

ISSN 1561-8331(print.)

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011

Поступила в редакцию 07.03.2017

Received 07.03.2017

Е. К. Юхно, Л. А. Башкиров, И. Н. Кандидатова, М. И. Жданеня

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}**

Аннотация. Твердофазным методом получены образцы фотолюминофоров $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{Dy}^{3+}$, Ho^{3+}), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, исследованы их кристаллическая структура, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение, проведен комплексный термический анализ. Установлено, что все полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. В образцах индатов, содержащих ионы Sb^{3+} , присутствовала примесная фаза твердых растворов на основе LaSbO_3 . Обнаружено, что параметры кристаллической решетки исследованных индатов изменяются незначительно из-за малого содержания легирующих ионов. ИК-спектры поглощения всех полученных образцов индатов отличаются незначительно от ИК-спектров LaInO_3 . На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствуют аномалии, обусловленные фазовыми переходами. Коэффициент среднего линейного теплового расширения составляет $(7,26-7,89) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии не обнаружено никаких тепловых эффектов. Общая потеря массы в интервале температур 300–1265 К не превышает 0,276 мас. %. Полученные результаты показывают, что в интервале температур 400–1100 К исследованные индаты являются термостабильными, что свидетельствует о перспективности их практического применения в широком интервале рабочих температур.

Ключевые слова: индат лантана, твердый раствор, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, тепловое расширение, термический анализ

Для цитирования. Физико-химические свойства фотолюминофоров на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} / Е. К. Юхно [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 31–37.

E. K. Yukhno, L. A. Bashkirov, I. N. Kandidatova, M. I. Zhdanenia

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF LaInO_3 -BASED PHOSPHORS DOPED WITH Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} IONS**

Abstract. $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{Dy}^{3+}$, Ho^{3+}), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ photoluminescent phosphor samples were obtained by solid-phase synthesis. Their crystal structure, FT-IR spectra and thermal expansion were investigated. Complex thermal analysis was carried out for the named indates. All samples were found to have orthorhombically distorted perovskite structure. LaSbO_3 -based impurity phase was found in indates containing Sb^{3+} ions. The lattice parameters for all indates vary slightly due to the small content of doping ions. IR-spectra for all samples investigated differ slightly from that for LaInO_3 . There were no anomalies caused by phase transitions at temperature dependences of elongation. The coefficient of average linear thermal expansion is $(7.26-7.89) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. The curves obtained by differential scanning calorimetry demonstrate no thermal effects. Total weight loss in the temperature range of 300–1265 K does not exceed 0.276 wt. %. These results indicate that all the indates investigated are thermally stable and they are promising for practical application in a wide range of operating temperatures.

Keywords: lanthanum indate, solid solution, X-ray diffraction, IR-spectroscopy, thermal expansion, thermal analysis

For citation. Yukhno E. K., Bashkirov L. A., Kandidatova I. N., Zhdanenia M. I. Physical and chemical properties of LaInO_3 -based phosphors doped with Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} ions. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 31–37 (In Russian).

Введение. В настоящее время люминесцентные материалы имеют широкое применение, например, в светодиодах белого света, дисплеях, рентгеновских усилителях и других оптоэлектронных устройствах. За последние 2–3 десятилетия были получены и исследованы десятки тысяч люминофоров, тем не менее, только несколько десятков из них пригодны для технического применения. Это обусловлено тем, что при выборе люминофоров следует учитывать не только такие факторы, как эффективность и цвет излучения, время затухания, но и химическую и физическую стабильность, воспроизводимость свойств получаемых материалов, наличие сырья, экологичность и низкую себестоимость [1]. В настоящее время значительно повысился интерес к исследованию оптических свойств люминофоров на основе LaInO_3 с кристаллической структурой перовскита, легированных

ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ho^{3+} и ионами Bi^{3+} , излучающих свет в видимой области, и показана их перспективность для изготовления светодиодов белого света и дисплеев с автоэлектронной эмиссией [2–9]. Нами установлено, что при введении в матрицу на основе индата лантана LaInO_3 оптически активных ионов редкоземельных элементов Dy^{3+} и Ho^{3+} , излучающих желтый и зеленый свет соответственно, а также ионов-сенсibilизаторов Sb^{3+} , можно получить высокоэффективный фотоллюминофор. Для того чтобы не произошло концентрационного тушения люминесценции, такие фотоллюминофоры должны содержать небольшое количество легирующих оптически активных ионов [10]. Однако ИК-спектры поглощения, тепловое расширение и термическая стабильность фотоллюминофоров на основе индата лантана LaInO_3 исследованы недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры, ИК-спектров поглощения, теплового расширения, термической стабильности фотоллюминофоров на основе LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} .

Методика эксперимента. Индаты $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ln}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ($\text{Ln} - \text{Dy}^{3+}$, Ho^{3+}), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ получали твердофазным методом из оксидов лантана (La_2O_3), индия (In_2O_3), диспрозия (Dy_2O_3), гольмия (Ho_2O_3) и сурьмы (Sb_2O_3). Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана, диспрозия и гольмия были предварительно прокалены в течение часа на воздухе при температуре 1273 К. Порошки оксидов, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола (материал тиглей и мелющих шаров – ZrO_2). Полученную шихту прессовали в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем обжигали на воздухе при температуре 1523 К в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия. При этом таблетки разного состава между собой не контактировали, а для исключения их взаимодействия с материалом подложки образцы отделяли от подложки тонким буферным слоем шихты того же состава, что и сами таблетки. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые обжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 6 ч на подложках из оксида алюминия.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием CuK_α -излучения при комнатной температуре в диапазоне углов $2\Theta = 20\text{--}80^\circ$ (шаг по углу $2\Theta - 0,03$ градуса, выдержка в каждой точке 3 с). Для идентификации полученных твердых растворов использовали сведения картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDC). Параметры кристаллической структуры (a , b , c и объем элементарной ячейки V) полученных твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 были определены при помощи рентгеноструктурного табличного процессора (RTP) с использованием значений межплоскостных расстояний и индексов Миллера для 12–15 рефлексов. Погрешность в определении параметров элементарных ячеек не превышала $\pm 0,001 \text{ \AA}$.

Инфракрасные спектры синтезированных индатов в интервале волновых чисел $250\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ записывали в таблетированных с KBr смесях на ИК-Фурье спектрометре NEXUS фирмы THERMO NICOLET. Масса навески исследуемого твердого раствора на основе индата лантана составляла $\approx 1 \text{ мг}$ – около 0,1% от массы KBr. Погрешность определения частот колебаний не превышала $\pm 2 \text{ см}^{-1}$.

Тепловое расширение керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана исследовали в интервале температур $400\text{--}1100 \text{ К}$ при помощи кварцевого dilatометра с вертикальным расположением кварцевого толкателя с индикатором микронным ИГМ (рычажно-зубчатая многооборотная головка с ценой деления $0,001 \text{ мм}$ в динамическом режиме со скоростью нагревания–охлаждения $3\text{--}5 \text{ Кмин}^{-1}$). Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи электросопротивления. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды с основанием $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и высотой 30 мм. Погрешность определения относительного удлинения образцов не превышала 0,1%. Значения среднего линейного коэффициента теплового расширения (α) образцов рассчитывали при помощи метода наименьших квадратов. Погрешность в определении α составляла 1–5% для различных образцов и температурных интервалов.

Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического и дифференциального термогравиметрического анализов (ТГ, ДТГ) снимали на дериватографе TGA/DSC1/1600 фирмы METTLER TOLEDO Instruments (Швейцария) в статической воздушной

атмосфере в интервале температур 300–1265 К с использованием в качестве эталона Al_2O_3 при линейном режиме нагрева образцов со скоростью 10 град/мин, масса порошкообразной навески составляла 100–150 мг.

