

© 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  $\text{LaInO}_3$   
СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$**

\* *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  $\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . 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  $\text{In}^{3+}$  в твердом растворе  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{O}_3$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{LaInO}_3$  с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , излучающих свет в видимой области [1–5]. В меньшей степени исследованы фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе  $\text{LaInO}_3$ , легированных ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , 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  $\text{Cr}^{3+}$ , а также из алюминатов, галлатов иттрия со структурами граната и перовскита, легированных ионами неодима  $\text{Nd}^{3+}$ . В связи с этим исследованию оптических спектров ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{La}^{3+}$  замещены ионами  $\text{Nd}^{3+}$ , что больше критической величины (~ 5 %), выше которой наблюдается концентрационное тушение люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Фотолюминесценция пар ионов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$  наблюдалась в кристаллах  $\text{EuAlO}_3$  и  $\text{Eu}^3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , легированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  [11]. Исследования фотолюминесценции пар ионов  $\text{Cr}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$  в  $\text{TbAlO}_3$ , легированном ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , 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  $\text{Cr}^{3+}$  приводит к увеличению фотолюминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при их возбуждении видимым светом. Однако систематическое исследование влияния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  на фотолюминесценцию ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , введенных в кристаллическую решетку  $\text{LaInO}_3$ , 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  $\text{La}_{1-x}\text{Cr}_x\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$ . 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:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Все реактивы имели квалификацию «хч».  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  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  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  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 $\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTR. 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  $\pm 0.001$  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  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c/a/2, \text{Å}$
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$e, \text{кг}^2$	
$\text{La}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{InO}_3$	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
$\text{LaInO}_3$ [14]	5.712	5.933	8.220	278.5	3.87	5.812
$\text{NdInO}_3$ [14]	5.631	5.897	8.133	270.1	4.72	5.751

женной структуры перовскита типа  $\text{GdFeO}_3$  ( $a < c/2 < b$ ) [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  $\text{Nd}^{3+}$  в твердом растворе постепенно от величины  $3.87 \cdot 10^{-2}$  для  $\text{LaInO}_3$  до  $4.72 \cdot 10^{-2}$  для  $\text{NdInO}_3$ .

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  $\text{Nd}^{3+}$ . Наибольшую интенсивность с максимумом при  $\lambda = 271$  нм имеет твердый раствор при  $x = 0.05$  (рис. 1, а, кривая 3). Наибольшая интенсивность полос возбуждения 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-

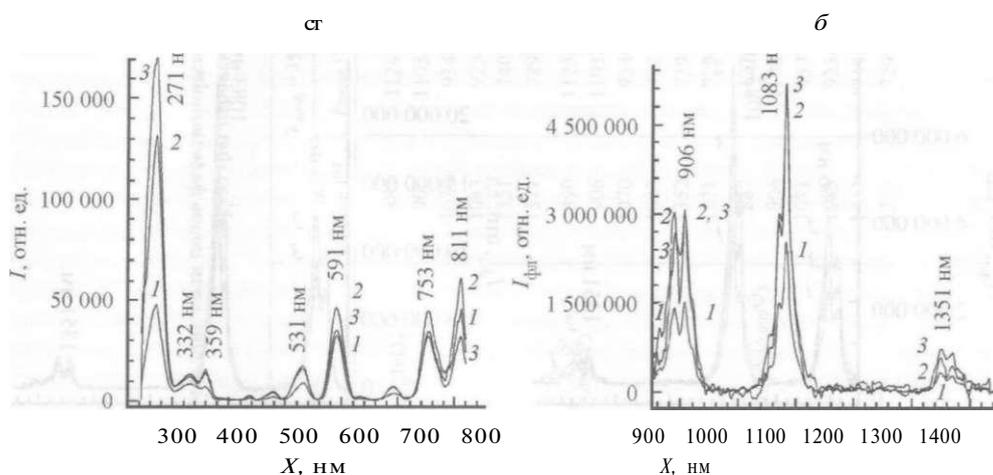


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции при  $\lambda_{\text{рег}} = 1080$  нм (а) и спектры фотолюминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 358$  нм (б) твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$  с  $x = 0.007$  (1), 0.02 (2), 0.05 (3).

