 1). Таким образом, можно предположить, что полосы, соответствующие переходу $^5D_0-^7F_1$ в $ScPO_4:Eu^{3+}$ расположены достаточно близко друг к другу и спектральное разрешение использованного оборудования (0.3 nm) не позволяет их разрешить.



3.2. Спектры возбуждения люминесценции $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$

Спектры возбуждения люминесценции $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ в области 2.5–10 eV представлены на рис. 7. В области 2.5–4.5 eV, наблюдается ряд узких низкоинтенсивных полос, соответствующих внутрицентровому возбуждению и характерных для внутриконтинуальных $4f-4f$ переходов в Eu^{3+} [16]. В области 5–7 eV наблюдается интенсивная широкая полоса возбуждения — полоса с переносом заряда. Положение максимума полосы смещается на 0.5 eV в высокоэнергетическую область при увеличении концентрации Sc в $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ (рис. 7). Полоса с переносом заряда связана с электронными переходами с потолка валентной зоны, формируемой $2p$ O, на основное состояние $4f^7 Eu^{2+}$ [28]. Согласно работе [29] электроны на $4f^n$ уровнях практически полностью экранированы от внешнего кристаллического поля, поэтому энергетическое положение уровней в Eu существенно не изменяется для всей серии исследованных твердых растворов. Таким образом, изменение положения максимума полосы с переносом заряда в серии твердых растворов свидетельствует именно об изменении энергетического положения потолка валентной зоны, сформированного состояниями $2p-O$.

При дальнейшем повышении энергии $E_{ex} > 6.5$ eV в спектрах возбуждения люминесценции наблюдается резкий рост интенсивности люминесценции, который связан с электронными переходами в области экситонной полосы поглощения на краю фундаментального поглощения. Можно оценить оптическую ширину запрещенной зоны E_g^{opt} методом интерполяции порога роста интенсивности в спектрах возбуждения к оси абсцисс (рис. 8, a). Значения E_g^{opt} , полученные для YPO_4 (7.93 ± 0.41 eV) и $ScPO_4$ (7.12 ± 0.37 eV) согласуются с литературными данными [23,30,31]. В твердых растворах изменение ширины оптической запрещенной зоны происходит нелинейно в пределах от 7.93 ± 0.41 eV

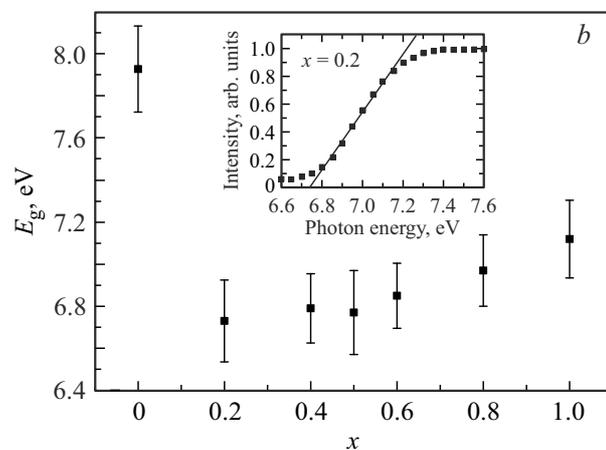


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ в области 6.7–8.3 eV (a) и зависимость E_g^{opt} от величины x (b). На вставке: интерполяция спектра возбуждения люминесценции в области края фундаментального поглощения для $Y_{0.8}Sc_{0.2}PO_4:Eu^{3+}$.

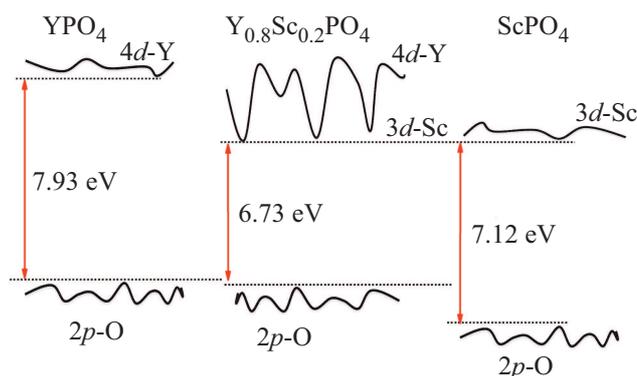


Рис. 9. Схема изменения дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в $Y_{1-x}Sc_xPO_4$.

($x = 0$) до 6.73 ± 0.39 eV ($x = 0.2$) (рис. 8, b). При этом край зоны постепенно смещается в низкоэнергетическую область при уменьшении x от 1 до 0.2 и скачкообразно смещается область высоких для $x = 0$.