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных образцов $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (рис. 1, а, кривые 1–3) показал, что они являются однофазными и имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Проведенные в работе [11] исследования двойных систем индатов $\text{PrInO}_3\text{--LaInO}_3$, $\text{NdInO}_3\text{--LaInO}_3$, $\text{SmInO}_3\text{--LaInO}_3$ показали, что в них образуется непрерывный ряд твердых растворов, $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), рентгеновские дифрактограммы которых идентичны. Это показывает, что орторомбически искаженные структуры перовскита индатов PrInO_3 , NdInO_3 , SmInO_3 и LaInO_3 принадлежат одной пространственной группе симметрии. В связи с этим в настоящей работе определение индексов hkl рентгеновских рефлексов исследованных твердых растворов на основе LaInO_3 проведено по hkl соответствующих рентгеновских рефлексов индата NdInO_3 для пространственной группы симметрии $Pbnm$ [12]. Рассчитанные параметры a , b , c элементарной ячейки исследованных индатов приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что параметры a , b , c различных исследованных индатов отличаются незначительно. Для всех исследованных образцов индатов соотношение величин параметров a , b , c элементарной ячейки определяются неравенством $a < c/\sqrt{2} < b$, которое, согласно литературным данным [13], выполняется и для ортоферрита гадолиния GdFeO_3 . На рентгеновских дифрактограммах образцов $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (рис. 1, а, кривые 4–6) кроме рефлексов основной фазы со структурой перовскита присутствовал небольшой интенсивности рефлекс ($d = 3,092 \text{ \AA}$, $2\theta = 28,85^\circ$ для образца $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$) примесной фазы. Вероятно, этот рефлекс относится к фазе твердых растворов $\text{La}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$, $\text{La}_{1-y}\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$, $\text{La}_{1-2y}\text{Dy}_y\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$ на основе соединения LaSbO_3 [14], образовавшимся в ходе синтеза образцов валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$.

Анализ особенностей протекания твердофазных реакций при синтезе образцов валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ показал, что вероятность образования промежуточных соединений LaSbO_3 , DySbO_3 , HoSbO_3 и твердых растворов на их основе $\text{La}_{1-y}\text{Dy}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$, $\text{La}_{1-y}\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$, $\text{La}_{1-2y}\text{Dy}_y\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$ будет значительно меньше, чем соединения LaInO_3 и твердых растворов на его основе. Следовательно, так как в образцах валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ присутствует лишь небольшое количество примесной фазы твердых растворов на основе LaSbO_3 , то лишь

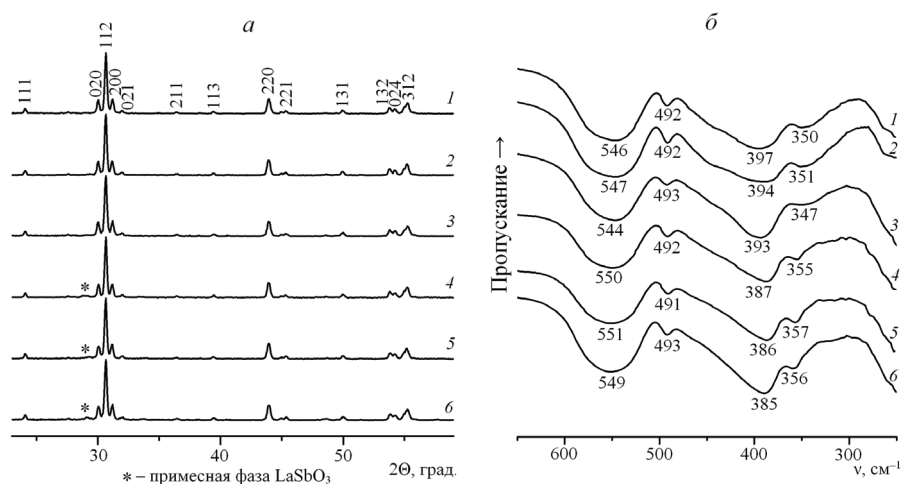


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а), ИК-спектры поглощения (б) индатов $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (3), $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (4), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (5), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (6)

Fig. 1. XRD diffractograms (a) and IR-spectra (b) of indates $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (3), $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (4), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (5), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (6)