**Максимумы длин волн полос возбуждения ( $\lambda$ ), их обратных значений ( $\nu$ ) 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  $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$**

$\lambda_{\text{ex}} = 1080 \text{ нм}$					$\lambda_{\text{ex}} = 900 \text{ нм}$					
$\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{InO}_3$		$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{InO}_3$			$\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$			$\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$		
$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\lambda, \text{ нм}$
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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  с возбужденного уровня  $^4F_7/2$  на ниж-

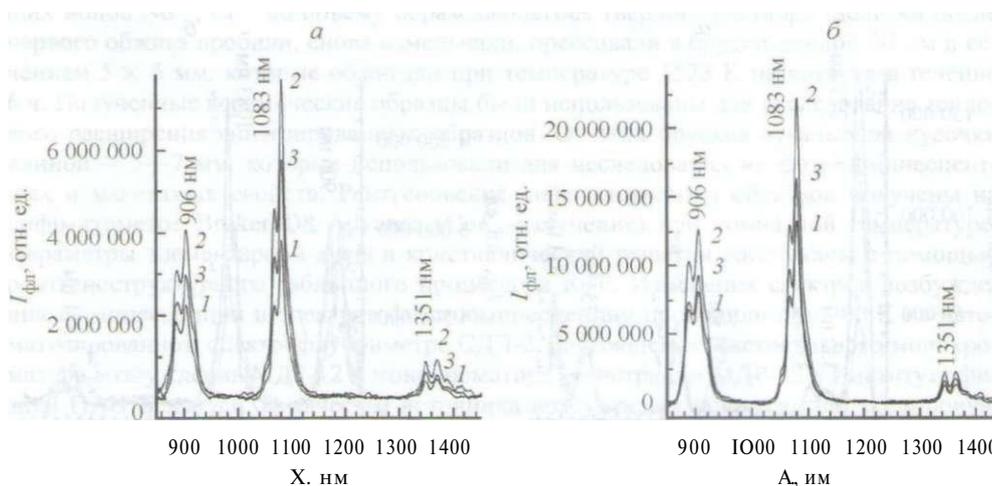


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$  (а) и при  $\lambda_{\text{возб}} = 585 \text{ нм}$  (б) твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$  с  $x = 0.007$  (1),  $0.02$  (2),  $0.05$  (3).

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  $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$

Состав	$\lambda_{\text{возб}} = 358 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{возб}} = 532 \text{ нм}$			$\lambda_{\text{возб}} = 585 \text{ нм}$			//Переходы
	$\lambda_{\text{эм}}$ , см <sup>-1</sup>	$A\lambda$ , см <sup>-1</sup>	$\chi_{\text{эм}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ , см <sup>-1</sup>	$A\lambda$ , см <sup>-1</sup>	$\chi_{\text{эм}}$ , нм	$\lambda_{\text{эм}}$ , см <sup>-1</sup>	$A\lambda$ , см <sup>-1</sup>	$\chi_{\text{эм}}$ , нм	
$\text{La}_{0.98}\text{Nd}_{0.02}\text{InO}_3$	889	11248	210	890	11236	198	889	11248	210	" $\Gamma_3/2 - \Gamma_6/2$ "
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1070	9346	112	1070	9346	112	1070	9346	112	" $\Gamma_3/2 - \Gamma_6/2$ "
	1083	9234		1083	9234		1083	9234		
	1351	7402	108	1349	7413	108	1349	7413	108	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	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	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1070	9346	112	1070	9346	112	1069	9355	113	" $\Gamma_3/2 - \Gamma_6/2$ "
	1083	9234		1083	9234		1082	9242		
	1352	7396	102	1349	7413	114	1349	7413	108	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	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	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	906	11038		906	11038		906	11038		
	1071	9337	103	1070	9346	104	1069	9355	121	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	1083	9234		1082	9242		1083	9234		
	1352	7396	97	1349	7413	104	1349	7413	108	" $4\Gamma_{3/2} - 4\Gamma_{13/2}$ "
	1370	7299		1368	7309		1369	7305		

