

«Влияние разупорядочения кристаллической структуры на люминесцентные свойства в твердых растворах скандий-иттриевых ванадатов»

Горшкова А. А.¹, Возняк В. С.¹

Научный руководитель: к.ф.-м.н., м.н.с. Возняк В. С.

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, кафедра оптики, спектроскопии и физики наносистем
gorshkova.aa21@physics.msu.ru, levushkina@physics.msu.ru

Введение

Исследование спектральных свойств ванадатов редкоземельных элементов вида AVO_4 , где $A - Sm-Lu, Y, Sc$, длится несколько десятилетий и до сих пор вызывает интерес [1, 2]. Такие ванадаты имеют кристаллическую структуру тетрагонального типа, поэтому характеризуются температурной, химической и радиационной стабильностью. Данные соединения эффективно поглощают ультрафиолетовое излучение и обеспечивают передачу энергии на центры свечения. Интерес к ванадатам данного типа связан с их широкой областью потенциального применения: бесконтактная люминесцентная термометрия [2], защиты купюр и музейных экспонатов от подделок [3], исследования температурной истории образца [4], медицинских приложений [5] и светодиодов [6].

Перспективным подходом к улучшению свойств известных люминесцентных материалов является создание твердых растворов замещения $A_{1-x}B_xC$, или смешанных кристаллов. Такие соединения позволяют проводить тонкую настройку люминесцентных свойств за счет вариации катионов замещения. Случайное расположение катионов замещения в элементарной ячейке приводит к разупорядочению кристаллической структуры, что оказывает влияние на эффективность процессов переноса энергии на центры свечения, и, как следствие, на люминесцентные свойства. Так, в различных сериях твердых растворов было показано, что разупорядочение кристаллической решетки ведет к изменению люминесцентных свойств, в частности, уширению полос люминесценции и повышению светового выхода [7]. Данная работа посвящена изучению влияния разупорядочения кристаллической решетки на люминесцентные свойства в серии твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xVO_4:Eu^{3+}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$), и является продолжением исследования [8].

Основная часть

В работе проведен подробный анализ изменений в структуре спектров люминесценции $Y_{1-x}Sc_xVO_4:Eu^{3+}$, измеренных при $T=300$ К, $\lambda_{возб} = 320$ нм. Спектры люминесценции представляют собой серию узких полос в области 580-710 нм, соответствующих внутриконтинуальным f-f переходам в ионе Eu^{3+} . Для изучения влияния разупорядочения кристаллической решетки на люминесцентные свойства был выбран переход ${}^5D_0-{}^7F_4$, который является электро-дипольным переходом, и малочувствителен к изменениям в симметрии иона европия. Для каждого образца переход ${}^5D_0-{}^7F_4$ представляет собой две узкие, слабо перекрывающиеся полосы люминесценции (695-710 нм). Для получения информации о положении, ширине и типе уширения полос люминесценции (переход ${}^5D_0-{}^7F_4$), была проведена аппроксимация функцией Фойгта (свертка функций Гаусса и Лоренца). По данным аппроксимации построены кривые зависимостей барицентра, расщепления, ширины полос люминесценции и соотношения wG/wL (wG и wL – гауссов и лоренцев вклады в функцию Фойгта, соответственно) от относительной концентрации Sc в твердом

растворе. Линейное изменение положения барицентра отражает смещение энергии перехода в область более низких энергий с ростом концентрации Sc, что связано с изменением силы кристаллического поля. Линейное изменение величины расщепления можно связать с линейным изменением параметров элементарной ячейки, что соответствует закону Вегарда. По отношению wG/wL можно определить тип уширения полос люминесценции, соответствующей переходу ${}^5D_0-{}^7F_4$. Кривые зависимостей wG/wL от x для обеих полос перехода имеют максимум при $x = 0.5$, что соответствует максимальному разупорядочению в кристаллической решетке твердого раствора. Показано увеличение вклада гауссовой компоненты в твердых растворах, что вызвано ростом неоднородного уширения, связанного со случайным распределением катионов замещения Sc/Y в элементарной ячейке. Аналогичные зависимости получены для ширины полос (FWHM) от x .

Выводы

В работе был проведен подробный анализ изменений в структуре люминесцентных полос $Y_{1-x}Sc_xVO_4:Eu^{3+}$ с помощью аппроксимации функции Фойгта. Установлено, что в твердых растворах проявляется разупорядочение кристаллической структуры, которое вызывает уширение полос люминесценции Eu^{3+} , наибольшее значение FWHM достигается при концентрации катионов замещения $x = 0.5$. Вклад гауссовой компоненты увеличивается и достигает максимума при $x = 0.5$. Такие зависимости указывают на максимальное разупорядочение кристаллической структуры при равном содержании Sc и Y в твердом растворе. Отметим также, что при $x = 0.5$ отношение wG/wL близко к 1, что говорит о равном вкладе однородного и неоднородного уширения полос люминесценции. В крайних составах ($x = 0; 1$) вклад гауссовой компоненты близок к 0, т.е. преобладает однородное уширение. Таким образом, доминирование неоднородного уширения в твердых растворах, связанное с изменением локального окружения центров свечения, является признаком структурного беспорядка в твердых растворах. Это позволяет управлять спектральной областью и применять $Y_{1-x}Sc_xVO_4:Eu^{3+}$ для корректировки цветовой температуры, например в LED.

Список литературы

1. Gubanov V. A., Ellis D. E., Fotiev A. A. Rare-Earth Orthovanadates: Covalency, Chemical Bonding, and Optical Spectra // Journal of solid state chemistry – 1977 – № 21 – с. 303-324.
2. Lixin Peng et al. A multi-mode self-referenced optical thermometer based on low-doped $YVO_4:Eu^{3+}$ phosphor // Journal of Luminescence – 2023 – №263 – с.120168.
3. Jiantao Lu et al. Dual-mode luminescence and anti-counterfeiting application of $YVO_4:Eu^{3+}@SiO_2@CDs$ nanocomposites // Journal of Alloys and Compounds – 2025 – №1010 – с. 177664.
4. T. Gavrilovic et al. Thermal history forensics using the emission intensity ratio of $YVO_4:Eu^{3+}$ phosphor // Measurement – 2022 – №202 – с. 111942.
5. A.S. Laia et al. Luminescent thermometry with $YVO_4:Er/Nd$: Achieving high sensitivities within the 1st and 2nd biological windows// J. Lumin. – 2024 – №265 – с. 120239.
6. XianTao Wei et al. Red-shift of vanadate band-gap by cation substitution for application in phosphor-converted white light-emitting diodes // Applied physics letters – 2014 – №104 – с. 181904.
7. Belsky A., Gektin A., Vasil'ev A. N. Influence of disorder in scintillating solid solutions on thermalization and recombination of electronic excitations // Phys. Status Solidi B – 2019 – с. 1900535.
8. Voznyak-Levushkina V., Spassky D. Luminescent and structural properties of $Sc_xY_{1-x}VO_4:Eu^{3+}$ solid solutions// J. Lumin – 2021 – №240 – с. 118448.