незначительная доля взятого количества ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} будет находиться в примесной фазе. Таким образом, наличие примесной фазы в образцах, содержащих ионы Sb^{3+} , лишь незначительно уменьшает заданное содержание ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} в твердых растворах на основе $LaInO_3$. Этот вывод подтверждается данными табл. 1, анализ которых показывает, что параметры a , b и объем V элементарной ячейки кристаллической решетки полученных образцов фотолюминофоров на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} , незначительно меньше, чем соответствующие параметры кристаллической решетки нелегированного индата лантана $LaInO_3$. Такое незначительное уменьшение значений параметров элементарной ячейки кристаллической решетки твердых растворов на основе $LaInO_3$ обусловлено тем, что ионный радиус Sb^{3+} на 0,02 Å меньше ионного радиуса In^{3+} ($r_{In^{3+}} = 0,92$ Å [15]), а ионные радиусы Dy^{3+} и Ho^{3+} на 0,16 и 0,18 Å соответственно меньше ионного радиуса La^{3+} ($r_{La^{3+}} = 1,04$ Å [15]). Это подтверждает, что в процессе синтеза образцов заданного состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, ионы Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} вошли в основном в кристаллическую решетку матрицы $LaInO_3$, на основе которой и образованы эти твердые растворы, и лишь незначительная доля от взятого их количества вошла в примесную фазу на основе $LaSbO_3$.

Таблица 1. Параметры a , b , c и объем V элементарной ячейки, степень орторомбического искажения ε для фотолюминофоров на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}

Table 1. Lattice parameters a , b , c , cell volume V and orthorhombic distortion degree ε for $LaInO_3$ -based phosphors doped with Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} ions

Состав	Параметры кристаллической решетки					$c / \sqrt{2}$, Å
	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	$\varepsilon \cdot 10^2$	
$La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$	5,724	5,942	8,233	280,0	3,81	5,822
$La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$	5,727	5,940	8,239	280,3	3,72	5,826
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$	5,727	5,940	8,230	279,9	3,72	5,819
$La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,728	5,940	8,228	280,0	3,70	5,818
$La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,731	5,935	8,237	280,1	3,56	5,824
$La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$	5,726	5,934	8,234	279,8	3,63	5,822
$LaInO_3$	5,738	5,953	8,227	281,0	3,75	5,817

Значения степени орторомбического искажения структуры перовскита ε ($\varepsilon = (b - a) / a$) для полученных образцов на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} , также изменяются незначительно и их величины равны $(3,56-3,81) \cdot 10^{-2}$ (табл. 1). Положительный знак степени орторомбического искажения остается постоянным.

ИК-спектры поглощения исследуемых индатов (рис. 1, б) отличаются между собой незначительно. На них присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей $In(Sb)-O$ ($544-551$ см⁻¹, $491-493$ см⁻¹) и $La(Dy, Ho)-O$ ($385-397$ см⁻¹, $347-357$ см⁻¹). Следует отметить, что на ИК-спектрах поглощения не однофазных образцов валового состава $La_{0,95}Dy_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ присутствуют полосы поглощения только твердых растворов на основе $LaInO_3$, а полосы поглощения примесной фазы отсутствуют. Частоты полос поглощения всех полученных однофазных и не однофазных образцов фотолюминофоров на основе индата лантана хорошо согласуются с данными, полученными для нелегированного $LaInO_3$ [11]. Введение ионов Sb^{3+} в индаты $La_{0,95}Dy_{0,05}InO_3$, $La_{0,95}Ho_{0,05}InO_3$, $La_{0,90}Dy_{0,05}Ho_{0,05}InO_3$ практически не оказывает влияния на значения минимумов полос поглощения валентных колебаний связей $In(Sb)-O$ при $492-493$ см⁻¹, при этом частоты валентных колебаний связей $In(Sb)-O$ при $544-547$ см⁻¹ увеличиваются до $549-551$ см⁻¹, а частоты валентных колебаний связей $La(Dy, Ho)-O$ при $393-397$ см⁻¹ незначительно уменьшаются до $385-387$ см⁻¹, а частоты валентных колебаний при $347-351$ см⁻¹ немного увеличиваются до $355-357$ см⁻¹.