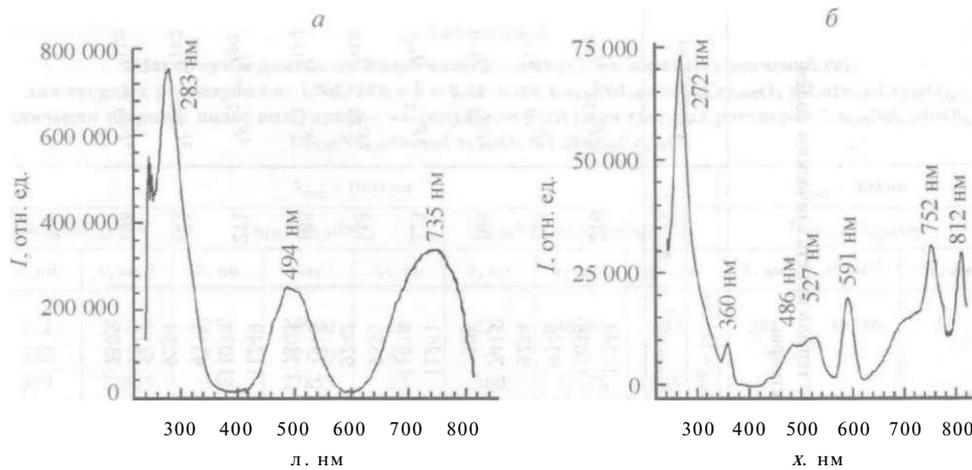


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции твердого раствора  $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 900$  нм (а) и твердого раствора  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  при  $\lambda_{\text{рег}} = 1080$  нм (б).

ние уровни  $^4_{9/2}$ ,  $^4_{\text{ц}/2}$ ,  $^4_{\text{ц}/2}$ . Наличие у каждой полосы фотолюминесценции двух максимумов, расположенных друг от друга не более чем на 20 нм, вероятно, обусловлено штарковским расщеплением мультиплетов  $^4_{9/2}$ ,  $^4_{\text{ц}/2}$ ,  $^4_{\text{ц}/2}$  основного терма  $^4_{\text{ц}/2}$  иона  $\text{Nd}^{3+}$  кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{In}_x\text{CrO}_3$  с  $x = 0.007, 0.02, 0.05$ . Значения штарковского расщепления мультиплетов терма  $^4_{\text{ц}/2}$  ( $\Delta_{\text{ш}}$ ), рассчитанные по этим парам близкорасположенных максимумов полос, приведены в табл. 3. Их анализ показывает, что штарковское расщепление мультиплетов  $^4_{9/2}$ ,  $^4_{\text{ц}/2}$  невелико (не более  $223 \text{ см}^{-1}$ ) и практически не зависит от концентрации ионов  $\text{Nd}^{3+}$  и длины волны возбуждающего излучения. Наибольшая величина расщепления наблюдается для мультиплета  $^4_{9/2}$  ( $\Delta_{\text{ш}} = 185\text{--}223 \text{ см}^{-1}$ ), а наименьшую величину  $\Delta_{\text{ш}}$  ( $102\text{--}114 \text{ см}^{-1}$ ) демонстрирует мультиплет  $^4_{\text{ц}/2}$ . Величина штарковского расщепления мультиплета  $^4_{\text{ц}/2}$  отличается незначительно от величины  $\Delta_{\text{ш}}$  мультиплета  $^4_{\text{п}/2}$ . На рис. 3, а приведен спектр возбуждения ( $\lambda_{\text{рег}} = 900$  нм) твердого раствора  $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$ , в котором 1 % ионов  $\text{In}^{3+}$  замещен ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . На рис. 3, б приведен спектр возбуждения ( $\lambda_{\text{рег}} = 1080$  нм) твердого раствора  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ , в котором 0.5% ионов  $\text{In}^{3+}$  замещено ионами  $\text{Cr}^{3+}$ . Спектр возбуждения твердого раствора  $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$  (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  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (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  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (табл. 2). Кроме того, число полос спектров возбуждения для твердых растворов  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$ , содержащих ионы  $\text{Nd}^{3+}$ , 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  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (рис. 1, а, кривая 3),  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (рис. 3, б) в интервалах длин волн 420–580 и 620–800 нм характерно несколько полос. При этом полосы твердого раствора  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (рис. 3, б) являются более размытыми, чем полосы  $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Cr}^{0.005}\text{O}_3$  (рис. 1, а, кривая 3), в котором отсутствуют ионы  $\text{Cr}^{3+}$ . Это связано с тем, что в интервале длин волн 420–550 нм полосы ионов

