

НЕОРГАЊІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011

*Е. К. ЮХНО¹, Л. А. БАШКИРОВ¹, П. П. ПЕРШУКЕВИЧ²,
Н. А. МИРОНОВА-УЛМАНЕ³, А. Г. ШАРАКОВСКИЙ³*

**СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА,
ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Pr³⁺, Nd³⁺, Cr³⁺**

¹*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: bashkirov@belstu.by*

²*Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by*

³*Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия,
e-mail: anatolijs.sarakovskis@cfi.lu.lv*

Исследованы спектры возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов La_{0,997}Pr_{0,003}InO₃, La_{0,98}Nd_{0,02}InO₃, La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}InO₃, La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}In_{0,99}Cr_{0,01}O₃, LaIn_{0,99}Cr_{0,01}O₃. Установлено, что ионы Cr³⁺, введенные в под-решетку ионов In³⁺ твердого раствора La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}In_{0,99}Cr_{0,01}O₃, являются сенсбилизаторами фотолюминесценции ионов Nd³⁺ при их возбуждении светом видимой области спектра ($\lambda = 445$ нм).

Ключевые слова: индат лантана, твердый раствор, спектры возбуждения и фотолюминесценции, сенсбилизатор.

E. K. YUKHNO¹, L. A. BASHKIROV¹, P. P. PERSHUKEVICH², N. MIRONOVA-ULMANE³, A. SARAKOVSKIS³

**EXCITATION AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF SOLID SOLUTIONS BASED
ON LANTHANUM INDATE WITH PEROVSKITE STRUCTURE DOPED BY Pr³⁺, Nd³⁺, Cr³⁺ IONS**

¹*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: bashkirov@belstu.by*

²*B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: p.persh@ifanbel.bas-net.by*

³*Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Riga, Latvia, e-mail: anatolijs.sarakovskis@cfi.lu.lv*

Excitation and photoluminescence spectra of La_{0,997}Pr_{0,003}InO₃, La_{0,98}Nd_{0,02}InO₃, La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}InO₃, La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}In_{0,99}Cr_{0,01}O₃, LaIn_{0,99}Cr_{0,01}O₃ solid solutions have been studied. It has been found that Cr³⁺ ions incorporated into the In³⁺ sublattice of La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}In_{0,99}Cr_{0,01}O₃ solid solution can act as Nd³⁺ photoluminescence sensitizers under the excitation by visible light ($\lambda = 445$ nm).

Keywords: lanthanum indate, solid solution, excitation and photoluminescence spectra, sensitizer.

Введение. В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованиям спектров возбуждения люминесценции, спектров фотолюминесценции твердых растворов на основе LaInO₃ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, излучающих свет в видимой области [1–4]. В меньшей степени исследованы фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе LaInO₃, легированного ионами Nd³⁺, излучающих свет в ИК-области спектра (1,06 мкм), а также ионами Cr³⁺, выполняющих роль сенсбилизатора или активатора [5, 6]. В литературе отсутствуют публикации работ, посвященных исследованию фотолюминесцентных свойств твердых растворов на основе LaInO₃, легированного одновременно ионами Pr³⁺, Nd³⁺, а также Cr³⁺.

В настоящей работе твердофазным методом проведен синтез твердых растворов на основе индата лантана со структурой перовскита La_{0,997}Pr_{0,003}InO₃, La_{0,98}Nd_{0,02}InO₃, La_{0,977}Pr_{0,003}Nd_{0,02}InO₃,

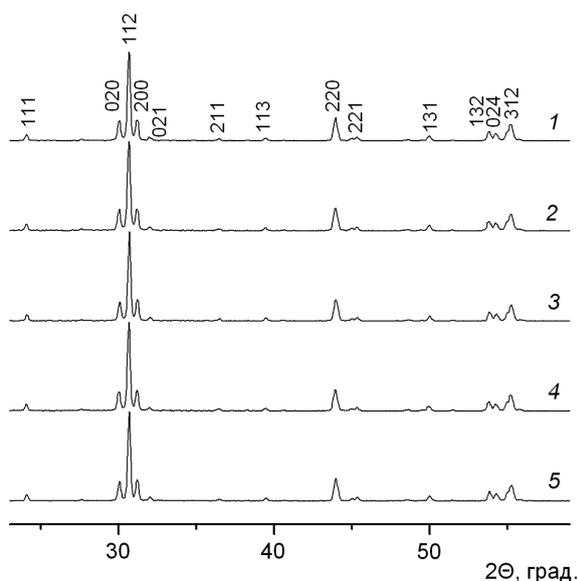


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы индатов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (2), $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (3), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (4), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (5)

