

УДК 54.165.2+666.265

Л. А. БАШКИРОВ¹, И. Н. КАНДИДАТОВА¹, П. П. ПЕРШУКЕВИЧ²**СЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ХРОМА (III)
НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ПРАЗЕОДИМА
ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА**

(Представлено академиком А. И. Лесниковичем)

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Поступило 29.01.2014

Введение. В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованию оптических свойств люминофоров на основе LaInO_3 , LaGaO_3 , легированных ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} [1–3], излучающих свет в видимой области, которые перспективны для изготовления светодиодов белого света.

В литературе имеются сведения об использовании иона висмута Bi^{3+} как сенсibilизатора люминесценции оксидных фотолюминофоров на основе индата лантана, легированного ионами редкоземельных элементов [4–6]. Однако, насколько нам известно, сведения о влиянии иона хрома Cr^{3+} на интенсивность излучения подобных фотолюминофоров в литературе отсутствуют, хотя ион хрома Cr^{3+} является хорошо известным активатором и сенсibilизатором для ионов редкоземельных элементов, так как он имеет хорошее собственное поглощение в области видимого спектра, причем полосы поглощения иона хрома Cr^{3+} перекрываются с полосами поглощения ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). К тому же, ионы хрома Cr^{3+} , в отличие от ионов висмута Bi^{3+} , располагаются в индиевой подрешетке твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{InO}_3$ (R – Pr и другие РЗЭ) со структурой перовскита, а не в редкоземельной. Следовательно, расстояние между ионами Cr^{3+} и R^{3+} больше, чем между ионами Bi^{3+} и R^{3+} , что позволяет предположить, что тушение люминесценции в результате кросс-релаксационного взаимодействия в случае легирования люминофора LaInO_3 : R^{3+} ионами хрома Cr^{3+} будет меньшим, чем в случае использования ионов висмута Bi^{3+} .

Экспериментальная часть. В настоящей работе твердофазным методом проведен синтез твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и его легирование ионами Cr^{3+} путем твердофазного растворения при температуре 1573 К 0,5 мол. % предварительно синтезированного LaCrO_3 с кристаллической структурой перовскита в 99,5 мол. % $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ с образованием твердого раствора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$. Для этих твердых растворов в Отделе аналитических и спектральных измерений Института физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси получены спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции, анализ которых проведен в настоящей работе. Результаты исследования кристаллической структуры и магнитных свойств твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ приведены в [7; 8].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведены спектры возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{рег}} = 654$ нм, показывающие, как изменяется интенсивность люминесценции с длиной волны 654 нм в зависимости от длины волны возбуждения. Из этого спектра возбуждения, а также из спектров фотолюминесценции для $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ при различных длинах волн возбуждения, например, при 255 нм (рис. 2, кривая 1) и 440 нм (рис. 3), следует, что относительная интенсивность некоторых полос фотолюминесценции зависит от длины волны возбуждающего света. При длине волны возбуждения 255 нм интенсивность полос излучения в интервалах длин волн 460–520 и 590–680 нм

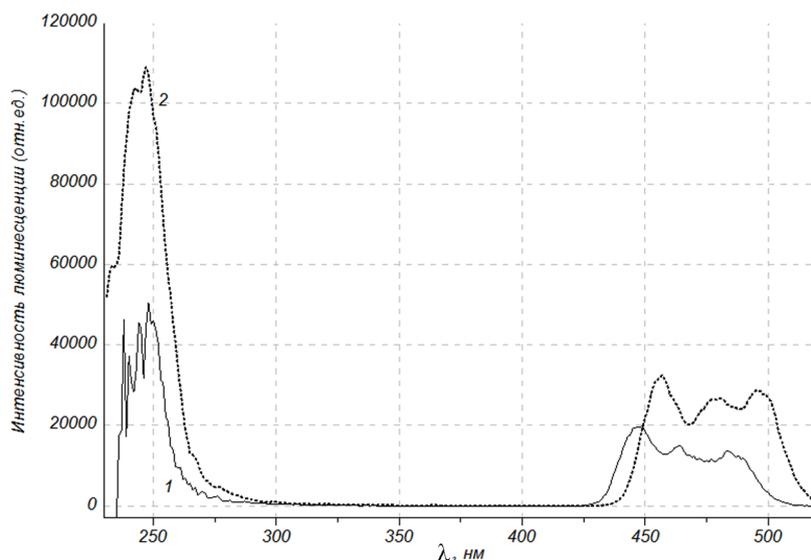


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег}} = 654 \text{ нм}$) твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (1), $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ (2)

