

© Южно Е. К. *, Башкиров Л. А. *, Першукевич П. П. **, Слонская С. В. ***,
Миронова-Улмане Н. А.****, Шараковский А. С.****

**СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА LaInO_3
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Nd^{3+} , Cr^{3+}**

* Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, 220006, Минск, ул. Свердлова, 13 а,
e-mail: bashkirov@belstu.by

** Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,
Беларусь, 220072, Минск, пр. Независимости, 68

*** Белорусский государственный аграрный технический университет,
Беларусь, 220023, Минск, пр. Независимости, 99

**** Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Латвия, LV-1063, Рига, ул. Кенгарага, 8

Твердофазным методом получены однофазные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$ и при комнатной температуре исследованы их спектры возбуждения и фотолюминесценции. Установлено, что интенсивность полос возбуждения и фотолюминесценции исследованных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_3$ зависит от степени замещения ионов La^{3+} ионами Nd^{3+} . Наибольшую интенсивность полос фотолюминесценции в ИК области длин волн 850–950, 1040–1100, 1350–1370 нм имеет твердый раствор с $0.02 < x < 0.05$. Установлено, что замещение 0.5 % ионов In^{3+} в твердом растворе $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}$ (ионами Cr^{3+}) приводит к значительному увеличению интенсивности всех полос фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм и уменьшению интенсивности всех полос фотолюминесценции при возбуждении светом с длинами волн $\lambda_{\text{возб}} = 358, 532, 585$ нм.

Ключевые слова: твердые растворы, индат лантана, рентгенофазовый анализ, спектры возбуждения люминесценции, спектры фотолюминесценции.

Введение. В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованиям спектров возбуждения люминесценции, спектров фотолюминесценции твердых растворов на основе LaInO_3 с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , излучающих свет в видимой области [1–5]. В меньшей степени исследованы фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе LaInO_3 , легированных ионами Nd^{3+} , люминесцирующих в ИК области спектра (1.06 мкм) [6, 7]. Активные элементы первых твердотельных лазеров были изготовлены из $\text{a-Al}_2\text{O}_3$, легированного ионами Cr^{3+} , а также из алюминатов, галлатов иттрия со структурами граната и перовскита, легированных ионами неодима Nd^{3+} . В связи с этим исследованию оптических спектров ионов Nd^{3+} , Cr^{3+} в кристаллах и стеклах различных соединений посвящено большое количество работ [8–10]. В работе [9] приведены достоинства и недостатки таких активных элементов твердотельных лазеров, описаны механизмы

Поступило 26 июня 2015 г.

концентрационного тушения, в том числе процесс кросс-релаксации, подробно обсуждены схема уровней энергии ионов Nd^{3+} и переходы между ними в кристаллической матрице иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В работе [7] исследованы спектры возбуждения люминесценции и спектры фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_3$, в котором 10 % ионов лантана La^{3+} замещены ионами Nd^{3+} , что больше критической величины (~ 5 %), выше которой наблюдается концентрационное тушение люминесценции ионов Nd^{3+} . Фотолюминесценция пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ наблюдалась в кристаллах EuAlO_3 и $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, легированных ионами Cr^{3+} [11]. Исследования фотолюминесценции пар ионов $\text{Cr}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ в TbAlO_3 , легированном ионами Cr^{3+} , приведены в [12]. В работе [7] отмечается, что введение в твердый раствор $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_3$ 0.5 % ионов Cr^{3+} приводит к увеличению фотолюминесценции ионов Nd^{3+} при их возбуждении видимым светом. Однако систематическое исследование влияния ионов Cr^{3+} на фотолюминесценцию ионов Nd^{3+} , введенных в кристаллическую решетку LaInO_3 , отсутствует.

В настоящей работе впервые твердофазным методом проведен синтез твердых растворов на основе индата лантана со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $0.007 < x < 0.05$, а также $\text{La}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$. Получены и проанализированы их спектры возбуждения и спектры фотолюминесценции в области длин волн 250–1450 нм.

