

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ  $\text{LaInO}_3$ *И.Н. Кандидатова**Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*[kin1988@mail.ru](mailto:kin1988@mail.ru)

**Abstract.**  $\text{LaInO}_3$ -based phosphors activated with rare-earth ions were synthesized and their properties were investigated. New red and green oxide phosphors were found, that could be prospective for w-LED fabrication. It was found that chromium (III) ion works as a sensitizer for  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $\text{LaInO}_3$ -based phosphors increasing resulting photoluminescence intensity by 40–90% and 50–80%, respectively.

Одним из способов создания светодиодов белого света, излучающих в широкой области спектра, является использование ультрафиолетовых или синих 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. Светодиоды, получаемые данным методом, называют люминофорными светодиодами (phosphor-converted white light-emitting diodes – PC-WLEDs). Создание люминофорных светодиодов стало возможным после разработки УФ-светодиодов на основе двойных гетероструктур p-GaN/n-InGaN/n-GaN, которые были впервые описаны в 1993 г. Ш. Накамура. В настоящее время разработаны промышленные яркие УФ-светодиоды, излучающие как в ближней части УФ-спектра ( $360 \leq \lambda_{\text{max}} \leq 405$  нм), так и в более далекой части ( $210 \leq \lambda_{\text{max}} \leq 360$  нм). Для создания эффективных люминофорных светодиодов белого света необходимым условием является согласование спектров возбуждения люминофоров со спектрами излучения светодиодов. Особенно актуальной является задача поиска люминофоров, излучающих в красной области видимого спектра, так как одним из недостатков промышленно выпускаемых в настоящее время светодиодов белого света с люминофорами является нехватка красного компонента в спектре их излучения. Среди требований, предъявляемых к люминофорам, также выделяют высокую эффективность люминесценции, высокую химическую и термическую стабильность. Всеми этими качествами обладают люминофоры на основе оксидных соединений со структурой перовскита, легированные ионами редкоземельных элементов.

Нами были синтезированы твердые растворы  $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ ,  $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ ,  $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ , с концентрацией иона-активатора  $x = 0,01; 0,20; 0,30$ , твердые растворы  $\text{Tb}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$  с концентрацией иона-активатора  $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,15$ , а также индат лантана  $\text{LaInO}_3$ , не содержащий оптически активных ионов редкоземельных элементов. Была исследована кристаллическая структура, тепловое расширение, термическая стабильность и люминесцентные свойства синтезированных индатов.

Твердые растворы  $\text{R}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ , ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) и индат лантана  $\text{LaInO}_3$  получали керамическим двустадийным методом из оксидов  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Обжиг проводили на воздухе при 1523 К. Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker AXS с использованием  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения пошаговым методом съемки в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 80 градусов. Для идентификации индивидуальных соединений и твердых растворов были использованы данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Тепловое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи кварцевого дилатометра (вертикально расположенный толкатель, материал корпуса и толкателя – плавленый кварц) с индикатором микронным ИГМ в динамическом режиме (скорость нагрева и охлаждения 3–5  $\text{K}\cdot\text{мин}^{-1}$ ). Термическую стабильность образцов определяли при помощи термического анализа. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализа снимали на

дериватографе TGA / DSC1/1600 фирмы METTLER TOLEDO Instruments до максимальной температуры 1273 К с использованием в качестве эталона  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (использовали платиновые тигли; скорость нагревания – 10 К/мин.; атмосфера – статическая; навеска образца 100 мкг). Относительная погрешность определения массы 0,0001%, относительная погрешность измерения температуры 0,15%. Измерения спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции проводили на модернизированном спектро-измерительном 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.

Установлено, что все синтезированные образцы индатов были однофазными и имели структуру орторомбически искаженного перовскита. Внедрение иона-активатора не вызвало значительных изменений в структуре матрицы  $\text{LaInO}_3$ .

По результатам исследования термической стабильности и теплового расширения твердых растворов  $\text{R}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ , ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) установлено отсутствие в них в интервале температур 400–1100 К каких-либо фазовых переходов первого рода. Средние коэффициенты линейного теплового расширения  $\alpha$  исследованных твердых растворов в зависимости от степени замещения  $x$  отличаются незначительно и изменяются в интервале значений  $(8,2\text{--}10,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Потеря массы при нагревании навески твердых растворов  $\text{R}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ , ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) до 1273 К крайне незначительна, обусловлена наличием в образцах микроколичеств воды и изменяется без определенной закономерности в интервале значений (0,0064–0,5813) масс.%. Потеря кислорода при нагревании в исследованных образцах не наблюдалась.

По результатам исследования спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции синтезированных твердых растворов установлены зависимости интенсивности фотолюминесценции от концентрации иона-активатора. Для индатов  $\text{R}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$ , ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) оптимальной концентрацией иона-активатора является  $x = 0,10$ , а для индатов  $\text{Tb}_x\text{La}_{1-x}\text{InO}_3$  оптимальной является концентрация  $x = 0,07$ .

Нами установлено, что твердый раствор  $\text{Pr}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$  является фотолуминофором, излучающим в сине-зеленой и красной областях света, твердый раствор  $\text{Tb}_{0,07}\text{La}_{0,93}\text{InO}_3$  – в зеленой области света, твердый раствор  $\text{Sm}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$  – в красной области света, а твердый раствор  $\text{Nd}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$  – в ближней ИК-области. Спектры возбуждения люминесценции исследованных твердых растворов хорошо согласуются со спектрами излучения существующих в настоящее время УФ-светодиодов

Также нами впервые проведено легирование фотолуминофоров  $\text{Pr}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$  ионами хрома  $\text{Cr}^{3+}$  в количестве 0,5 мол.%. Установлено, что интенсивность фотолюминесценции хромсодержащих твердых растворов  $\text{Pr}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3 : 0,005 \text{ Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3 : 0,005 \text{ Cr}^{3+}$  выше, чем у исходных фотолуминофоров  $\text{Pr}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$  и  $\text{Nd}_{0,10}\text{La}_{0,90}\text{InO}_3$  на 40–90% и 50–80% соответственно, что позволяет сделать вывод о том, что ион хрома  $\text{Cr}^{3+}$  является сенсибилизатором фотолюминесценции ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в люминофорах на основе  $\text{LaInO}_3$ .

Таким образом, нами были синтезированы и исследованы новые оксидные фотолуминофоры на основе индата лантана, активированные ионами редкоземельных элементов. Предложены оксидные фотолуминофоры, излучающие в красной и/или зеленой областях света, которые могут быть перспективны для производства светодиодов белого света. Обнаружен сенсибилизирующий эффект, оказываемый ионом хрома  $\text{Cr}^{3+}$  на люминесценцию ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  в люминофорах на основе  $\text{LaInO}_3$ , позволивший повысить интенсивность люминесценции твердых растворов на 40–90% и 50–80% соответственно.