

Студ. С.И. Латушко

Науч. рук. проф., д-р хим. наук Л.А. Башкиров
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время являются перспективными исследования люминесцентных материалов на основе легированного ионами редкоземельных элементов индата лантана LaInO_3 в связи с широкими возможностями их применения, например, в дисплеях с автоэлектронной эмиссией (FED-дисплеях), светодиодах белого света и других оптоэлектронных устройствах. Исследования люминесцентных свойств твердых растворов на основе индата лантана, легированного ионами Pr^{3+} , позволили установить, что введение в кристаллическую решетку индата лантана ионов Pr^{3+} позволяет получить фотолюминофор, излучающий в красной и сине-зеленой областях спектра [1]. Однако интенсивность полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} , как и других ионов редкоземельных элементов, невелика. В связи с этим в настоящее время проводятся исследования, направленные на поиск эффективного сенсibilизатора фотолюминесцентных свойств ионов Pr^{3+} . Такими ионами-сенсibilизаторами могут быть ионы Bi^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} . Известно, что при производстве светодиодов белого света люминофоры, излучающие красный, зеленый, синий свет, обычно наносят на элементы, излучающие свет в ультрафиолетовой области спектра. Так как в процессе работы светодиодов происходит их нагрев, то во избежание разрушения прибора коэффициенты линейного теплового расширения кристаллической решетки подложки и пленки должны быть близки.

В связи с этим в настоящей работе изучена кристаллическая структура, тепловое расширение, получены и проанализированы спектры фотолюминесценции полученных твердофазным методом твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} с использованием в качестве возможных сенсibilизаторов ионов Sb^{3+} , Bi^{3+} , пар ионов $\text{Bi}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$, $\text{Bi}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$.

Образцы получали твердофазным методом из оксидов лантана La_2O_3 , индия In_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} , сурьмы Sb_2O_3 , хрома Cr_2O_3 и висмута Bi_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Оксид лантана был предварительно прокален при 1273 К в течение 1 ч. Порошки оксидов, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали в таблетки с добавлением этанола и обжигали на

воздухе при 1523 К в течение 6 ч. Обжиг образцов, содержащих ионы Bi^{3+} , проводили при 1273 К в течение 8 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и обжигали в том же режиме.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Тепловое расширение керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана исследовали в интервале температур 400–1100 К при помощи кварцевого dilatометра. Измерения спектров фотолюминесценции проводили при комнатной температуре на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2 в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

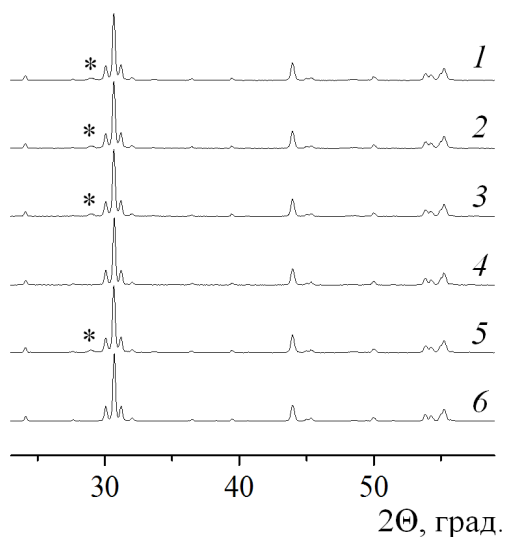
Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показал, что полученные керамические образцы твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c/\sqrt{2} < b$), параметры элементарной ячейки которых приведены в табл. 1. Образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами $\text{Pr}^{3+}-\text{Bi}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}-\text{Bi}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ были однофазными, а образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами $\text{Pr}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}-\text{Bi}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$, содержали примесную фазу LaSbO_3 .

Таблица 1 – Параметры a , b , c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε и рентгеноструктурная плотность $\rho_{\text{рент.}}$ для твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}

Состав	Параметры кристаллической решетки					$\rho_{\text{рент.}}$, г/см ³	$c/\sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	$V \cdot 10^3$, Å ³	$\varepsilon \cdot 10^2$		
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,734	5,939	8,237	280,5	3,80	7,15	5,824
$\text{LaIn}_{0,96}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,734	5,929	8,228	279,7	3,40	7,19	5,818
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,96}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,728	5,931	8,232	279,7	3,54	7,14	5,821
$\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{InO}_3$	5,732	5,949	8,232	280,7	3,79	7,19	5,821
$\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,735	5,940	8,238	280,7	3,57	7,20	5,825
$\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{In}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$	5,728	5,945	8,229	280,2	3,79	7,18	5,819

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ керамических образцов на основе индата лантана, легированного ионами Pr^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} (рис. 2) показывают, что в интервале температур 400–1100 К относительное удлинение $\Delta l/l_0$ при повышении температуры увеличивается практически ли-

нейно. Это указывает на отсутствие в исследованных твердых растворах на основе индата лантана каких-либо фазовых переходов в указанном интервале температур.