Методика эксперимента. Синтез керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) и $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$ проведен твердофазным методом из оксидов: La_2O_3 , Nd_2O_3 , In_2O_3 , Cr_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию «хч». La_2O_3 и Nd_2O_3 были предварительно обожжены на воздухе при температуре 1273 К в течение 1 ч. Исходные оксиды, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и измельчали в планетарной мельнице Pulverizette фирмы Fritch с добавлением этанола в стаканчиках с шарами из диоксида циркония. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки и обжигали на воздухе при температуре 1523 К в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия. Для исключения взаимодействия таблеток с материалом подложки образцы отделяли от подложки тонким слоем шихты того же состава, что и сами таблетки (таблетки между собой не контактировали). В течение первого обжига твердофазные реакции, приводящие к образованию твердого раствора, по-видимому, проходили не полностью. Для их завершения и достижения однородного распределения легирующих ионов Nd^{3+} , Cr^{3+} по объему образовавшегося твердого раствора таблетки после первого обжига дробили, снова измельчали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5 x 5 мм, которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 6 ч. Полученные керамические образцы были использованы для исследования теплового расширения синтезированных образцов. От этих брусков откалывали кусочки длиной ~ 5–7 мм, которые использовали для исследования их фотолюминесцентных и магнитных свойств. Рентгеновские дифрактограммы образцов получены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Сi α -излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP. Измерения спектров возбуждения люминесценции и спектров фотолюминесценции проводили при 300 К на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23 в Институте физики ПАН Беларуси. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-120.

Результаты и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные образцы индатов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$ являются однофазными. Параметры a , b , c , определенные с точностью ± 0.001 Å, соответствуют элементарной ячейке орторомбически иска-

Таблица 1

Параметры a, A, c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения e для твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами $\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c/a/2, A$
	a, A	$b, \text{Å}$	c, A	$V, \text{Å}^3$	$e, \text{кг}^2$	
$\text{La}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{InO}_3$	5.732	5.943	8.226	280.2	3.68	5.817
$\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{InO}_3$	5.736	5.944	8.229	280.6	3.63	5.819
$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{InO}_3$	5.724	5.937	8.220	279.3	3.72	5.812
$\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$	5.725	5.937	8.225	279.5	3.70	5.816
$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$	5.726	5.941	8.225	279.8	3.75	5.816
LaInO_3 [14]	5.712	5.933	8.220	278.5	3.87	5.812
NdInO_3 [14]	5.631	5.897	8.133	270.1	4.72	5.751

женной структуры перовскита типа GdFeO_3 ($a < c < 2b$) [13] (табл. 1). Однофазность полученных образцов и значения параметров a, b, c согласуются с данными работы [14], в которой показано, что в системе $\text{LaInO}_3 - \text{NdInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с орторомбически искаженной структурой перовскита, степень искажения которой ($e = (b - a)/a$) увеличивается с увеличением содержания ионов Nd^{3+} в твердом растворе постепенно от величины $3.87 \cdot 10^{-2}$ для LaInO_3 до $4.72 \cdot 10^{-2}$ для NdInO_3 .

На рис. 1, а видно, что интенсивность всех полос возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 1080$ нм для исследованных твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) зависит от содержания в них ионов Nd^{3+} . Наибольшую интенсивность с максимумом при $\lambda = 271$ нм имеет твердый раствор при $x = 0.05$ (рис. 1, а, кривая 3). Наибольшая интенсивность полос наблюдается для твердого раствора с $x = 0.02$ при длинах волн 592, 753, 812 нм (рис. 1, а, кривая 2). Интенсивность полос возбуждения с максимумами при $\lambda = 332$ и 359 нм для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.02$ и 0.05 практически одинакова, а интенсивность этих полос для твердого раствора с $x = 0.007$ меньше, чем для твердых растворов с $x = 0.02$ и 0.05 (рис. 1, а).

