

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu^{3+} И Sb^{3+}

¹Башкиров Л.А., ¹Алексеев И.А., ¹Юхно Е.К., ²Миронова-Улмане Н.А. *,
²Шараковский А.Г., ³Першукевич П.П.

¹Белорусский государственный технологический университет, 220006, Беларусь, г. Минск,
ул. Свердлова, 13а

²Институт физики твердого тела Латвийского университета, LV-1063, Латвия, г. Рига,
ул. Кенгарага, 8

³Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, 220072,
Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 68

**nina@cfi.lu.lv*

Исследование физико-химических свойств твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных и ряда других элементов, представляет собой актуальную научную и практическую задачу. Одной из перспективных областей применения твердых растворов на основе LaInO_3 является их использование в дисплеях с автоэлектронной эмиссией, а также в фотолюминофорах белого цвета свечения. Однако для всех люминофорных светодиодов, излучающих белый свет, характерна нехватка красного компонента. Следовательно, задача поиска химически и термически стабильных люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра, является актуальной.

В работах [1–4] показано, что LaInO_3 , легированный ионами Eu^{3+} , является излучающим красный свет фотолюминофором, а дополнительное введение ионов Bi^{3+} может усилить интенсивность полос фотолюминесценции ионов Eu^{3+} . Так, для $\text{La}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{InO}_3$ замещение 3 ат.% ионов La^{3+} ионами Bi^{3+} приводит к увеличению интенсивности расположенных в красной области спектра полос фотолюминесценции ионов Eu^{3+} на 25% [1]. В работах [5–7] нами был установлен сенсibilизационный эффект ионов Sb^{3+} , приводящий к увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Ho^{3+} и Dy^{3+} в матрице LaInO_3 в 3–140 раз. Спектр фотолюминесценции легированного ионами Sb^{3+} LaInO_3 содержит интенсивную широкую полосу в области длин волн 380–500 нм с максимумом длины волны 430 нм, а в спектре возбуждения фотолюминесценции легированного ионами Eu^{3+} LaInO_3 в данном диапазоне длин волн также присутствуют полосы возбуждения. Это указывает на то, что ионы Sb^{3+} могут являться сенсibilизатором фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице LaInO_3 .

В связи с этим в настоящей работе твердофазным методом из оксидов La_2O_3 , In_2O_3 , Eu_2O_3 и Sb_2O_3 получены твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,01; 0,10$), $\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, исследована их кристаллическая структура, спектры возбуждения фотолюминесценции и спектры фотолюминесценции.

Установлено, что все полученные образцы характеризуются кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 . В полученном образце на основе LaInO_3 , содержащем кроме ионов редкоземельных элементов ионы Sb^{3+} , присутствует незначительное количество примесной фазы, не оказывающей существенного влияния на структурные свойства исследуемого соединения. Так как содержание легирующих ионов Eu^{3+} и Sb^{3+} в исследованных образцах было незначительным, то параметры их кристаллической решетки отличаются незначительно от соответствующих параметров базового соединения LaInO_3 .

Спектры возбуждения фотолюминесценции образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{InO}_3$ при длине волны регистрации полосы фотолюминесценции ионов Eu^{3+} ($\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$) приведены на рисунке 1а. Их анализ показывает, что в области длин волн 200 – 550 нм в спектре возбуждения фотолюминесценции самой интенсивной полосой возбуждения является полоса с максимумом интенсивности при 273 нм ($\nu = 36630 \text{ см}^{-1}$) для образцов $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$. Полосы возбуждения с максимумами длин волн при 362, 382, 395, 414, 465, 535 нм имеют значительно меньшую интенсивность. Из рисунка 1а видно, что увеличение содержания ионов Eu^{3+} от $x = 0,01$ до 0,1 приводит к повышению интенсивности всех полос в спектре возбуждения фотолюминесценции. Согласно [1, 2], полосы возбуждения с максимумами при 273 нм обусловлены переносом заряда с $2p$ -подуровня ионов кислорода на $4f$ -подуровень ионов европия ($\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$), а полосы с максимумами при 362, 382, 395, 414, 465, 535 нм обусловлены $f-f$ переходами с основного 7F_0 уровня на возбужденные 5D_4 , 5G_2 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 , 5D_1 соответственно.

