

Е.К. Южно, асп.,

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук,
bashkirov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

П.П. Першукевич, канд. физ.-мат. наук
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск)

Н.А. Миронова-Улмане, проф., д-р физ.-мат. наук

А.Г. Шараковский, канд. физ.-мат. наук
(Институт физики твердого тела Латвийского университета, г. Рига)

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА
 LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+}**

В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованию спектров возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных элементов, излучающих свет в видимой области и являющихся перспективными фотолюминофорами для изготовления светодиодов белого света.

Твердофазным методом из оксидов La_2O_3 , In_2O_3 , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Sb_2O_3 получены твердые растворы $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,91}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,91}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные керамические образцы твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} , имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < b < c$). Образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Tb^{3+} , были однофазными, а образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Sb^{3+} ; Tb^{3+} , Sb^{3+} и Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} , содержали примесную фазу LaSbO_3 . Так как концентрация легирующих ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} в исследованных твердых растворах незначительная, то параметры кристаллической решетки для всех исследованных твердых растворов на основе индата лантана отличаются незначительно от параметров кристаллической решетки для LaInO_3 .

Спектры возбуждения фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ при длинах волн регистрации ($\lambda_{\text{рег}}$) полос возбуждения ионов Sm^{3+} (602 нм) и ионов Tb^{3+} (543 нм) приведены на рисунках 1а, б, в, г (кривые 1) соответст-

венно, а спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ при таких же величинах $\lambda_{\text{рег}} = 602$ и 543 нм приведены также на этих рисунках 1а, б, в, г (кривые 2) соответственно.

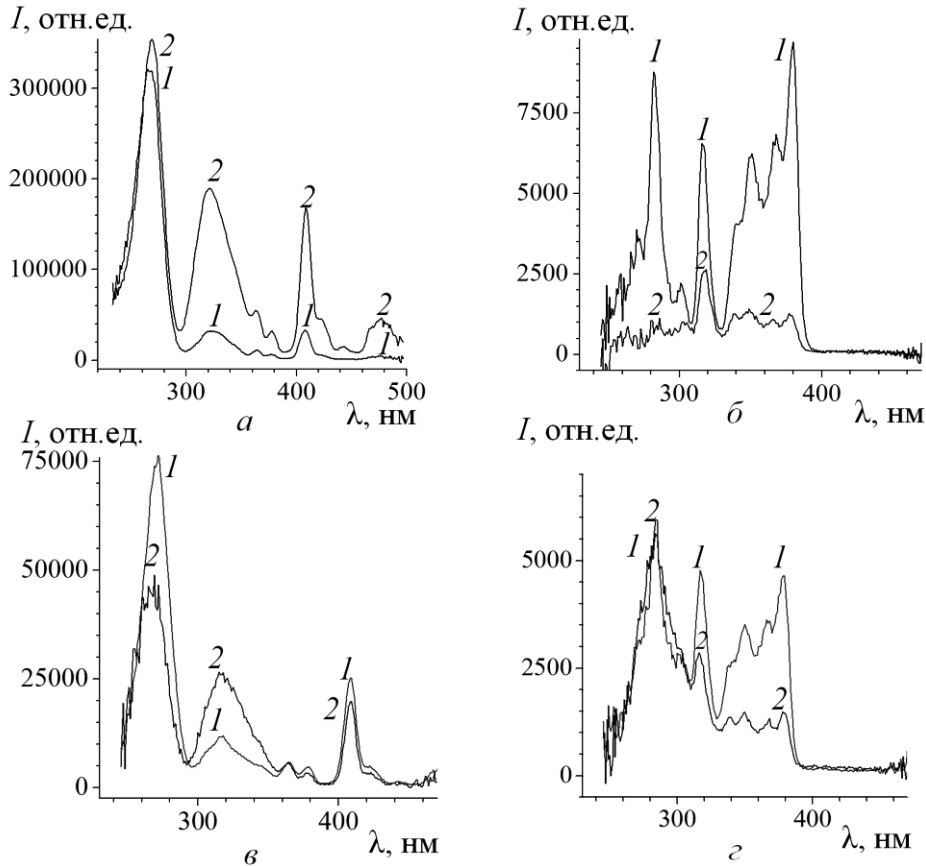


Рисунок 1 – Спектры возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 602$ нм (а); $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 543$ нм (б); $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 602$ нм (в) и 543 нм (г)

Анализ спектров возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (рисунок 1, кривые 1) показывает, что спектры возбуждения твердых растворов, содержащих два различных редкоземельных иона, следует получать при двух значениях $\lambda_{\text{рег}}$ (например, 602 нм, 543 нм), при которых наблюдаются полосы возбуждения фотолюминесценции ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} соответственно. В связи с этим в настоящей работе спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ получены при $\lambda_{\text{рег}} = 602, 543$ нм. Анализ спектров возбуждения, приведенных на рисунке 1, показывает, что замещение 2 % ионов In^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ ионами Sb^{3+} приводит к повышению интенсивности полос возбуждения ионов Sm^{3+} (рисунок 1а) и

к уменьшению интенсивности полос возбуждения ионов Tb^{3+} (рисунок 1б). Установлено, что величины длин волн максимумов интенсивности полос возбуждения ионов Sm^{3+} ($\lambda_{рег} = 602$ нм) в твердых растворах $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$, $La_{0,98}Sm_{0,02}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ отличаются незначительно. Такое же незначительное отличие значений длин волн максимумов интенсивности полос возбуждения наблюдается и для исследованных твердых растворов, содержащих ионы Tb^{3+} . Установлено, что спектр возбуждения фотолюминесценции твердого раствора $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, полученный при $\lambda_{рег} = 450$ нм, содержит лишь одну интенсивную полосу возбуждения с максимумом длины волны при 324 нм, которая перекрывается с полосой возбуждения ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} твердых растворов $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$, $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$.