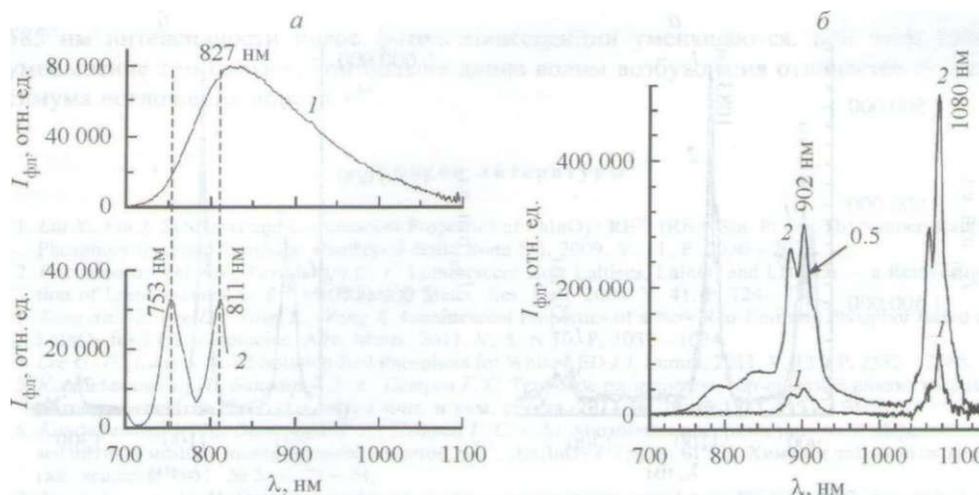


Рис. 4. Полоса фотолюминесценции твердого раствора  $\text{BaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 445$  нм (1, *a*) и полоса возбуждения твердого раствора  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$  при  $\lambda_{\text{возб}} = 1080$  нм (2, *a*); спектры фотолюминесценции 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*).

$\text{Nd}^{3+}$  в твердом растворе  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 479, 531$  нм) и ионов  $\text{Cr}^{3+}$  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 фотолюминесценции 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 фотолюминесценции, с которой перекрывается полоса возбуждения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с двумя максимумами при  $\lambda_{\text{возб}} = 753$  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  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , введенных в кристаллическую решетку индата лантана  $\text{LaInO}_3$  в различные катионные подрешетки, выполняется основное условие сенсibilизации ионами  $\text{Cr}^{3+}$  фотолюминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Согласно этому условию, полоса фотолюминесценции сенсibilизатора должна перекрываться с полосой поглощения активатора. В связи с этим ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , введенные в определенном количестве в кристаллическую решетку твердого раствора  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$ , могут выполнять роль сенсibilизатора фотолюминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . На рис. 4, б видно, что введение 0.5 % ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в подрешетку ионов  $\text{In}^{3+}$  твердого раствора  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$  приводит к значительному увеличению интенсивности всех полос фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 490$  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  $\text{Cr}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$ , т. е. ионы  $\text{Cr}^{3+}$  являются сенсibilизатором фотолюминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . 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  $\text{Cr}^{3+}$  (494 нм, рис. 3, *a*) количество поглощенной ионами  $\text{Cr}^{3+}$  энергии уменьшается, следовательно, снижается эффективность передачи энергии ионам  $\text{Nd}^{3+}$ . 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 фотолюминесценции, 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 фотолю-

