

И.Н. Кандидатова, асп.; Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук

Г.С. Петров, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

П.П. Першукевич, ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук
(Институт физики НАН Беларуси им. Б.И. Степанова, г. Минск)

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,3$) СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА КАК ЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СВЕТОДИОДОВ БЕЛОГО СВЕТА

Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко используются в электронной и химической промышленности. В частности, твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (Ln) со структурой перовскита (LnMO_3 , M – Al, Sc, Ga, In) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники. Индаты, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодлюминофорами [1, 2], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света. Особенно актуальной является задача поиска люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра, так как одним из недостатков выпускаемых промышленностью в настоящее время светодиодов белого света с люминофорами является нехватка красного компонента в спектре их излучения.

Твердотельные источники света в виде высокоэффективных белых светоизлучающих диодов были разработаны для замены традиционных источников освещения. Как правило, белые светодиоды изготавливаются тремя способами:

1) Смешивание индивидуальных цветов. В данном способе для создания широкой видимой области спектра используется комбинация светодиодов различных цветов: синий (B) + зеленый (G) + красный (R), или B + G + R + желтый (Y) светодиоды [3].

2) Использование ультрафиолетовых светодиодов в комбинации с люминофорами различного цвета. УФ-светодиоды обеспечивают достаточную энергию активации для возбуждения различных люминофоров с преобразованием длины волны исходного излучения и создания белого спектра [4].

3) Использование синих светодиодов в сочетании с желтым люминофором. Светодиоды, получаемые данным методом, называют люминофорными светодиодами (phosphor-converted white light-emitting diodes – PC-WLEDs).

К достоинствам люминофоров на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных элементов, относятся возможность возбуждения с помощью излучения ближнего УФ-диапазона, их термическая и химическая стабильность [2].

Цель настоящей работы – синтезировать твердые растворы индатов лантана-самария $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0 - 0,3$), исследовать их спектры возбуждения и люминесценции и на этой основе установить возможность их применения для изготовления люминофорных светодиодов белого света.

Твердые растворы индатов лантана-самария $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0 - 0,3$) получали керамическим методом из оксидов самария Sm_2O_3 , индия In_2O_3 , лантана La_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Оксиды самария и лантана перед взятием навесок прокачивали при 1273 К на воздухе в течение 1 ч. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50 – 75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5 – 7 мм, которые затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Установлено, что все синтезированные образцы твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0 - 0,3$) были однофазными и имели структуру орторомбически искаженного перовскита. Внедрение иона-активатора не вызвало значительных изменений в структуре матрицы LaInO_3 (PowderDiffractionFile.Swarthmore: JointCommitteeonPowderDiffractionStandard: Card № 00-043-1015). Параметры кристаллической структуры индивидуального индата лантана LaInO_3 хорошо согласуются с литературными данными.

Измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции проводили на модернизированном спектроизмерительном комплексе СДЛ-2М, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23. В качестве источника возбуждения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-120. Регистрацию светового сигнала после прохождения монохроматора регистрации осуществляли с помощью охлаждаемого фотоумножителя ФЭУ-100 (диапазон 230-800 нм) в режиме счета фотонов.

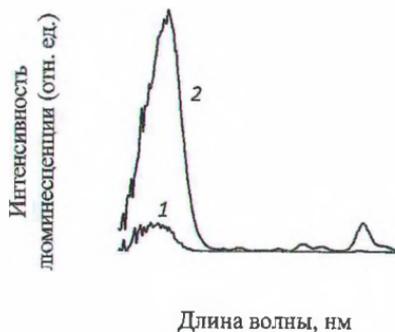


Рисунок 1 – Спектры возбуждения LaInO_3 (1) и твердого раствора $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (2)

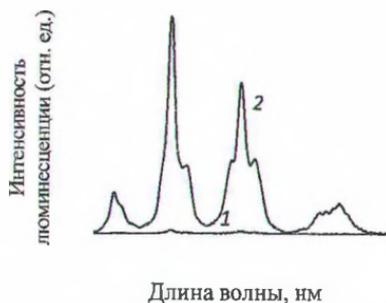


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции LaInO_3 (1) и твердого раствора $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$)

На спектрах возбуждения образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ (рисунок 1) наблюдается широкая полоса поглощения в диапазоне частот 240 – 290 нм (дальний УФ диапазон), соответствующая переходу $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$, максимумы поглощения при 300 (дальний УФ диапазон), 380 и 409 нм (ближний УФ диапазон), обусловленные переходами ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$ и ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{11/2}$ иона Sm^{3+} соответственно.

