

Е.К. Южно, асп.,

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук,  
[bashkirov@belstu.by](mailto: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  
 $\text{LaInO}_3$ , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$**

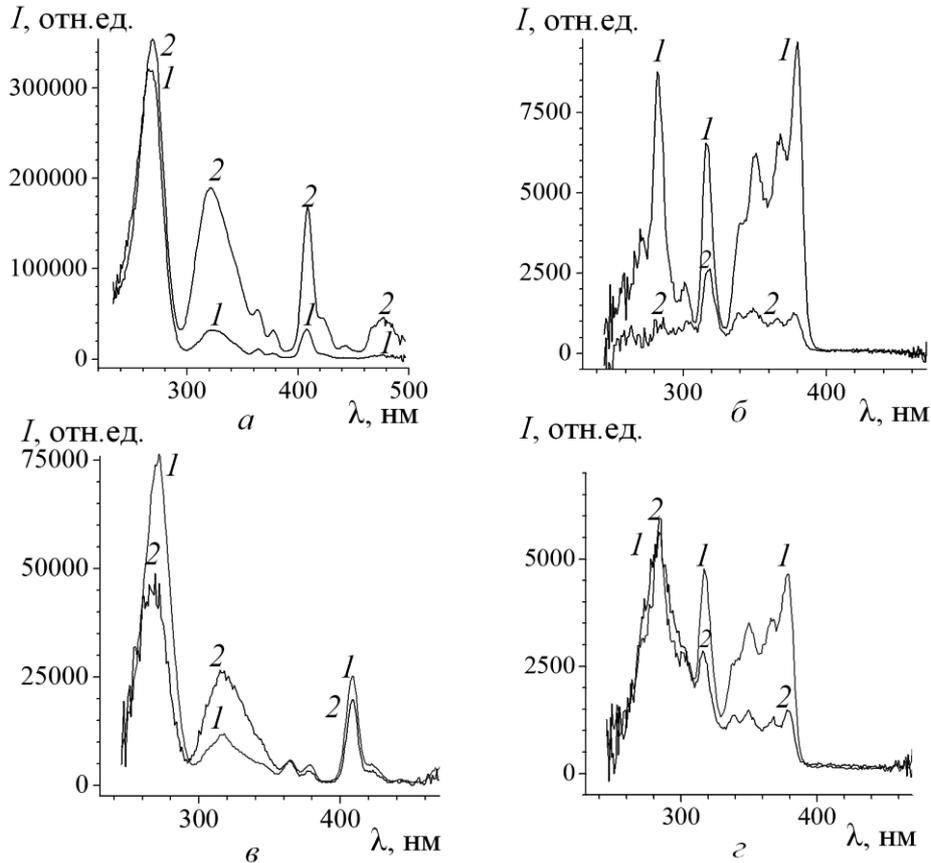
В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованию спектров возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами редкоземельных элементов, излучающих свет в видимой области и являющихся перспективными фотолюминофорами для изготовления светодиодов белого света.

Твердофазным методом из оксидов  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа  $\text{GdFeO}_3$  ( $a < b < c$ ). Образцы твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , были однофазными, а образцы твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ , содержали примесную фазу  $\text{LaSbO}_3$ . Так как концентрация легирующих ионов  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  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  $\text{LaInO}_3$ .

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  $\text{Sm}^{3+}$  (602 нм) и ионов  $\text{Tb}^{3+}$  (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.



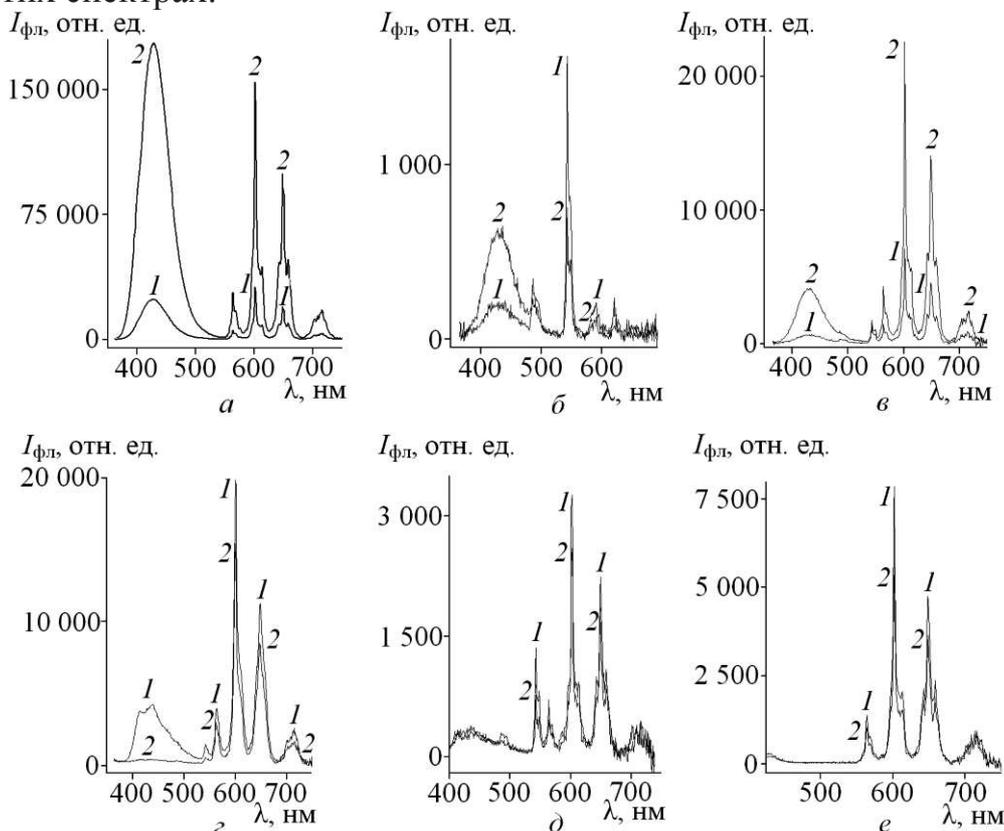
**Рисунок 1 – Спектры возбуждения люминесценции твердых растворов  $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (2) при  $\lambda_{\text{рег}} = 602$  нм (а);  $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (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  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  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  $\text{In}^{3+}$  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  $\text{Sb}^{3+}$  приводит к повышению интенсивности полос возбуждения ионов  $\text{Sm}^{3+}$  (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  $\text{Sb}^{3+}$  приводит к небольшому уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  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  $\text{Sb}^{3+}$  являются хорошими сенсбилизаторами фотолюминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм, т. к. в этом случае выполняется основное условие сенсбилизации, когда полоса фотолюминесценции сенсбилизатора ( $\text{Sb}^{3+}$ ) перекрывается с полосой возбуждения (поглощения) активатора ( $\text{Sm}^{3+}$ ), а при других значениях  $\lambda_{\text{возб}}$  это условие сенсбилизации не выполняется.