Полосы возбуждения полученных спектров для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ (рис. 1, а) имеют небольшую ширину. Для твердого раствора с $x = 0.05$ ширина по-

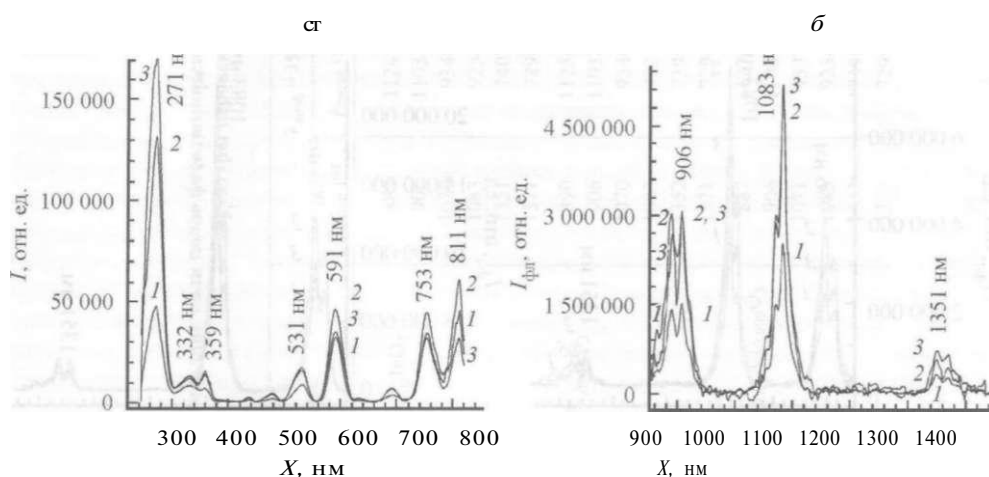


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 1080$ нм (а) и спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 358$ нм (б) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3).

Максимумы длин волн полос возбуждения (λ), их обратных значений (ν) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.02, 0.05$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{InO}_3$ и $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, значения ширины полос возбуждения на полувысоте ($\Delta\lambda$) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{InO}_3$ и $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$

$\lambda_{\text{exc}} = 1080 \text{ нм}$					$\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ нм}$					
$\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{InO}_3$			$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$			$\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$		
$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$
272	36765	271	36900	29	272	36765	37	283	35336	52
332	30120	332	30120	47	—	—	—	—	—	—
359	27855	359	27855	23	360	27778	19	—	—	—
436	22936	437	22883	13	440	22727	18	—	—	—
479	20877	479	20877	24	486	20576	53	494	20243	79
531	18832	531	18832	29	527	18975	34	—	—	—
591	16920	591	16920	29	591	16920	26	—	—	—
691	14472	692	14451	26	705	14184	76	—	—	—
754	13263	753	13280	31	752	13298	40	735	13605	128
811	12330	811	12330	26	812	12315	26	—	—	—

Полос возбуждения на полувысоте ($\Delta\lambda$) составляет 13—47 нм (табл. 2). Интенсивность полос фотолюминесценции спектров, полученных при длинах волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$), равных 358 нм (рис. 1, б), 532 нм (рис. 2, а) и 585 нм (рис. 2, б), отвечающих максимумам полос возбуждения (рис. 1, а), зависит от содержания ионов Nd^{3+} в индатах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$. При этом интенсивность всех полос фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.02$ и 0.05 значительно больше, чем для твердого раствора с $x = 0.007$, а интенсивности полос для растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.02$ и 0.05 отличаются незначительно. На всех спектрах фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 358, 532, 585 \text{ нм}$) присутствуют две интенсивные полосы в ИК области длин волн 850—950 нм, 1040—1100 нм и полоса небольшой интенсивности в области 1350—1370 нм. Согласно литературным данным [9, 10, 15], эти полосы обусловлены переходами $f-f$ электронов ионов неодима Nd^{3+} с возбужденного уровня $^4F_7/2$ на ниж-