$\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, получены и проанализированы их спектры возбуждения люминесценции и спектры фотолюминесценции в области длин волн 250–1150 нм.

Методика эксперимента. Синтез керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 со структурой перовскита $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ проведен твердофазным методом из смесей оксидов лантана (La_2O_3), празеодима (Pr_6O_{11}), неодима (Nd_2O_3), индия (In_2O_3), хрома (Cr_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана и неодима были предварительно обожжены на воздухе при температуре 1273 К в течение часа. Исходные оксиды, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette фирмы Fritch с добавлением этанола в стаканчиках с шарами из диоксида циркония. Полученную шихту прессовали в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали на воздухе при температуре 1523 К в течение 6 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 6 ч. Рентгеновские дифрактограммы образцов индатов получали на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитывали с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTR. Измерения спектров возбуждения люминесценции и спектров фотолюминесценции керамических образцов проводили при 300 К на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23 в Институте физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-120.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных образцов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 1) показал, что они являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 ($a < c / \sqrt{2} < b$) [7], параметры которой приведены в табл. 1. Из-за небольших количеств легирующих ионов Pr^{3+} , Nd^{3+} , Cr^{3+} параметры кристаллической решетки всех исследованных твердых растворов отличаются незначительно от соответствующих параметров кристаллической решетки LaInO_3 [8].

Т а б л и ц а 1. Параметры a , b , c и объем элементарной ячейки V , степень орторомбического искажения ϵ для твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} , Nd^{3+} , Cr^{3+}

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c/\sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\epsilon = (b - a) / a$	
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$	5,741	5,939	8,237	280,8	0,0345	5,824
$\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$	5,736	5,944	8,229	280,6	0,0363	5,819
$\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$	5,725	5,937	8,225	279,5	0,0370	5,816
$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$	5,739	5,939	8,236	280,8	0,0348	5,824
$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$	5,726	5,936	8,226	279,6	0,0367	5,817
LaInO_3 [8]	5,712	5,933	8,220	278,5	0,0387	5,812

