

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

Студ. М.И. Жданеня

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

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА,
ЛЕГИРОВАННОГО ОДНОВРЕМЕННО ИОНАМИ Dy^{3+} – Ho^{3+}**

В настоящее время люминесцентные материалы имеют широкое применение, например, в светодиодах белого света, дисплеях, рентгеновских усилителях и других оптоэлектронных устройствах. В настоящее время значительно повысился интерес к исследованию оптических свойств люминофоров на основе $LaInO_3$ с кристаллической структурой перовскита, легированных ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} и ионами Bi^{3+} , излучающих свет в видимой области, и показана их перспективность для изготовления светодиодов белого света и дисплеев с автоэлектронной эмиссией [1–3]. В работах [2, 3] показано, что ионы висмута Bi^{3+} , введенные в подрешетку ионов La^{3+} индата $LaInO_3$, легированного ионами Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} , являются сенсбилизаторами фотолюминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов. Ионы Sb^{3+} имеют электронную конфигурацию $5s^2$, т.е. подобную как у ионов Bi^{3+} ($6s^2$). Поэтому можно ожидать, что ионы Sb^{3+} также будут хорошим сенсбилизатором фотолюминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов.

В связи с этим в настоящей работе изучена кристаллическая структура, микроструктура, получены и проанализированы спектры возбуждения и фотолюминесценции полученных твердофазным методом образцов на основе индата лантана, легированного парой ионов Dy^{3+} – Ho^{3+} , в качестве возможного сенсбилизатора были добавлены ионы Sb^{3+} .

Образцы получали твердофазным методом из оксидов лантана La_2O_3 , индия In_2O_3 , диспрозия Dy_2O_3 , гольмия Ho_2O_3 и сурьмы Sb_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана, диспрозия и гольмия были предварительно прокалены 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. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали и обжигали в том же режиме.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Микрофотографии поверхностей сколов полученных керамических образцов индатов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV. Измерения спектров возбуждения и фотолюминесценции проводили при комнатной температуре на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2 в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1а), показал, что полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита.

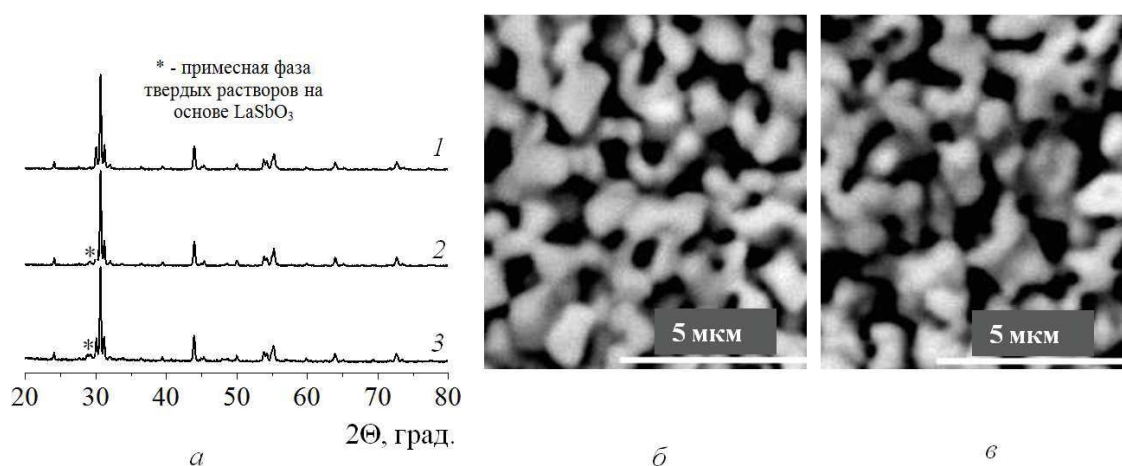


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ (3) (а); микрофотографии сколов керамических образцов индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (б), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (в)

Значения параметров элементарной ячейки a , b , c и объема V для исследованных образцов индатов приведены в таблице.

Таблица. Параметры a , b , c и объем элементарной ячейки V образцов на основе индата лантана, легированного парой ионов Dy^{3+} – Ho^{3+} , тремя ионами Dy^{3+} – Ho^{3+} – Sb^{3+}

Состав	Параметры кристаллической решетки			
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	5,727	5,940	8,230	279,9
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	5,726	5,934	8,234	279,8
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$	5,732	5,938	8,241	280,5
LaInO_3	5,738	5,953	8,227	281,0

Установлено, что образец $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ был однофазным, а образцы $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$

содержали незначительное количество примесной фазы LaSbO_3 и твердых растворов на его основе $\text{La}_{1-2y}\text{Dy}_y\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$.

Приведенные на рис. 1 б, в микрофотографии поверхностей сколов керамических образцов индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ показывают, что они состоят из частиц шарообразной и эллипсоидной формы, размер которых находится в интервале 0,5–2,5 мкм, а наличие примесной фазы не просматривается. Морфология частиц образцов различных составов изменяется незначительно.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения образцов фотолуминофоров $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$, полученные при $\lambda_{\text{рег}} = 543, 576$ нм, которые соответствуют максимумам длин волн полос фотолуминесценции ионов Ho^{3+} ($\lambda_{\text{макс}} = 543$ нм) и Dy^{3+} ($\lambda_{\text{макс}} = 576$ нм).