Полученные dilatометрическим методом температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ керамических образцов на основе $LaInO_3$, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} (рис. 2), показывают, что в интервале температур 400–1100 К относительное удлинение при по-

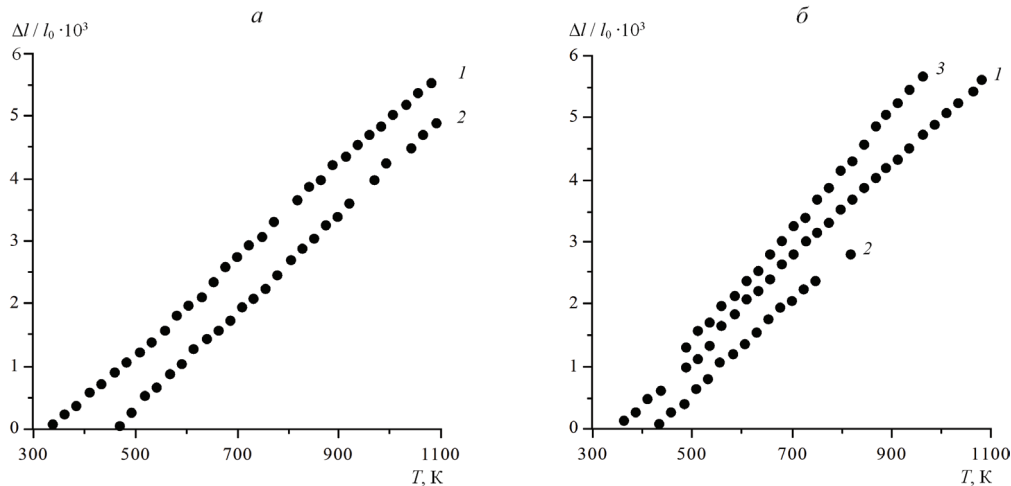


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения $\Delta l/l_0$ индатов $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (2) (a); $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (3) (б)
 Fig. 2. Relative elongation $\Delta l/l_0$ vs temperature for indates $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (2) (a); $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (3) (б)

вышении температуры увеличивается практически линейно. Это указывает на отсутствие в исследованных однофазных и неоднородных индатах каких-либо фазовых переходов в указанном интервале температур. По полученным температурным зависимостям относительного удлинения керамических образцов с использованием метода наименьших квадратов рассчитаны средние значения коэффициентов линейного теплового расширения этих образцов (табл. 2). Установлено, что из-за незначительного содержания ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} в исследованных индатах их коэффициенты линейного теплового расширения отличаются между собой незначительно и имеют значения $(7,26\text{--}7,89) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Таблица 2. Коэффициент линейного теплового расширения (α), общие потери массы в интервале температур 300–1265 К ($\Delta m_{\text{общ}}$) и потери массы (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3) при температурах T_1 , T_2 , T_3 соответственно для фотолюминофоров на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+}

Table 2. Linear thermal expansion coefficient (α), total mass loss in the temperature range of 300–1265 K (Δm_{total}) and mass losses (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3) at the temperatures T_1 , T_2 , T_3 , respectively, for LaInO_3 -based phosphors doped with Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} ions

Состав	$\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$\Delta m_{\text{общ}}, \text{мас.}\%$	$\Delta m_1, \text{мас.}\%$	T_1, K	$\Delta m_2, \text{мас.}\%$	T_2, K	$\Delta m_3, \text{мас.}\%$	T_3, K
$\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{InO}_3$	7,37	–	–	–	–	–	–	–
$\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	7,77	0,260	0,105 (300–490 K)	364	0,106 (490–671 K)	601	–	–
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$	7,70	0,276	0,043 (368–433 K)	384	0,121 (483–685 K)	602	0,042 (848–935 K)	883
$\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	7,26	–	–	–	–	–	–	–
$\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$	7,89	0,225	0,055 (370–433 K)	386	0,114 (483–686 K)	598	–	–