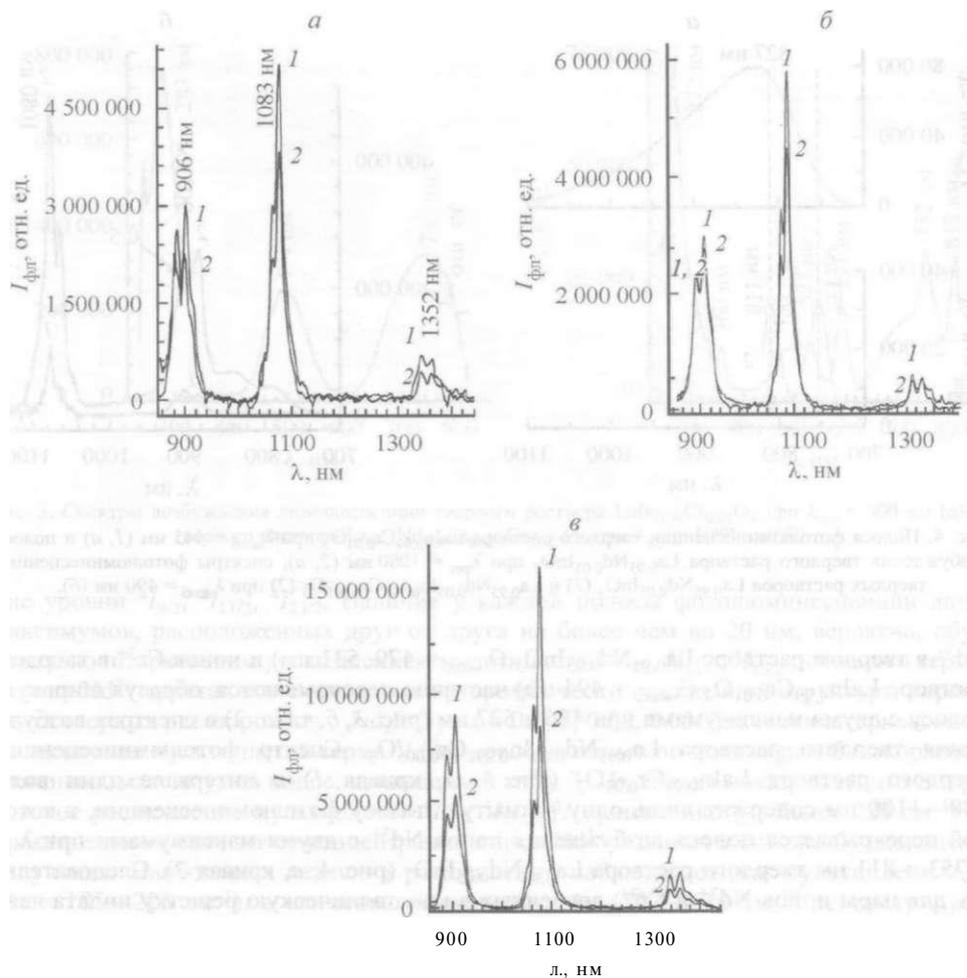


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции твердых растворов  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$  (1) и  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}_{0.95}\text{W}_5\text{Cr}_{0.005}\text{O}_3$  (2) при  $\lambda_{\text{взб}} = 358$  (а), 532 (б) и 585 нм (в).

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

**Заключение.** На всех спектрах фотолюминесценции твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$  ( $x = 0.007, 0.02, 0.05$ ) присутствуют полосы излучения в ИК области с длинами волн 850–950, 1040–1100, 1350–1370 нм. Наличие у каждой полосы фотолюминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  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  $^4_{9/2}$  ( $\Delta v = 185\text{--}223 \text{ см}^{-1}$ ), а наименьшую величину ( $\Delta v = 102\text{--}114 \text{ см}^{-1}$ ) 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  $\text{In}^{3+}$  в  $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{InO}_3$  ионами  $\text{Cr}^{3+}$  при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{\text{взб}} = 490$  нм приводит к значительному повышению 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  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 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,  $\text{LaInO}_3$  and  $\text{LaGaO}_3$  — 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  $\text{LaInO}_3$  for LED // *Optoelect. 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  $\text{Sm}^{1+}$ - $\text{LaInO}_3$  // *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  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{LaInO}_3$  // *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<sup>й</sup> 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  $\text{Nd}^{3+}$  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  $\text{Cr}^{3+}$ — $\text{Tb}^{3+}$  Pairs in Terbium Orthoaluminate // *Solid State Comm.* 1969. V. 7. P. 819–821.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standart: Card N 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  $\text{ScY}_2\text{O}_3$ , содержащих ионы  $\text{Nd}^{3+}$  // *Журн. прикл. спектроскопии.* 1972. Т. 17. С. 888–890.