На рисунке 2 приведены спектры люминесценции образцов LaInO_3 (кривая 1) и $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (кривая 2) при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$ (ближний УФ диапазон). На спектре люминесценции образца $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ наблюдаются узкие полосы, расположенные в зеленовато-желтой (максимум при 564 нм, переход ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$) и красной (максимумы при 600 нм, переход ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ и 648 нм, переход ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) областях видимого спектра.

спектра.

К наиболее распространенным в настоящее время промышленным светодиодам для ближней части УФ-спектра относят светодиоды на основе гетероструктур типа $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaIn}$. Коэффициент полезного действия (η_p) и внутренний квантовый выход излучения (η_i) данных светодиодов достигают максимума на границе видимой и ультрафиолетовой областей при $\lambda_{\text{max}} \approx 405 \text{ нм}$ ($\eta_p \approx 43\%$, $\eta_i \approx 60\%$). Вблизи $\lambda_{\text{возб}} = 405 \text{ нм}$ достигнуты значения $\eta_p \approx 43\%$ [5]. Такая эффективность может быть достаточной для практических приложений, в частности, для создания люминофорных светодиодов белого света на основе данных УФ-светодиодов. Ввиду согласования спектров УФ-светодиодов на основе гетерострук-

тур с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ и спектров возбуждаемого люминофора $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ становится возможным их совместное использование при изготовлении светодиодов белого света.

Таким образом, установлено, что исследованные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{InO}_3$ в диапазоне концентраций иона-активатора $0,1 \leq x \leq 0,3$ являются перспективными фотолюминофорами, излучающими видимый красный свет, и могут быть использованы для изготовления люминофорных светодиодов белого света в комплексе с УФ-светодиодами на основе гетероструктур типа $\text{InGaN}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$ с квантовыми ямами $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaIn}$.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Boulon, G. Fifty years of advance in solid-state laser materials / G. Boulon // *Optical Materials*. – 2012. – Vol. 34. – P. 499–512.
- 2 New opportunities for lanthanide luminescence / J.-C.G. Bünzli [et al.] // *Journal of rare earths*. – 2007. – Vol. 25, Issue 5. – P. 257–274.
- 3 Characterizing LEDs for general illumination applications: mixed-color and phosphor-based white sources // N. Narendran [et al.] // *Proc. SPIE 4445*. – 2001. – P.137–147.
- 4 Nishida, T. High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors / T. Nishida, T. Ban, N. Kobayashi // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – No. 22. – P. 3817–3819.
- 5 Спектры электролюминесценции ультрафиолетовых светодиодов на основе p - n -гетероструктур $\text{InGaIn}/\text{AlGaIn}/\text{GaIn}$, покрытых люминофорами / Н.А. Гальчина [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2007. – Т.41. – Вып.9. – С.1143–1148.

УДК 661.56:661.471

Пономарёв В.А.,

(Частное АО «Северодонецкий ОРГХИМ», г. Северодонецк);

Гринь Г.И., проф., д-р. техн. наук (НТУ «ХПИ», г. Харьков)

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ НИТРАТНОЙ КИСЛОТЫ

В странах СНГ скопилось большое количество некондиционных растворов концентрированной нитратной кислоты загрязнённых различными компонентами, одним из которых являются соединения йода.

Состав таких многокомпонентных систем может изменяться в широких пределах: HNO_3 69–73; N_2O_4 17,5–28; I_2 0,15 %, остальное