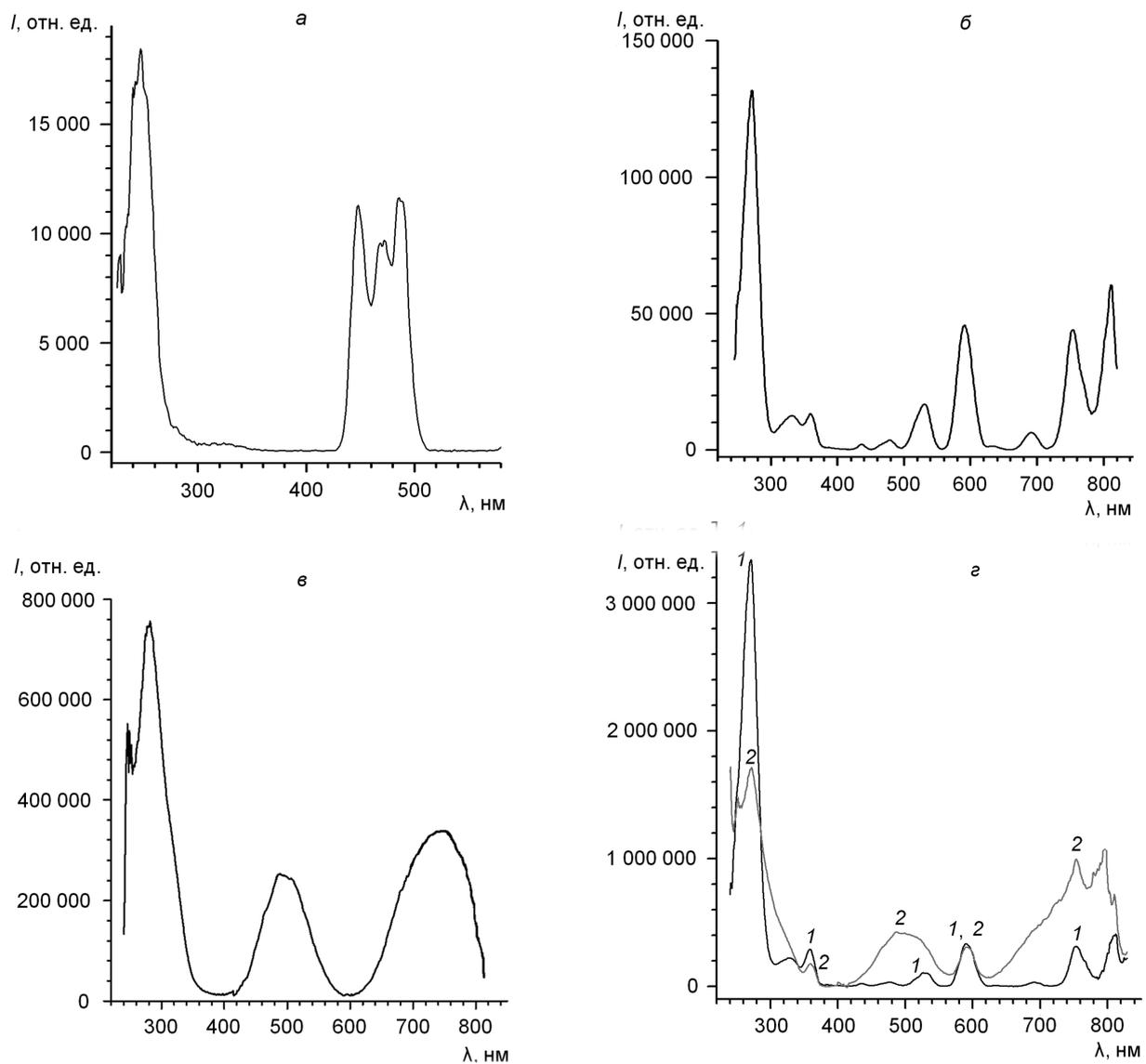


Рис. 2. Спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ при $\lambda_{\text{пер}} = 655$ нм (а); $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ при $\lambda_{\text{пер}} = 1080$ нм (б); при $\lambda_{\text{пер}} = 900$ нм $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (в), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (г, 1), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (г, 2)

На рис. 2 а, б приведены спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, которые, согласно литературным [1, 9] и нашим данным, в ряду твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ имеют наибольшую интенсивность полос возбуждения и полос фотолюминесценции. В интервале длин волн 220–600 нм на спектре возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{пер}} = 655$ нм) твердого раствора $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ присутствуют две полосы возбуждения. Согласно [1], наиболее интенсивная полоса возбуждения с максимумом при длине волны $\lambda = 247$ нм обусловлена переходом $4f^2 \rightarrow 4f5d$ электронов ионов Pr^{3+} . В области длин волн 430–520 нм присутствует менее интенсивная полоса возбуждения с тремя близкорасположенными максимумами при длинах волн 448, 470, 488 нм (табл. 2). Для пар максимумов длин волн 448, и 470 нм и 470, 488 нм величины энергетического интервала полос этих пар равны 1041 и 785 см^{-1} соответственно. На спектре возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (рис. 2, б) присутствует интенсивная полоса возбуждения ($\lambda_{\text{пер}} = 1080$ нм) с максимумом при длине волны 272 нм, а в интервале длин волн 300–850 нм присутствует несколько менее интенсивных полос возбуждения, значения максимумов длин волн которых приведены в табл. 2, отличающихся незначительно от данных, приведенных в работе [6].