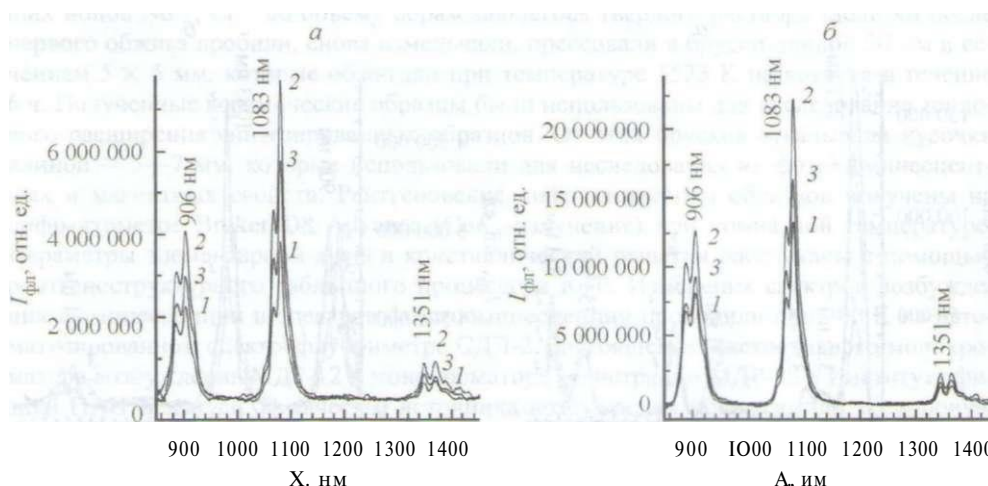


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$ (а) и при $\lambda_{\text{возб}} = 585 \text{ нм}$ (б) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3).

Таблица 3

Максимумы длин волн полос фотолюминесценции ($\lambda_{\text{эм}}$) и их обратные значения ($\chi_{\text{эм}}$), штарковское расщепление термов кристаллическим полем структуры перовскита ($A\lambda$) и f - f переходы, обуславливающие излучение для твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Nd^{3+} , Cr^{3+}

Состав	$\lambda_{\text{возб}} = 358 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{возб}} = 585 \text{ нм}$			//Переходы
	$\lambda_{\text{эм}}$, см ⁻¹	$A\lambda$, см ⁻¹	$\chi_{\text{эм}}$, нм	$\lambda_{\text{эм}}$, см ⁻¹	$A\lambda$, см ⁻¹	$\chi_{\text{эм}}$, нм	$\lambda_{\text{эм}}$, см ⁻¹	$A\lambda$, см ⁻¹	$\chi_{\text{эм}}$, нм	
$\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{InO}_3$	889	11248	210	890	11236	198	889	11248	210	" $^3P_2 - ^6P_2$ "
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1070	9346	112	1070	9346	112	1070	9346	112	" $^3P_2 - ^6P_0$ "
	1083	9234		1083	9234		1083	9234		
	1351	7402	108	1349	7413	108	1349	7413	108	$4^1G_{3/2} - 4^1I_{13/2}$
	1371	7294		1369	7305		1369	7305		
$\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$	890	11236	198	891	11223	185	888	11261	223	" $^3M - ^6P_2$ "
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1070	9346	112	1070	9346	112	1069	9355	113	" $^3P_2 - ^6P_1/2$ "
	1083	9234		1083	9234		1082	9242		
	1352	7396	102	1349	7413	114	1349	7413	108	$4^1G_{3/2} - 4^1I_{13/2}$
	1371	7294		1370	7299		1369	7305		
$\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}^{0.9995}\text{Cr}^{0.0005}\text{O}_3$	887	11274	236	891	11223	185	889	11249	211	$^4P_{5/2} - ^6P_2$
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1071	9337	103	1070	9346	104	1069	9355	121	$4^1G_{3/2} - 4^1I_{11/2}$
	1083	9234		1082	9242		1083	9234		
	1352	7396	97	1349	7413	104	1349	7413	108	$4^1G_{3/2} - 4^1I_{13/2}$
	1370	7299		1368	7309		1369	7305		