* – примесная фаза LaSbO₃

Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы твердых растворов La_{0,997}Pr_{0,003}In_{0,98}Sb_{0,02}O₃ (1), LaIn_{0,96}Cr_{0,02}Sb_{0,02}O₃ (2), La_{0,997}Pr_{0,003}In_{0,96}Cr_{0,02}Sb_{0,02}O₃ (3), La_{0,967}Pr_{0,003}Bi_{0,03}InO₃ (4), La_{0,967}Pr_{0,003}Bi_{0,03}In_{0,98}Sb_{0,02}O₃ (5), La_{0,967}Pr_{0,003}Bi_{0,03}In_{0,98}Cr_{0,02}O₃ (6)

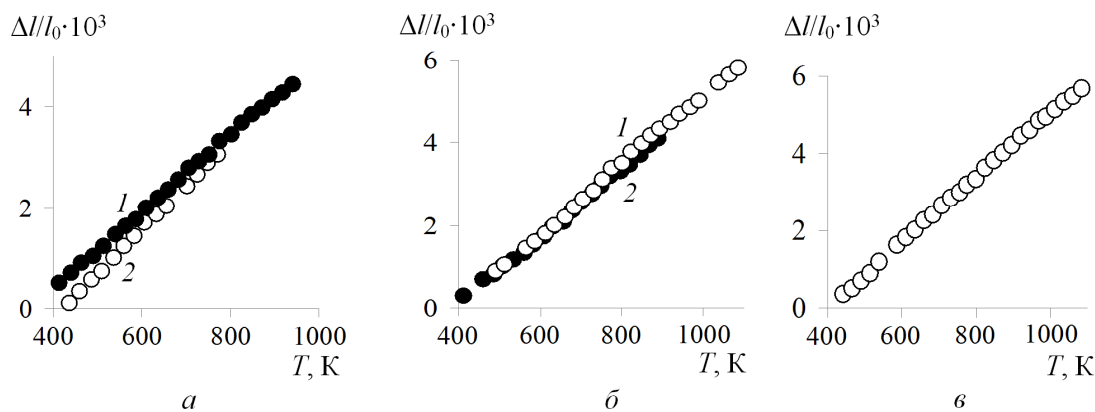


Рисунок 2 – Температурные зависимости относительного удлинения Δ/l_0 твердых растворов La_{0,997}Pr_{0,003}In_{0,98}Sb_{0,02}O₃ (1), La_{0,967}Pr_{0,003}Bi_{0,03}InO₃ (2) (а), La_{0,997}Pr_{0,003}In_{0,96}Cr_{0,02}Sb_{0,02}O₃ (1), La_{0,967}Pr_{0,003}Bi_{0,03}In_{0,98}Cr_{0,02}O₃ (2) (б), LaIn_{0,96}Cr_{0,02}Sb_{0,02}O₃ (в)

По полученным температурным зависимостям относительного удлинения Δ/l_0 керамических образцов исследованных твердых растворов на основе индата лантана LaInO₃ с использованием метода наименьших квадратов рассчитаны средние значения коэффициентов ли-

нейного теплового расширения α этих образцов, величины которых приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Коэффициенты среднего линейного теплового расширения α твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}

Состав	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	Состав	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	7,59	$\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{InO}_3$	8,77
$\text{LaIn}_{0,96}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	8,43	$\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{In}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$	8,02
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,96}\text{Cr}_{0,02}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	8,82		

Анализ полученных спектров фотолюминесценции показал, что введение в твердый раствор $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ ионов Sb^{3+} приводит к увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} на спектре фотолюминесценции $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ по сравнению с интенсивностью полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (рис. 3а). Следовательно, ионы Sb^{3+} являются сенсibilизатором фотолюминесценции ионов Pr^{3+} . Установлено, что введение ионов Bi^{3+} в твердый раствор $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ приводит к уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} (рис. 3б), следовательно, ионы Bi^{3+} не являются сенсibilизатором фотолюминесцентных свойств ионов Pr^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 445 \text{ нм}$.

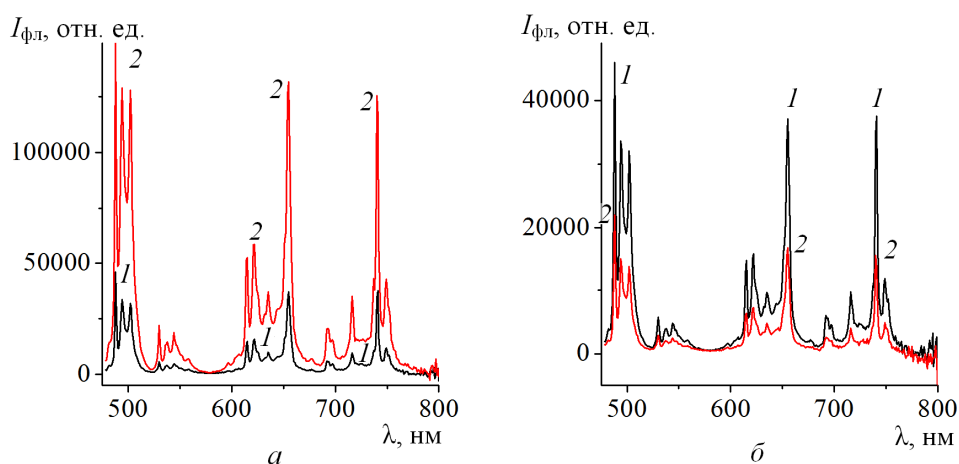


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 445 \text{ нм}$ твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) (а), $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{InO}_3$ (2) (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of $\text{LaInO}_3: \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu., J. Lin // Solid State Sci. – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036.