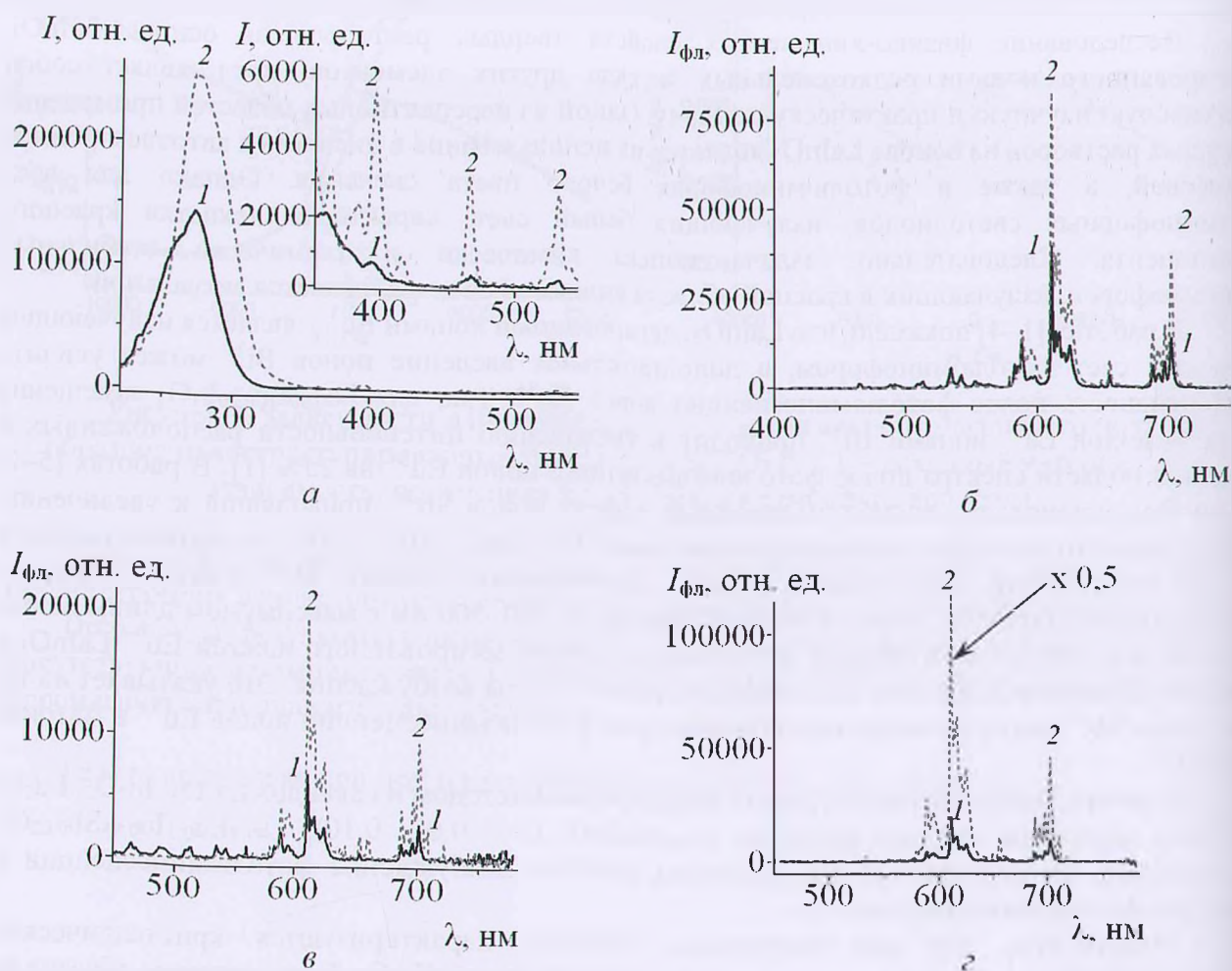


Рисунок 1. Спектры возбуждения фотолюминесценции при $\lambda_{\text{рег}} = 612 \text{ нм}$ (а), спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 290 \text{ нм}$ (б), 395 нм (в) $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ (2); спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 395 \text{ нм}$ (г) $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2)