Спектр фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм твердого раствора $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ содержит также одну интенсивную полосу фотолюминесценции с максимумом при 420 нм, которая перекрывается с полосой возбуждения ионов Sm^{3+} твердого раствора $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$ с максимумом при 408 нм. В связи с этим для ионов Sm^{3+} , Sb^{3+} твердого раствора $La_{0,98}Sm_{0,02}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ выполняется основное условие существования эффекта сенсibilизации, когда полоса фотолюминесценции сенсibilизатора (Sb^{3+}) перекрывается с полосой возбуждения (поглощения) активатора (Sm^{3+}). По этой причине замещение в твердом растворе 2 % ионов In^{3+} ионами Sb^{3+} приводит к значительному увеличению всех полос фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм (рисунок 2а). Анализ спектров возбуждения и спектров фотолюминесценции твердых растворов $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$ (рисунок 1б), $La_{0,93}Tb_{0,07}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (рисунок 2б) показывает, что единственная полоса фотолюминесценции ионов Sb^{3+} имеет максимум длины волны 420 нм, а ближайшая к ней полоса возбуждения люминесценции твердого раствора $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$ имеет максимум длины волны 380 нм, т. е. основное условие сенсibilизации не выполняется. По этой причине поглощенная энергия ионами Sb^{3+} твердого раствора $La_{0,93}Tb_{0,07}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ не передается ионам Tb^{3+} и эффект сенсibilизации в данном случае отсутствует. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ при $\lambda_{возб} = 275, 320, 365, 408$ нм, приведенные на рисунках 2в, г, д, е, показывают, что замещение в кристаллической решетке твердого раствора $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$ 2 % ионов In^{3+} ионами Sb^{3+} приводит на спектрах фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм (рисунок 2в) к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Sm^{3+} . Однако анализ спектров фотолюминесценции этих твердых

растворов, полученных при $\lambda_{\text{возб}} = 275, 365, 408$ нм (рисунки 2г, д, е), показывает, что введение в кристаллическую решетку твердого раствора $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ 2 % ионов Sb^{3+} приводит к небольшому уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Sm^{3+} на этих спектрах.

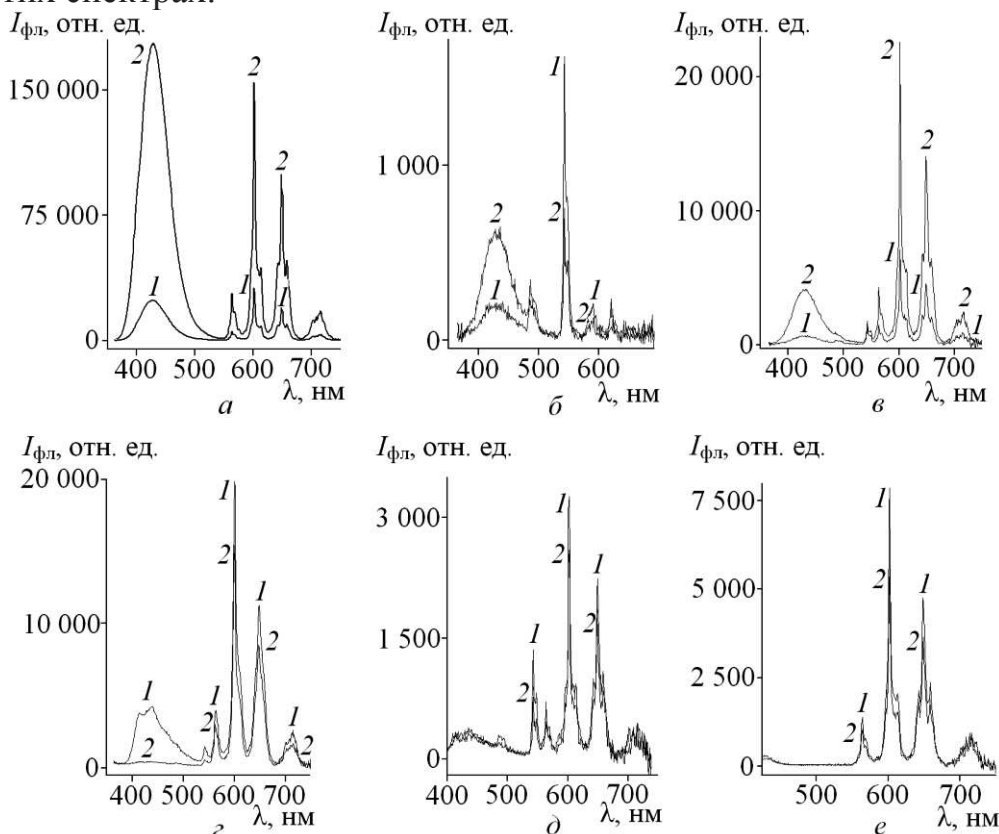


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ (а, 1), $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (а, 2), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (б, 1), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (б, 2); при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм (в), 275 нм (г), 365 нм (д), 408 нм (е) твердых растворов $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2)

Следовательно, полученные результаты показывают, что ионы Sb^{3+} являются хорошими сенсбилизаторами фотолюминесценции ионов Sm^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, т. к. в этом случае выполняется основное условие сенсбилизации, когда полоса фотолюминесценции сенсбилизатора (Sb^{3+}) перекрывается с полосой возбуждения (поглощения) активатора (Sm^{3+}), а при других значениях $\lambda_{\text{возб}}$ это условие сенсбилизации не выполняется.