Т а б л и ц а 2. **Максимумы длин волн полос возбуждения (λ), их обратных значений (ν) для твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$**

$\lambda_{\text{рег}} = 655 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{рег}} = 1080 \text{ нм}$		$\lambda_{\text{рег}} = 900 \text{ нм}$			
$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$	
$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$
247	40486	–	–	–	–	–	–
–	–	272	36765	271	36900	272	36765
–	–	332	30120	330	30303	–	–
–	–	359	27855	358	27933	359	27855
448	22321	436	22936	435	22989	–	–
470	21277	479	20877	476	21008	–	–
488	20492	–	–	–	–	487	20534
–	–	531	18832	527	18975	–	–
–	–	591	16920	590	16949	591	16920
–	–	691	14472	691	14472	–	–
–	–	754	13263	754	13263	754	13263
–	–	811	12330	812	12315	797	12547

На рис. 2, в приведен спектр возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 900 \text{ нм}$) твердого раствора $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, в котором 1% ионов In^{3+} индата лантана LaInO_3 замещено ионами Cr^{3+} . Спектр возбуждения твердого раствора $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ содержит в интервалах длин волн 240–360, 420–580 и 620–800 нм три интенсивные полосы возбуждения с максимумами длин волн при 283, 494 и 735 нм, две величины которых (283, 735 нм) отличаются незначительно от величин максимумов длин волн полос возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (272, 754 нм). Максимум полосы возбуждения твердого раствора $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ при $\lambda = 494 \text{ нм}$ отличается незначительно от максимума длины волны полосы спектра возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ нм}$).

На спектре возбуждения фотолюминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 900 \text{ нм}$) твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (рис. 2, з, кривая 1), в редкоземельной подрешетке которого расположены ионы-активаторы люминесценции Pr^{3+} , Nd^{3+} , присутствуют полосы возбуждения ионов Nd^{3+} с максимумами длин волн, отличающихся незначительно от величин максимумов длин волн полос возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$. Следует также отметить, что полоса возбуждения ионов Pr^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ малой интенсивности с двумя максимумами (435, 476 нм) перекрывается с двумя полосами возбуждения ионов Nd^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 436$ и 479 нм). Вероятно, незначительная интенсивность полос возбуждения ионов Pr^{3+} вызвана их малым содержанием по сравнению с концентрацией ионов неодима (0,3 и 2% соответственно). По этой же причине на спектре возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 2, з, кривая 2), в подрешетке ионов In^{3+} которого расположены ионы Cr^{3+} (1%), вероятно, присутствует полоса возбуждения ионов Pr^{3+} ($\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ нм}$), но она перекрывается с интенсивной и широкой полосой возбуждения ионов Cr^{3+} твердого раствора $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 494 \text{ нм}$, рис. 2, в). При этом интенсивность полосы возбуждения ионов Nd^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ с максимумом при 487 нм и дублета при 754, 797 нм (рис. 2, з, кривая 2) значительно больше, чем интенсивность соответствующих полос возбуждения твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (рис. 2, з, кривая 1).

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$ твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (а), $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (б), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (в). На спектре фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ в интервале длин волн 400–750 нм (сине-красная область спектра видимого света) наблюдаются три интенсивные полосы фотолюминесценции, состоящие из нескольких максимумов длин волн и две полосы фотолюминесценции небольшой интенсивности с максимумами длин волн при 430 и 539 нм. Согласно [1, 10], интенсивные полосы фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ с максимумами длин волн при 496, 655 и 741 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 260 \text{ нм}$) обусловлены $f-f$ переходами электронов ионов Pr^{3+} $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ и $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ соответственно. На спектрах фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$