Одна из причин, влияющая на нелинейный характер изменения ширины запрещенной зоны, может быть связана с различием природы электронных состояний дна зоны проводимости у крайних составов — $ScPO_4$ и YPO_4 [32,33]. Аналогичный эффект нелинейного изменения ширины запрещенной зоны (т.н. bowing effect) наблюдался ранее для твердых растворов $Ni_xMg_{1-x}O$, где $3d$ -уровни Ni формируют отдельную подзону в зоне проводимости [34]. Дно зоны проводимости у $ScPO_4$ значительно смещено в низкоэнергетическую область относительно YPO_4 и формируется $3d$ -состояниями Sc . Согласно работе [35] соединения на основе Sc^{3+} характеризуются относительно низкой энергией дна зоны проводимости, что объясняется прочной электронной связью в $3d$ -оболочке скандия. Таким образом, уже при $x = 0.2$ в твердом растворе $Y_{1-x}Sc_xPO_4:Eu^{3+}$ появляются локальные области на дне зоны проводимости близкие по энергии к положению дна зоны проводимости в $ScPO_4$ и определяющие полученное значение E_g^{opt} . Действительно, величина смещения полосы с переносом заряда в низкоэнергетическую область (0.38 eV) при уменьшении x от 1 до 0.2 (рис. 7) соответствует величине изменения E_g^{opt} (0.39 eV, рис. 8, b). Так как положение полосы с переносом заряда определяет энергетическое положение потолка валентной зоны, то можно сделать вывод, что изменение ширины запрещенной зоны определяется смещением энергетического положения состояний потолка валентной зоны. Из данного предположения следует, что энергетическое положение электронных состояний, формирующих дно зоны проводимости, остается постоянным вне зависимости от концентрации скандия в растворе. Схема предложенного изменения зонной структуры $Y_{1-x}Sc_xPO_4$, представлена на рис. 9. Схема демонстрирует, что для твердого раствора $Y_{0.8}Sc_{0.2}PO_4:Eu^{3+}$ возможно получить оптическую

ширину запрещенной зоны меньше, чем у $YPO_4:Eu^{3+}$ и $ScPO_4:Eu^{3+}$.

4. Заключение

Серия твердых растворов фосфатов $Y_{1-x}Sc_xPO_4:0.5 \text{ mol.}\% Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) была синтезирована золь-гель методом. Разупорядочение кристаллической структуры, происходящее в твердых растворах, выражается в изменении структуры спектров люминесценции Eu^{3+} , а именно — в уширении и расщеплении (для вырожденных переходов) полос люминесценции. Также разупорядочение проявляется в интенсивности полосы, соответствующей запрещенному в точечной симметрии D_{2d} переходу ${}^5D_0-{}^7F_0$ в Eu^{3+} . Максимальная интенсивность данного перехода наблюдается при $x = 0.5$, что свидетельствует о наибольших искажениях симметрии центра свечения для равного соотношения катионов замещения в растворе. Также наблюдается смещение данной полосы в длинноволновую область при увеличении x , что связано с уменьшением длины связи $Eu-O$. В работе проведена оценка изменения оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} в зависимости от состава твердого раствора. Предложена модель строения энергетических зон в области дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, объясняющая нелинейное изменение E_g^{opt} с минимальным значением 6.73 ± 0.39 eV при $x = 0.2$.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-12-00219 (Повышение эффективности преобразования энергии в люминесцентных и сцинтилляционных материалах на основе твердых растворов и композитов). Д.А. Спасский выражает благодарность Эстонскому исследовательскому совету (проект PUT PRG111).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Di, X. Wang, B. Chen, X. Zhao. Chem. Lett. **34**, 4, 566 (2005).
- [2] V.N. Makhov, N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, P. Liblik, Ch. Lushchik, E. Negodin, G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **486**, 1, 437 (2002).
- [3] R. Mi, Ch. Jian, L. Yan-gai, F. Minghao, M. Lefu, H. Zhaohui, W. Baochen, Z. Chenglong. RSC Adv. **6**, 34, 28887 (2016).
- [4] W. Zheng, H. Zhu, R. Li, D. Tu, Y. Liu, W. Luo, X. Chen. Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 19, 6974 (2012).