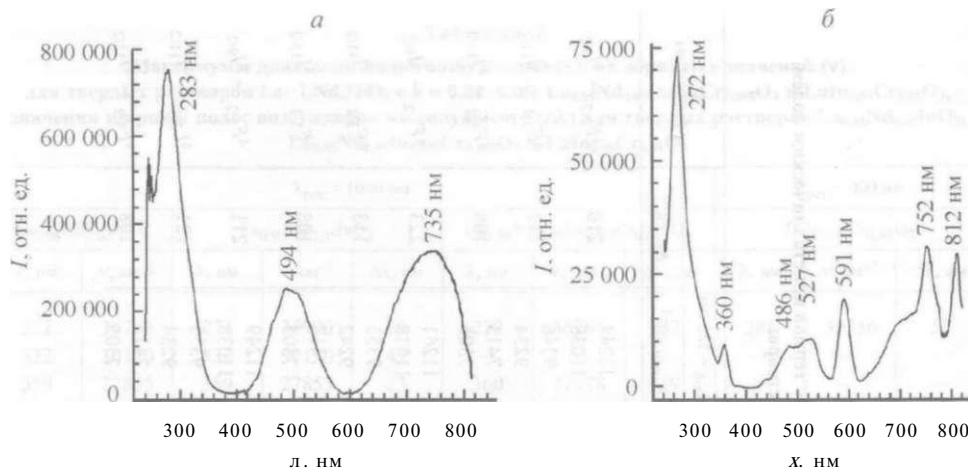


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции твердого раствора $\text{Ba1p}^{099}\text{Cr}^{001}\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{рег}} = 900$ нм (а) и твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{рег}} = 1080$ нм (б).

ние уровни $^4/9/2$, $^4/11/2$, $^4/13/2$. Наличие у каждой полосы фотолюминесценции двух максимумов, расположенных друг от друга не более чем на 20 нм, вероятно, обусловлено штарковским расщеплением мультиплетов $^4/9/2$, $^4/11/2$, $^4/13/2$ основного терма $^4/$ иона Nd^{3+} кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007, 0.02, 0.05$. Значения штарковского расщепления мультиплетов терма $^4/$ (Δv), рассчитанные по этим парам близкорасположенных максимумов полос, приведены в табл. 3. Их анализ показывает, что штарковское расщепление мультиплетов $^4/9/2$, $^4/11/2$, $^4/13/2$ невелико (не более 223 см^{-1}) и практически не зависит от концентрации ионов Nd^{3+} и длины волны возбуждающего излучения. Наибольшая величина расщепления наблюдается для мультиплета $^4/9/2$ ($\Delta v = 185-223 \text{ см}^{-1}$), а наименьшую величину Δv ($102-114 \text{ см}^{-1}$) демонстрирует мультиплет $^4/13/2$. Величина штарковского расщепления мультиплета $^4/11/2$ отличается незначительно от величины Δv мультиплета $^4/9/2$. На рис. 3, а приведен спектр возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 900$ нм) твердого раствора $\text{La1p}^{099}\text{Cr}^{001}\text{O}_3$, в котором 1 % ионов Pr^{3+} замещен ионами Cr^{3+} . На рис. 3, б приведен спектр возбуждения ($\lambda_{\text{рег}} = 1080$ нм) твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$, в котором 0.5% ионов Pr^{3+} замещено ионами Cr^{3+} . Спектр возбуждения твердого раствора $\text{La1p}^{099}\text{Cr}^{001}\text{O}_3$ (рис. 3, а) содержит в интервалах длин волн 240–360, 420–580 и 620–800 нм три интенсивные полосы, ширина которых на их полувысоте равна 52, 79 и 128 нм соответственно (табл. 2). Сравнение спектров возбуждения твердых растворов $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ (рис. 3, а) и $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ ($P^{\text{ис}} - U$ а, кривая 3), $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (рис. 3, б) показывает, что ширина полос возбуждения твердого раствора $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ значительно больше, чем для твердых растворов $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (табл. 2). Кроме того, число полос спектров возбуждения для твердых растворов $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ и $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$, содержащих ионы Nd^{3+} , больше, чем у спектра твердого раствора $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$, в котором ионы неодима отсутствуют. В спектрах возбуждения твердого раствора $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ в интервалах длин волн 420–580 и 620–800 нм наблюдается по одной широкой полосе (рис. 3, а). Для твердых растворов $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (рис. 1, а, кривая 3), $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ ($P^{\text{ис}} - 3$, б) в интервалах длин волн 420–580 и 620–800 нм характерно несколько полос. При этом полосы твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (рис. 3, б) являются более размытыми, чем полосы $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.051}\text{p}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (рис. 1, а, кривая 3), в котором отсутствуют ионы Cr^{3+} . Это связано с тем, что в интервале длин волн 420–550 нм полосы ионов