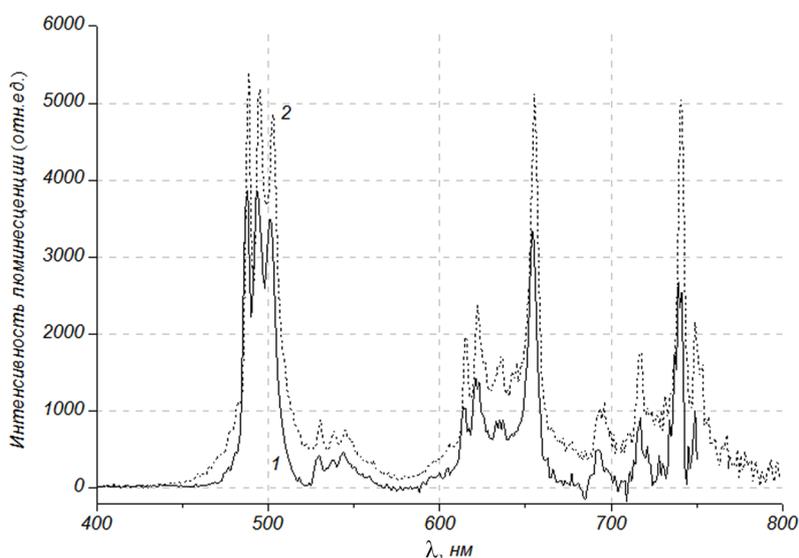


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 255 \text{ нм}$) твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (1), $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ (2)

приблизительно одинакова, а при $\lambda_{\text{возб}} = 440 \text{ нм}$ наиболее интенсивной полосой излучения является полоса в интервале длин волн 590–680 нм.

Полосы возбуждения люминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$, содержащего одновременно как ионы празеодима Pr^{3+} с двумя $4f$ -электронами, так и ионы хрома Cr^{3+} с тремя $3d$ -электронами (рис. 1, кривая 2), имеют большую интенсивность, чем полосы возбуждения твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (рис. 1, кривая 1).

Максимумы полосы возбуждения люминесценции, расположенной в интервале длин волн 230–260 нм и обусловленной переходами типа $4f^2 \rightarrow 4f5d$ ионов Pr^{3+} [9], в спектрах возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ практически совпадают. Максимумы длин волн широких полос возбуждения люминесценции в области длин волн 430–520 нм для хромсодержащего твердого раствора сдвинуты в сторону больших длин волн приблизительно на 10 нм по сравнению с аналогичными максимумами для твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$.

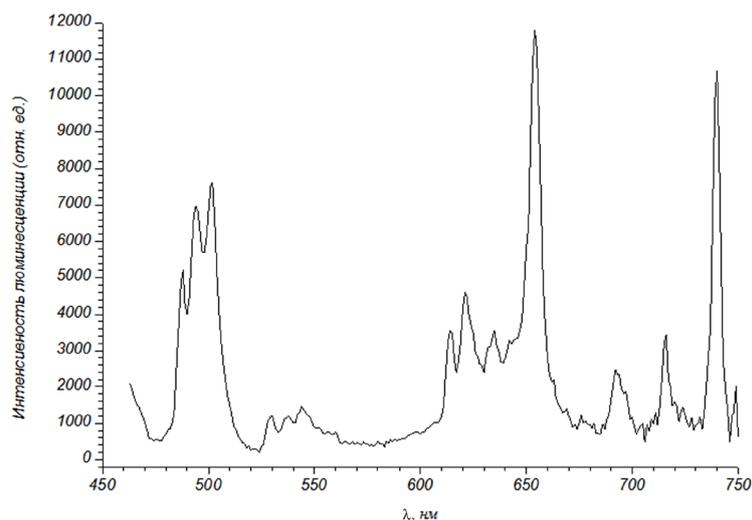


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 440$ нм) твердого растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$

Для твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ также были получены спектры поглощения и проведено их сравнение со спектрами возбуждения люминесценции. Расположение полос (длины волн максимумов) в этих спектрах совпадает.

На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции при длине волны возбуждающего излучения 255 нм твердых растворов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$. В спектрах люминесценции можно выделить четыре полосы: полосы в интервалах длин волн 460–520 и 520–570 нм расположены в сине-зеленой области видимого спектра, а полосы в интервалах длин волн 590–680 и 680–750 нм расположены в красной области видимого спектра. Таким образом, твердый раствор $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ является высокоэффективным фотолюминофором, излучающим в сине-зеленой и красной областях видимого спектра.

Используя схему энергетических уровней f -электронов свободных ионов Pr^{3+} (диаграмму Дике) [10], нами определены величины энергетических интервалов f - f переходов, согласно [9], ответственных за фотолюминесценцию иона празеодима в твердых растворах $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ (таблица). Нами установлено, что наиболее вероятным f - f переходом, приводящим к возникновению полосы излучения с $\lambda_{\text{изл}} = 741$ нм ($\nu_{\text{изл}} = 1 / \lambda_{\text{изл}} = 13495 \text{ см}^{-1}$), является переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$, энергетический интервал которого составляет 13625 см^{-1} , т. е. лишь на 140 см^{-1} отличается от величины $\nu_{\text{изл}}$ этой полосы фотолюминесценции.