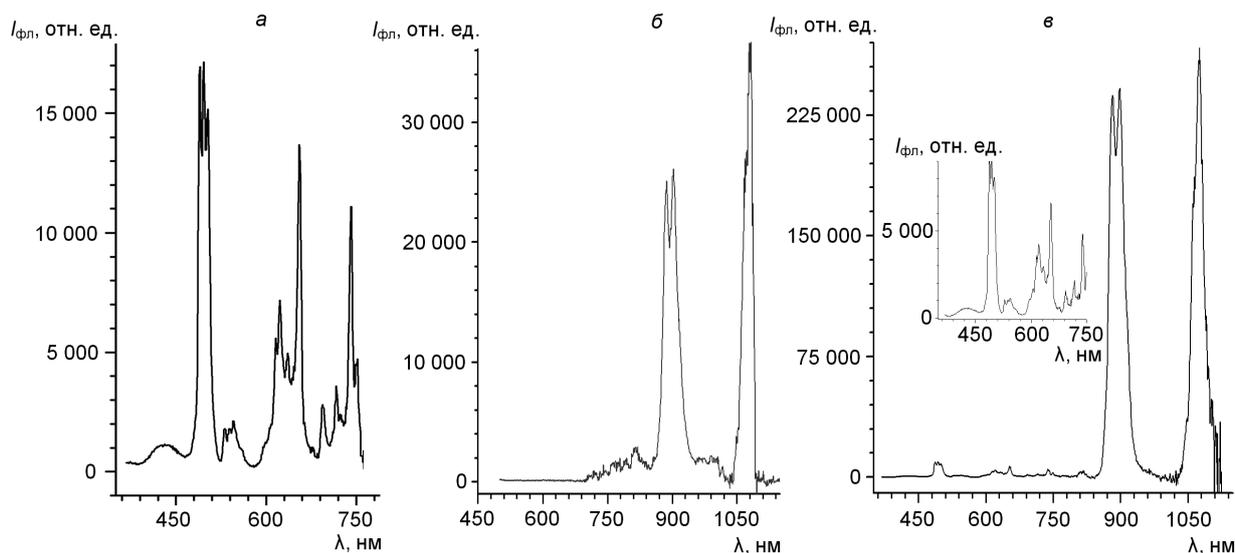


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$ (а), $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (б), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (в)

($\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм) в интервале длин волн 400–1150 нм (рис. 3, б) наблюдаются две интенсивные полосы фотолюминесценции с двумя максимумами длин волн каждой полосы при 887, 903 нм и $\approx 1070, 1080$ нм (ИК-область спектра), обусловленные, согласно [11–13], $f-f$ переходами электронов ионов Nd^{3+} ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ соответственно.

На спектре фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (рис. 3, в) в интервале длин волн 450–750 нм присутствуют три полосы фотолюминесценции очень небольшой интенсивности ионов Pr^{3+} (рис. 3, в, вставка), а в интервале длин волн 760–1120 нм присутствуют две интенсивные полосы фотолюминесценции ионов Nd^{3+} с максимумами длин волн, отличающихся незначительно от величин максимумов длин волн полос фотолюминесценции ионов Nd^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$. Вероятно, такая незначительная интенсивность полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} по сравнению с интенсивностью полос фотолюминесценции ионов Nd^{3+} в твердом растворе $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ обусловлена их малым содержанием (0,3%) по сравнению с содержанием ионов Nd^{3+} (2%) в этом твердом растворе.

Спектр фотолюминесценции твердого раствора $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 4, кривая 3) в интервале длин волн 500–1100 нм содержит лишь одну размытую от 700 до 1100 нм интенсивную полосу фотолюминесценции ионов Cr^{3+} . На спектре фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 4, кривая 2) в интервале длин волн 400–700 нм присутствуют лишь полосы небольшой интенсивности ионов Pr^{3+} , а в интервале длин волн 700–1100 нм – две интенсивные полосы фотолюминесценции ионов Nd^{3+} и полоса фотолюминесценции ионов Cr^{3+} с размытым максимумом из-за ее перекрытия с интенсивными полосами фотолюминесценции ионов Nd^{3+} в этом интервале длин волн. Анализ полученных спектров фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм, 445 нм твердых растворов $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (рис. 4, кривые 1), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 4, кривые 2) показывает, что введение в подрешетку ионов In^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ 1% ионов Cr^{3+} приводит к уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} как при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм, так и при $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм (рис. 4 а, б, вставки).