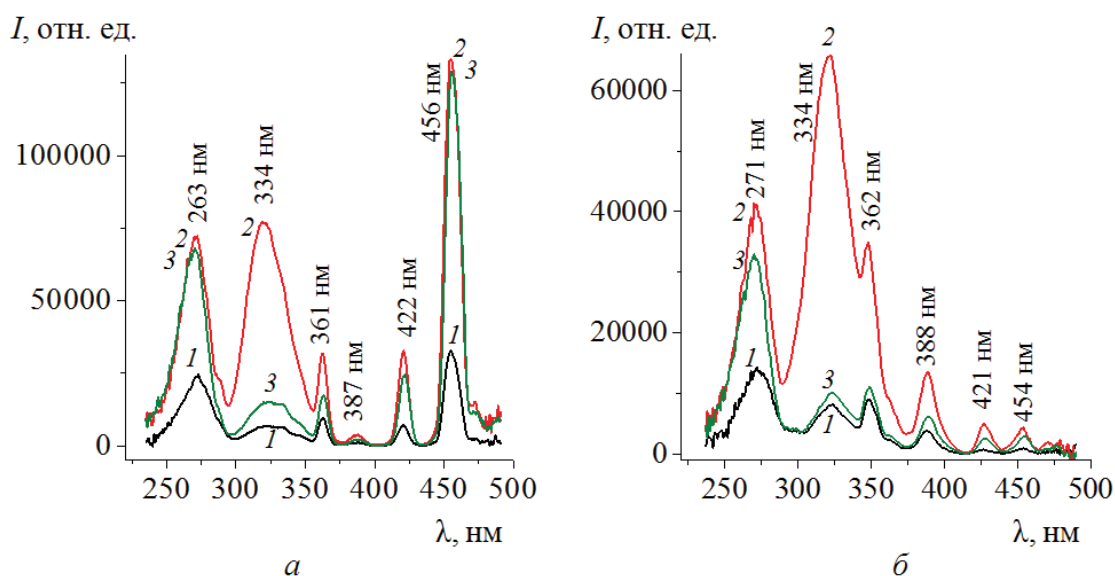


Рисунок 2 – Спектры возбуждения индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ (3) при $\lambda_{\text{рег}} = 543$ нм (а), 576 нм (б)

На спектрах фотолуминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 320, 455$ нм (рис. 3) присутствуют полосы, расположенные в видимой и инфракрасной областях спектра. Установлено, что соотношение интенсивностей полос одновременного излучения ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} зависит от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$). Так на спектре фотолуминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм образца $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (рис. 3 а, кривая 1) кроме полос ионов Ho^{3+} , присутствуют также интенсивные полосы ионов Dy^{3+} с $\lambda_{\text{макс}} = 482, 576$ нм. Однако на спектре фотолуминесценции образца $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (рис. 3 б, кривая 1), полученном при $\lambda_{\text{возб}} =$

455 нм, присутствуют интенсивные полосы фотолюминесценции ионов Ho^{3+} , а интенсивность полос фотолюминесценции ионов Dy^{3+} является незначительной, включая полосу излучения желтого света ($\lambda_{\text{макс}} = 576 \text{ нм}$).

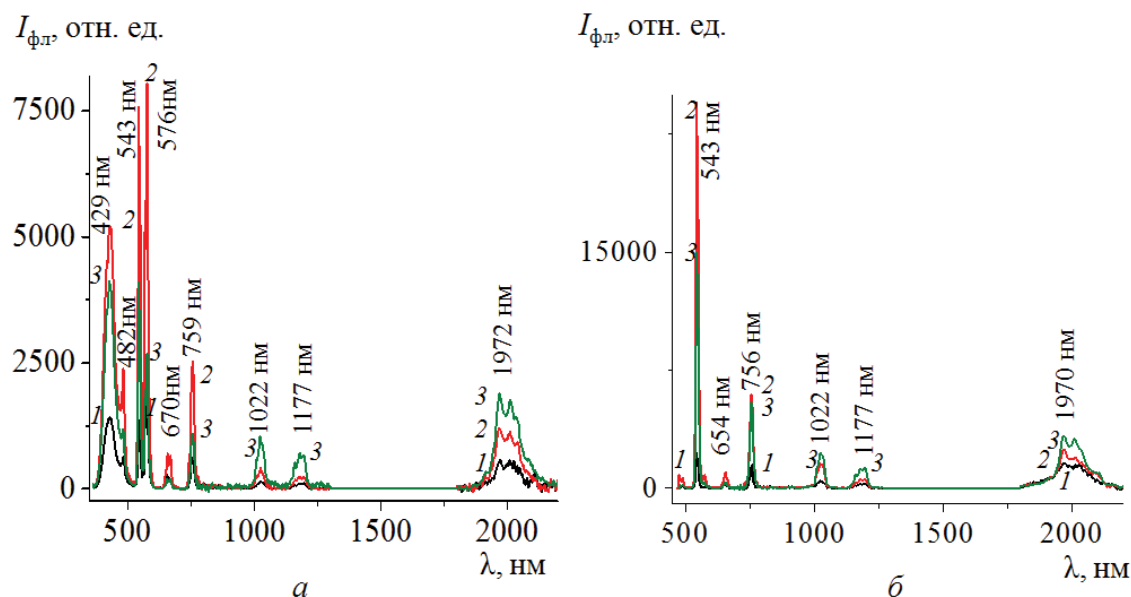


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ (3) при $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$ (а), 455 нм (б)

Приведенные на рис. 2, 3 спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов индатов $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ показывают, что интенсивность полос возбуждения и фотолюминесценции образцов, содержащих ионы сурьмы Sb^{3+} (кривые 2, 3), значительно выше интенсивности полос твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, в котором ионы Sb^{3+} отсутствуют (кривые 1).

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.
2. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED / A. Tang [et al.] // *Optoelec. Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 5, No. 10. – P. 1031–1034.
3. Unraveling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $\text{LaInO}_3: \text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanophosphor for color-tunable luminescence / C. S. Kamal [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7, № 16. – P. 9724–9731.