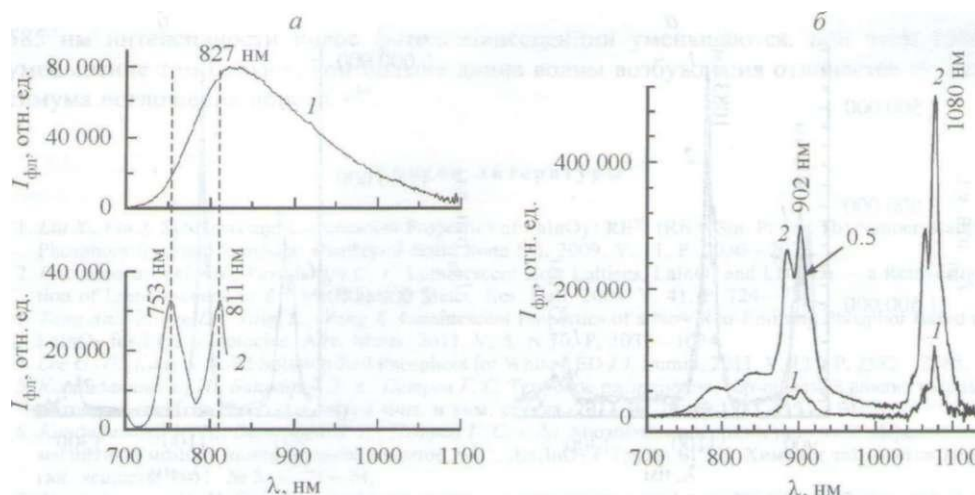


Рис. 4. Полоса фотолуминесценции твердого раствора $\text{BaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{возб}} = 445$ нм (1, *a*) и полоса возбуждения твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ при $\lambda_{\text{возб}} = 1080$ нм (2, *a*); спектры фотолуминесценции твердых растворов $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ (7) и $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм (*b*).

Nd^{3+} в твердом растворе $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ ($\lambda_{\text{макс}} = 479, 531$ нм) и ионов Cr^{3+} в твердом растворе $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{макс}} = 494$ нм) частично перекрываются, образуя широкую полосу с двумя максимумами при 486 и 527 нм (рис. 3, б, табл. 2) в спектрах возбуждения твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$. Спектр фотолуминесценции твердого раствора $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ (рис. 4, *a*, кривая 1) в интервале длин волн 700–1100 нм содержит лишь одну размытую полосу фотолуминесценции, с которой перекрывается полоса возбуждения ионов Nd^{3+} с двумя максимумами при $\lambda_{\text{макс}} = 753$ и 811 нм твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ (рис. 4, *a*, кривая 2). Следовательно, для пары ионов Nd^{3+} и Cr^{3+} , введенных в кристаллическую решетку индата лантана LaInO_3 в различные катионные подрешетки, выполняется основное условие сенсibilизации ионами Cr^{3+} фотолуминесценции ионов Nd^{3+} . Согласно этому условию, полоса фотолуминесценции сенсibilизатора должна перекрываться с полосой поглощения активатора. В связи с этим ионы Cr^{3+} , введенные в определенном количестве в кристаллическую решетку твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$, могут выполнять роль сенсibilизатора фотолуминесценции ионов Nd^{3+} . На рис. 4, б видно, что введение 0.5 % ионов Cr^{3+} в подрешетку ионов In^{3+} твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ приводит к значительному увеличению интенсивности всех полос фотолуминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм) твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (кривая 2) по сравнению с твердым раствором $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ (кривая 1). Это показывает, что поглощенная ионами Cr^{3+} энергия при возбуждении твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм передается ионам Nd^{3+} , т. е. ионы Cr^{3+} являются сенсibilизатором фотолуминесценции ионов Nd^{3+} . При возбуждении твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ светом с длинами волн меньше или больше величины максимального поглощения ионов Cr^{3+} (494 нм, рис. 3, *a*) количество поглощенной ионами Cr^{3+} энергии уменьшается, следовательно, снижается эффективность передачи энергии ионам Nd^{3+} . В связи с этим, как видно на рис. 5, возбуждение светом с длинами волн $\lambda_{\text{возб}}$, равными 358 (*a*), 532 (*б*), 585 нм (*в*) (кривые 2), твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ приводит к уменьшению интенсивности полос фотолуминесценции, расположенных в интервалах длин волн 1040–1100, 1350–1370 нм, по сравнению с интенсивностью полос твердого раствора $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ (кривые 7). При этом интенсивность полосы фотолу-