Максимумы длин волн полос излучения ($\lambda_{\text{изл}}$) и их обратные значения ($\nu_{\text{изл}}$) в спектрах фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 255$ нм для образцов $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$, а также f - f переходы, обуславливающие излучение, и их энергетические интервалы

$\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$		$\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$		f - f переходы (энергетический интервал перехода, см^{-1})
$\lambda_{\text{изл}}$, нм	$\nu_{\text{изл}}$, см^{-1}	$\lambda_{\text{изл}}$, нм	$\nu_{\text{изл}}$, см^{-1}	
489	20450	489	20450	${}^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (20250)
495	20202	494	20243	–
501	19960	503	19881	–
530	18868	530	18868	${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_5$ (18750)
538	18597	539	18553	–
545	18349	547	18282	–
614	16287	615	16260	${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (16750)
625	16000	622	16077	–
636	15723	636	15723	–
655	15267	655	15267	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (15375)
694	14409	694	14409	–
717	13947	717	13947	–
741	13495	741	13495	${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_4$ (13625)

Максимумы полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ совпадают с максимумами полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$. При этом следует отметить, что интенсивность всех полос фотолюминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ на 34–89 % выше, чем для $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$. Таким образом, впервые показано, что введение в состав твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ 0,5 мол. % ионов хрома Cr^{3+} за счет эквивалентного уменьшения содержания ионов In^{3+} с образованием твердого раствора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ позволяет значительно увеличить интенсивность излучения фотолюминофора, полученного на основе LaInO_3 , легированного одновременно ионами Pr^{3+} , Cr^{3+} .

Согласно литературным данным [11], в видимой и ближней УФ-областях спектр поглощения рубина $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ содержит три широкие полосы поглощения с максимумами при 256, 410, 550 нм, из которых две полосы перекрываются с полосами возбуждения люминесценции в спектре возбуждения люминесценции твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ (рис. 1, кривая 1). Можно предположить, что именно по этой причине введение 0,5 мол. % ионов Cr^{3+} в кристаллическую структуру твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ приводит к увеличению интенсивности полос возбуждения люминесценции (рис. 1, кривая 2) и фотолюминесценции (рис. 2, кривая 2) полученного люминофора $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$.

Заключение. В работе показано, что твердые растворы $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ и $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ являются высокоэффективными фотолуминофорами, излучающими в сине-зеленой и красной областях видимого света, что делает их перспективными для использования при создании светодиодов белого света.

Впервые показано, что введение в состав твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ 0,5 мол. % ионов Cr^{3+} за счет эквивалентного уменьшения содержания ионов In^{3+} с образованием твердого раствора $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3 : 0,005 \text{Cr}^{3+}$ приводит к значительному увеличению интенсивности излучения фотолюминофора, полученного на основе LaInO_3 , легированного ионами Pr^{3+} .

Литература

1. Li Q., Huang J., Chen D. // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 1007–1010.
2. Liu X., Lin J. // Solid State Sci. 2009. Vol. 11. P. 2030–2036.
3. Watras A., Pazik R., Deren P. J. // J. Lumin. 2013. Vol. 133. P. 35–38.
4. Lin J., Qiang Su, Wang Sh., Zhang H. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 265–269.
5. Okamoto S., Yamamoto H. // J. Lumin. 2003. Vol. 102–103. P. 586–589.
6. Qiang Su // J. Lumin. 1983. Vol. 28. P. 1–11.
7. Кандидатова И. Н., Баширов Л. А., Петров Г. С. // Тр. БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. 2012. № 3. С. 29–31.
8. Баширов Л. А., Затюпо А. А., Кандидатова И. Н. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 2011. Т. 2. С. 7–9.
9. Tang An, Zhang D., Yang Liu, Wang X. // Optoelec. Adv. Mater. 2011. Vol. 5, N 10. P. 1031–1034.
10. Ogasawara K., Watanabe S., Toyoshima H., Brik M. G. // HPCRE. 2007. Vol. 37. P. 1–59.
11. Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов. М., 1976.

L. A. BASHKIROV, I. N. KANDIDATOVA, P. P. PERSHUKEVICH

kin1988@mail.ru

CHROMIUM (III) ION AS A SENSITIZER OF PHOTOLUMINESCENCE OF ION-ACTIVATED PRASEODYMIUM OF PHORSHOR BASED ON LANTHANUM INDATE

Summary

Luminescent properties of $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ and $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ solid solutions were investigated. It was shown that $\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$ and $\text{Pr}_{0,0995}\text{La}_{0,9005}\text{Cr}_{0,005}\text{In}_{0,995}\text{O}_3$ have a promising application as phosphors for white LEDs. It was found that Cr^{3+} ion is a good sensitizer of the Pr^{3+} ion photoluminescence in LaInO_3 -based phosphors.