В спектрах фотолюминесценции исследованных твердых растворов в интервале длин волн 500 – 750 нм при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 290$ нм (рисунок 1б) наблюдается пять интенсивных полос фотолюминесценции с максимумами при 587, 611, 617, 625 и 702 нм, а также полосы меньшей интенсивности при 513, 534, 553 нм. Установлено, что увеличение содержания ионов Eu^{3+} от 1 до 10 ат. % приводит к увеличению интенсивности всех полос фотолюминесценции, что согласуется с работой [1]. Однако при этом следует отметить, что в спектре фотолюминесценции образца $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ полоса с максимумом при 513 нм имеет незначительную интенсивность. Согласно [1, 2], полосы фотолюминесценции ионов Eu^{3+} с вышеуказанными максимумами обусловлены $f-f$ переносом электронов Eu^{3+} , а именно $^5D_2 - ^7F_3$ (513 нм), $^5D_1 - ^7F_1$ (534 нм), $^5D_1 - ^7F_2$ (553 нм), $^5D_0 - ^7F_1$ (587 нм), $^5D_0 - ^7F_2$ (611, 625 нм), $^5D_0 - ^7F_3$ (656 нм) и $^5D_0 - ^7F_4$ (702 нм) соответственно. В спектрах фотолюминесценции, полученных при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, в интервале длин волн 400 – 750 нм (рисунок 1в) кроме вышеуказанных полос фотолюминесценции присутствуют еще две полосы с максимумами при 461 и 478 нм. Согласно [1, 2], полоса фотолюминесценции с максимумом при 465 нм обусловлена $^5D_2 - ^7F_0$ переносом электронов Eu^{3+} .

Сравнение спектров фотолюминесценции $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ и $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рисунок 1г), показывает, что интенсивность всех полос фотолюминесценции образца, содержащего ионы Sb^{3+} , выше интенсивности полос фотолюминесценции соответствующего твердого раствора, в котором ионы Sb^{3+} отсутствуют. Вероятно, ионы Sb^{3+} , введенные в подрешетку ионов In^{3+} твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Eu^{3+} , являются сенсibilизатором фотолюминесценции ионов Eu^{3+} . Однако не исключено, что усиление интенсивности фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ по сравнению с интенсивностью фотолюминесценции твердого раствора $\text{La}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{InO}_3$ вызвано тем, что интенсивность полос фотолюминесценции образца, содержащего одновременно ионы Eu^{3+} , Sb^{3+} , определяется фотолюминесценцией примесной фазы, а не основной фазы на основе LaInO_3 .

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что введение ионов Sb^{3+} в кристаллическую решетку LaInO_3 , легированного ионами Eu^{3+} , приводит к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Eu^{3+} . Следовательно, ионы Sb^{3+} , как и ионы V^{3+} , можно использовать в качестве сенсibilизатора фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в матрице LaInO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические технологии и материалы» подпрограммы «Новые химические технологии и продукты» (1.20).

- [1] An Tang, D. Zhang, L. Yang, X. Wang. Optoelec. Adv. Mater. 5 (10), 1031 (2011).
- [2] X. Liu, L. Yan, J. Lin. J. Electrochem. Soc. 156 (1), 1 (2009).
- [3] K. Narita, A. Kagami, Y. Mimura. J. Electrochem. Soc. 127 (8), 1980 (1980).
- [4] Europium activated lanthanum-indium oxide phosphor : пат. США, МПК C09k1/10 / S.R. Egbert; заявитель U.S. Philips Corporation. – №3497458 (1970).
- [4] Е.К. Юхно, Л.А. Башкиров, Р.Р. Першукевич, И.Н. Кандидатова, Н. Миронова-Улмане, А. Сараковскис. J. Lumin. 182, 123 (2017).
- [5] Е.К. Юхно, Л.А. Башкиров, Р.Р. Першукевич, И.Н. Кандидатова, Г.С. Петров, Н. Миронова-Улмане, А. Сараковскис. J. Lumin. 190, 298 (2017).
- [6] Е.К. Юхно, Л.А. Башкиров, П.П. Першукевич, Н.А. Миронова-Улмане, А.Г. Шараковский. Сборник докладов Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (22–25 ноября 2016 г., г. Минск). М.: Ковчег. 53 (2016).