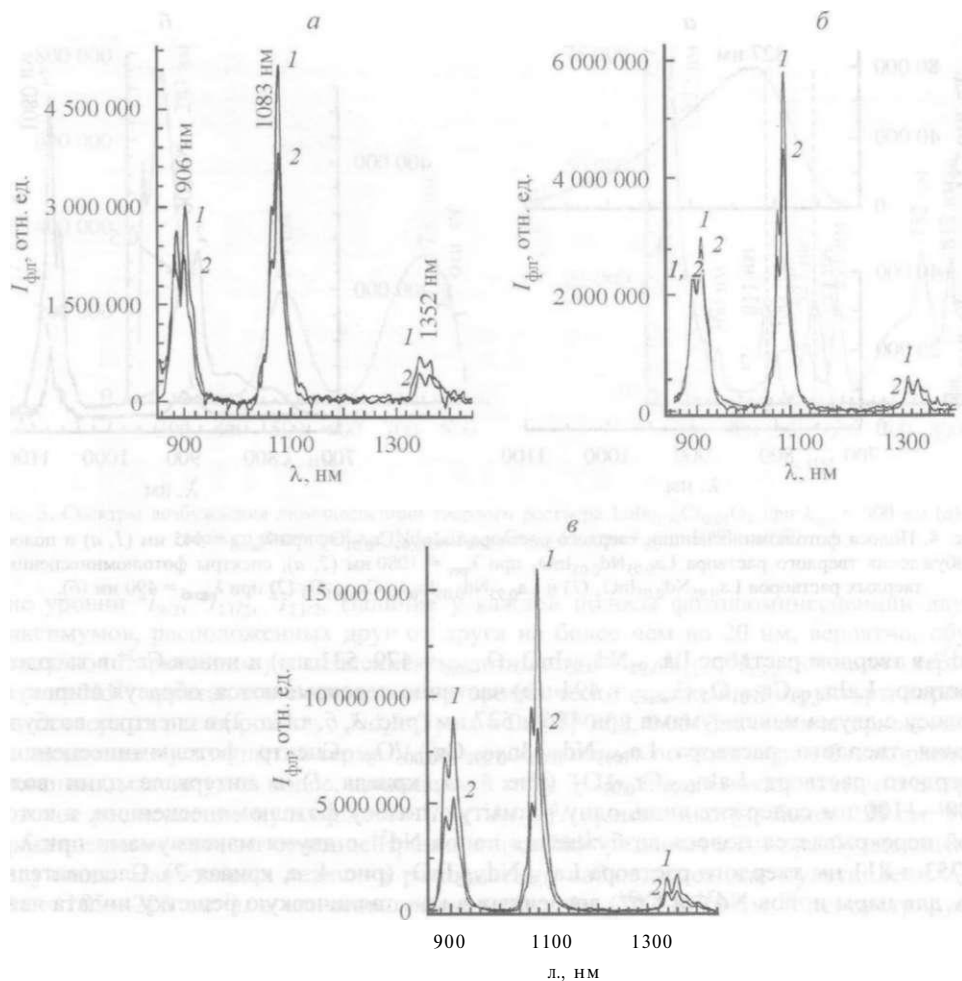


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}^{0.993}\text{Nd}^{0.007}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}^{0.995}\text{Nd}^{0.005}\text{In}^{0.005}\text{W}_5\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{возб}} = 358$ (а), 532 (б) и 585 нм (в).

минесценции в интервале длин волн 850–950 нм также уменьшается, но в меньшей степени.