- [5] W. Liu, Y. Wang, L. Cheng. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 10, 3449 (2011).
- [6] M. Ding, M. Zhang, C. Lu. *Mater. Lett.* **209**, 52 (2017).
- [7] J. Jedoń, J. Zeler, E. Zych. *J. Alloys Compd.* **816**, 1526603 (2020).
- [8] V.S. Levushkina, D.A. Spassky, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, I.A. Kamenskikh, A.N. Vasil'ev, A. Belsky. *Opt. Mater.* **75**, 607 (2018).
- [9] M. Fasoli, A. Vedda, M. Nikl, C. Jiang, B.P. Uberuaga, D.A. Andersson, K.J. McClellan, C.R. Stanek. *Phys. Rev. B.* **84**, 8, 081102 (2011).
- [10] S.K. Yadav, B.P. Uberuaga, M. Nikl, Ch. Jiang, Ch.R. Stanek. *Phys. Rev. Appl.* **4**, 5, 054012 (2015).
- [11] A.N. Belsky, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, N. Garnier, H. Canibano, C. Pedrini, A.G. Petrosyan. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 4, 1095 (2001).
- [12] O. Sidletskiy, A. Belsky, A.V. Gektin, S. Neicheva, D. Kurtsev, V. Kononets, Christophe Dujardin, K. Lebbou, O. Zelenskaya, V.A. Tarasov, K.N. Belikov, B.V. Grinyov. *Cryst. Growth Des.* **12**, 9, 4411 (2012).
- [13] D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky. *Opt. Mater.* **36**, 10, 1660 (2014).
- [14] V.S. Levushkina, V. Mikhailin, D.A. Spassky, B.I. Zadneprovski, M.S. Tretyakova. *Phys. Solid State* **56**, 11, 2247 (2014).
- [15] A.G. Hernández, D. Boyer, A. Potdevin, G. Chadeyron, A.G. Murillo, F. de J.C. Romo, R. Mahiou. *Opt. Mater.* **73**, 350 (2017).
- [16] D. Spassky, V. Voznyak-Levushkina, A. Arapova, B. Zadneprovski, K. Chernenko, V. Nagirnyi. *Symmetry* **12**, 6, 946 (2020).
- [17] Е.И. Гетьман, С.В. Радио, Л.И. Арданова. *Неорган. материалы* **54**, 6, 628 (2018).
- [18] C. Brecher, H. Samelson, R. Riley, A. Lempicki. *J. Chem. Phys.* **49**, 7, 3303 (1968).
- [19] W. Dajun, X. Shangda, Y. Min. *J. Rare Earths* **26**, 3, 439 (2008).
- [20] G. Schimidt, B. Deppisch, V. Gramlich, C. Scheringe. *Acta Crystallogr. B* **29**, 141 (1973).
- [21] W.O. Milligan, D.F. Mullica, G.W. Beall, L.A. Boatner. *Inorg. Chim. Acta.* **60**, 39 (1982).
- [22] R.D. Shannon. *Acta crystallogr. A* **32**, 5, 751 (1976).
- [23] K. Binnemans. *Coordination Chem. Rev.* **295**, 1 (2015).
- [24] K. Singh, S. Vaidyanathan. *Chem. Select* **2**, 18, 5143 (2017).
- [25] R.A. Benhamou, A. Bessière, G. Wallez, B. Viana, M. Elaati, M. Daoud, A. Zegzouti. *J. Solid State Chem.* **182**, 8, 2319 (2009).
- [26] I.E. Kolesnikov, A.V. Povolotskiy, D.V. Mamonova, E.Y. Kolesnikov, A.V. Kurochkin, E. Lähderanta, M.D. Mikhailov. *J. Rare Earths* **36**, 5, 474 (2018).
- [27] P.A. Tanner. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 12, 5090 (2013).
- [28] P. Dorenbos. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 49, 8417 (2003).
- [29] P. Dorenbos. *J. Lumin.* **91**, 3, 155 (2000).
- [30] A. Trukhin, L.A. Boatner. *Materials Science Forum. Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland* **239**, 573 (1997).
- [31] L. van Pieterse, M.F. Reid, R.T. Wegh, S. Soverna, A. Meijerink. *Phys. Rev. B* **65**, 4, 045114 (2002).
- [32] V.S. Levushkina, D.A. Spassky, E.M. Aleksanyan, M.G. Brik, M.S. Tretyakova, B.I. Zadneprovski, A.N. Belsky. *J. Lumin.* **171**, 33 (2016).
- [33] H. Xu, B. Xu, R. Liu, X. Li, S. Zhang, Ch. Ouyang, S. Zhong. *Cryst. Eng. Commun.* **19**, 38, 5787 (2017).
- [34] C.A. Niedermeier, M. Räsander, S. Rhode, V. Kachkanov, B. Zou, N. Alford, M.A. Moram. *Sci. Rep.* **6**, 31230 (2016).
- [35] P. Dorenbos. *J. Phys.: Condens. Matter.* **25**, 22, 225501 (2013).

Редактор К.В. Емцев