Сравнение спектров фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм твердых растворов $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (рис. 4, а) показывает, что введение в твердый раствор $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ 1% ионов Cr^{3+} также приводит к уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Nd^{3+} . Однако сравнение спектров фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм этих двух твердых растворов (рис. 4, б) показывает, что в данном случае введение в твердый раствор $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ 1% ионов хрома Cr^{3+} приводит к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Nd^{3+} с максимумами длин волн при 886, 902 и 1079 нм (рис. 4, б, табл. 3). Это показывает, что ионы Cr^{3+} , расположенные в подрешетке

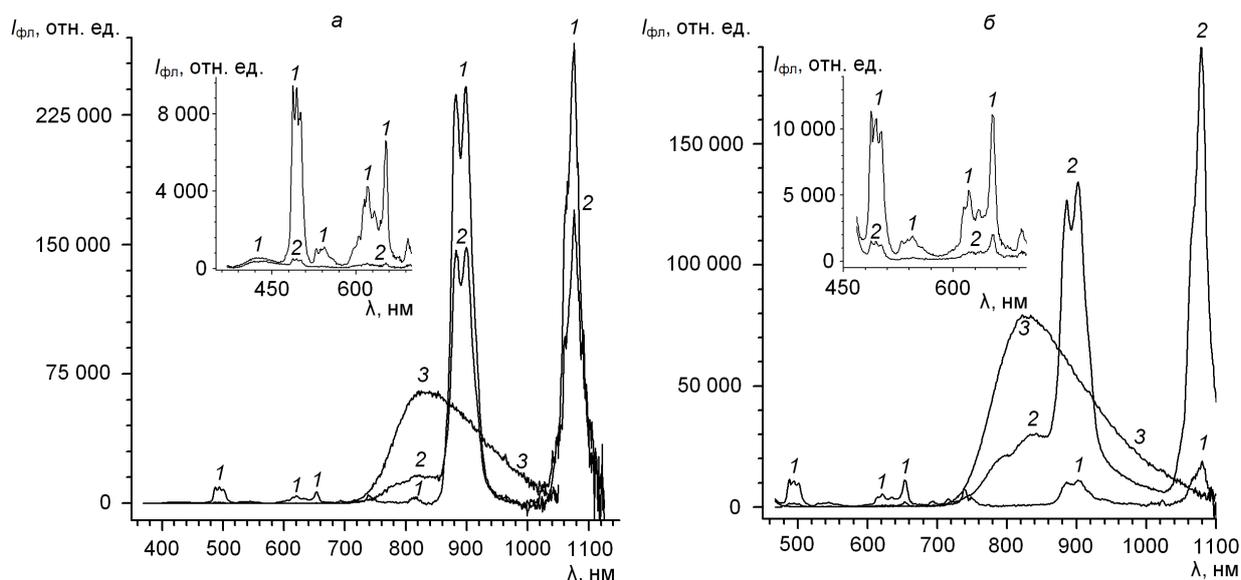


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (2), $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ (3) при $\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм (а) и 445 нм (б)

ионов In^{3+} орторомбической структуры перовскита твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, играют роль сенсбилизатора люминесценции ионов Nd^{3+} при их возбуждении видимым светом с $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм, что согласуется с данными, полученными в работе [10].

Следовательно, поглощенная ионами Cr^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ энергия при их возбуждении видимым светом ($\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм) передается неактивированным ионам-активаторам Nd^{3+} . Такая передача энергии возможна, так как полоса фотолюминесценции ионов Cr^{3+} с максимумом длин волн при 825 нм (рис. 4, б, кривая 3) перекрывается с полосами возбуждения (поглощения) ионов Nd^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ с максимумами длин волн при 754, 797 нм (табл. 2, рис. 2, з, кривая 2).

Т а б л и ц а 3. Максимумы длин волн полос фотолюминесценции ($\lambda_{\text{люм}}$) и их обратные значения ($\nu_{\text{люм}}$) для твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм

$\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$	
$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{люм}}, \text{нм}$	$\nu_{\text{люм}}, \text{см}^{-1}$
489	20450	—	—	488	20492	488	20492
494	20243	—	—	495	20202	494	20243
501	19960	—	—	502	19920	502	19920
530	18868	—	—	530	18868	—	—
538	18587	—	—	538	18587	—	—
544	18382	—	—	545	18349	—	—
615	16260	—	—	615	16260	—	—
622	16077	—	—	621	16103	—	—
635	15748	—	—	634	15773	—	—
654	15291	—	—	653	15314	653	15314
694	14409	—	—	693	14430	—	—
715	13986	—	—	717	13947	—	—
740	13514	—	—	740	13514	—	—
—	—	—	—	748	13369	—	—
—	—	—	—	—	—	≈840	11905
—	—	887	11274	886	11287	886	11287
—	—	903	11074	902	11086	902	11086
—	—	≈1070	9345	≈1070	9345	—	—
—	—	1081	9251	1080	9259	1079	9268

Заключение. Твердофазным методом проведен синтез однофазных образцов твердых растворов $\text{La}_{0,997}\text{Pr}_{0,003}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$, $\text{LaIn}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ на основе индата лантана LaInO_3 и изучены их спектры возбуждения и спектры фотолюминесценции при комнатной температуре. Установлено, что на спектрах фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ в интервале длин волн 450–750 нм присутствуют три полосы фотолюминесценции очень небольшой интенсивности ионов Pr^{3+} , а в интервале длин волн 760–1120 нм присутствуют две интенсивные полосы фотолюминесценции ионов Nd^{3+} . Введение в подрешетку ионов In^{3+} твердого раствора $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{InO}_3$ 1% ионов Cr^{3+} приводит к уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} при длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 260$ и 445 нм, а интенсивность полос фотолюминесценции ионов Nd^{3+} на спектре фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм сильно увеличивается и, следовательно, ионы Cr^{3+} в твердом растворе $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Nd}_{0,02}\text{In}_{0,99}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_3$ являются сенсбилизатором фотолюминесценции ионов Nd^{3+} при их возбуждении излучением видимой области спектра.

Список использованной литературы

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. Lakshminarasimhan, N. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 —A reinvestigation of luminescence of d^{10} metal ions / N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – Vol. 41. – P. 724–731.
3. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED / An Tang [et al.]. // *Optoelec. Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 5, N 10. – P. 1031–1034.
4. Lee, G.-H. Solid solution red phosphors for white LED / G.-H. Lee, S. Kang // *J. Lumin.* – 2011. – Vol. 131. – P. 2582–2588.
5. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима индата $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ / И. Н. Кандидатова [и др.] // *Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ.* – 2011. – С. 71–74.
6. Кандидатова, И. Н. Спектры люминесценции твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,3$) со структурой перовскита / И. Н. Кандидатова // *Современные проблемы химии: сб. тез. докл. 14-й Междунар. конф. студентов и аспирантов*; Киев, 15–17 мая 2013 г. / Киевский ун-т. – Киев, 2013. – С. 149.
7. Круничка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов: в 2-х т. / С. Круничка. – М.: Мир, 1976. – Т. 1. – 353 с.
8. Физико-химические свойства индатов неодима, лантана / Г. С. Петров [и др.] // *Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ.* – 2010. – С. 103–107.
9. Магнитные и фотолюминесцентные свойства твердых растворов со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ ($0,001 \leq x \leq 0,003$) и $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0,007 \leq x \leq 0,05$) / Л. А. Башкиров [и др.] // *Сб. материалов. 2-го Белорус.-Латв. форума: Наука, инновации, инвестиции*; Минск, 11–12 декабря 2014 г. – Минск: БНТУ, 2014. – С. 85–87.
10. Кандидатова, И. Н. Физико-химические свойства твердых растворов на основе галлатов, индатов редкоземельных элементов со структурой перовскита: автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. Н. Кандидатова; БГУ. – Минск, 2014. – 24 с.
11. Писаренко, В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы / В. Ф. Писаренко // *Соросов. образоват. журн.* – 1996. – № 11. – С. 111–116.
12. Свиридов, Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Ю. Ф. Смирнов. – М.: Наука, 1976. – 266 с.
13. Свиридова, Р. К. Спектры кристаллов ScYO_3 , содержащих ионы Nd^{3+} / Р. К. Свиридова, П. А. Арсеньев // *Журн. прикл. спектроскопии.* – 1972. – Т. 17. – С. 888–890.

Поступила в редакцию 08.09.2015