Заключение. На всех спектрах фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Tm}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) присутствуют полосы излучения в ИК области с длинами волн 850–950, 1040–1100, 1350–1370 нм. Наличие у каждой полосы фотолюминесценции ионов Nd^{3+} двух близко расположенных максимумов позволило рассчитать величину штарковского расщепления мультиплетов $^4_{9/2}$, $^4_{11/2}$, $^4_{13/2}$ нового термина $^4_{9/2}$ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Наибольшая величина расщепления наблюдается для мультиплета $^4_{9/2}$ ($\Delta\nu = 185\text{--}223 \text{ см}^{-1}$), а наименьшую величину ($\Delta\nu = 102\text{--}114 \text{ см}^{-1}$) имеет мультиплет $^4_{13/2}$. Интенсивность соответствующих полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007$ значительно меньше, чем твердых растворов с $x = 0.02, 0.05$, интенсивность которых различается незначительно. Установлено, что замещение 0.5 % ионов In^{3+} в $\text{La}_{0.995}\text{Nd}^{0.005}\text{In}^{0.005}\text{O}_3$ ионами Cr^{3+} при возбуждении светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм приводит к значительному увеличению интенсивности всех полос фотолюминесценции, а при возбуждении светом с длинами волн 358, 532,

585 нм интенсивности полос фотолюминесценции уменьшаются, при этом такое уменьшение тем больше, чем больше длина волны возбуждения отличается от максимума поглощения ионов Cr^{3+} .

Список литературы

1. *Liu X., Lin J.* Synthesis and Luminescent Properties of $\text{LaInO}_3 : \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) Nanocrystalline Phosphors for Field Emission Displays // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 2030–2036.
2. *Lakshminarasimhan N., Varadaraju U. V.* Luminescent Host Lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 — a Reinvestigation of Luminescence of d^{10} Metal Ions // *Mater. Res. Bull.* 2006. V. 41. P. 724–731.
3. *Tang An., Zhang D., Yang L., Wang X.* Luminescent Properties of a New Red-Emitting Phosphor Based on LaInO_3 for LED // *Optoclc. Adv. Mater.* 2011. V. 5. N 10. P. 1031–1034.
4. *Lee G.-H., Kang S.* Solid Solution Red Phosphors for White LED // *J. Lumin.* 2011. V. 131. P. 2582–2588.
5. *Кандидатова И. П., Башкиров Л. А., Петров Г. С.* Тепловое расширение, термический анализ твердых растворов индатов Sm^{1+} - LaInO_3 // *Физ. и хим. стекла.* 2013. Т. 39. № 1. С. 145–150.
6. *Кандидатова И. П., Башкиров Л. А., Петров Г. С. и др.* Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима индатов Nd^{3+} - LaInO_3 // *Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ.* 2011. № 3. С. 71–74.
7. *Кандидатова И. Н.* Спектры люминесценции твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0.0 < x < 0.3$) со структурой перовскита // *Современные проблемы химии: Сборник тезисов докладов 14^й Международной конференции студентов и аспирантов.* Киев, 15–17 мая 2013 г. Киев: Киевский университет, 2013. С. 149.
8. *Mohan S., Thind K. S., Singh D., Gerward L.* Optical Properties of Alkali- and Alkaline-Earth Lead Borate Glasses Doped with Nd^{3+} Ions // *Физ. и хим. стекла.* 2008. Т. 34. № 3. С. 349–359.
9. *Писаренко В. Ф.* Скандобораты редких земель — новые лазерные материалы // *Соросовский образоват. журнал.* 1996. № 11. С. 111–116.
10. *Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф.* Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 266 с.
11. *Van der Ziel J. P., Van Uitert L. G.* Europium-Terminated Chromium Fluorescence in $\text{EuAlO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. N 18. P. 1334–1336.
12. *Van der Ziel J. P., Van Uitert L. G.* Optical Emission of Cr^{3+} — Tb^{3+} Pairs in Terbium Orthoaluminate // *Solid State Comm.* 1969. V. 7. P. 819–821.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: CardN 00-047-0067.
14. *Петров Г. С., Башкиров Л. А., Лубинский П. Н. и др.* Физико-химические свойства индатов неодима, лантана // *Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ.* 2010. Вып. XVIII. С. 103–107.
15. *Свиридова Р. К., Арсеньев П. А.* Спектры кристаллов ScY_2O_3 , содержащих ионы Nd^{3+} // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1972. Т. 17. С. 888–890.