На кривых ДСК (рис. 3) для исследованных индатов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ отсутствуют тепловые эффекты, что подтверждает вывод об отсутствии протекания в указанных образцах в исследованном интервале температур каких-либо фазовых переходов первого рода, сделанный на основании линейного характера температурных зависимостей относительного удлинения $\Delta l/l_0$ образцов (рис. 2). На кривых ТГ, ДТГ в области температур 300–490 К (T_1), 483–686 К (T_2), 848–935 К (T_3) наблюдается незначительная потеря массы с отклонением от линейной зависимости, указывающим на увеличение скорости потери массы, максимум величины которой (минимум на кривой ДТГ) достигается при определенных температурах T_1 , T_2 , T_3 . Общая потеря массы в интервале температур 300–1265 К для всех исследованных образцов составляет не более 0,276 мас. %.

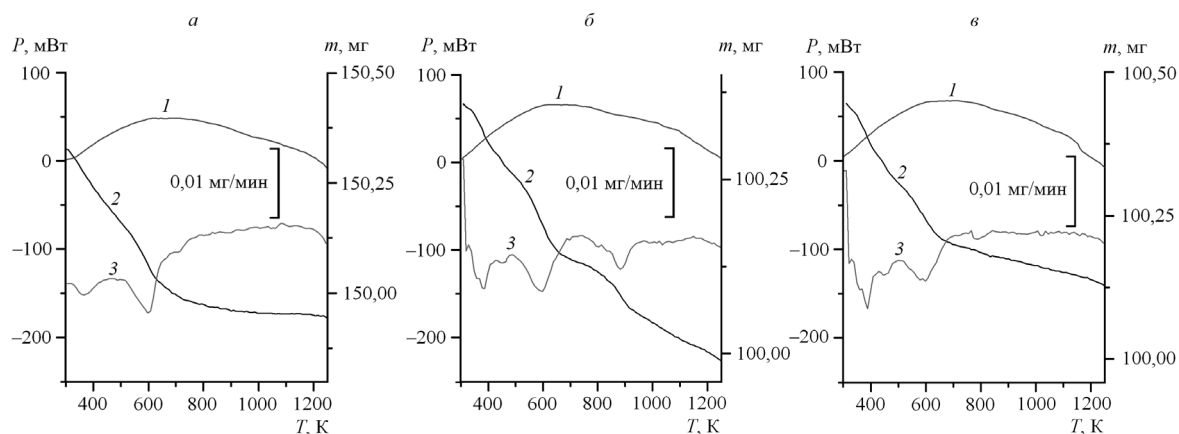


Рис. 3. Кривые ДСК (1), ТГ (2), ДТГ (3) индатов $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (а); $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (б); $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (в)

Fig. 3. DSC (1), TGA (2) and DTA (3) curves of indates $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (а); $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ (б); $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (в)

В табл. 2 приведены температуры T_1 , T_2 , T_3 и потери массы (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3), определенные по кривым ДТГ и ТГ соответственно для исследованных образцов фотолуминофоров на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} . Полученные данные хорошо согласуются с данными термогравиметрического анализа нелегированного индата лантана LaInO_3 , приведенными в работе [11].

Заключение. Твердофазным методом из соответствующих оксидов получены образцы фотолуминофоров на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} . Изучены их кристаллическая структура, ИК-спектры поглощения, тепловое расширение, проведен комплексный термический анализ.

Установлено, что полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа GdFeO_3 . Образцы индатов, легированных одним из ионов Dy^{3+} , Ho^{3+} , парами ионов $\text{Dy}^{3+}\text{--Ho}^{3+}$, были однофазными, а образцы индатов, легированных ионами $\text{Dy}^{3+}\text{--Sb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}\text{--Sb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{--Ho}^{3+}\text{--Sb}^{3+}$, содержали примесную фазу LaSbO_3 . Показано, что параметры элементарной ячейки кристаллической решетки исследованных образцов индатов отличаются незначительно от соответствующих параметров нелегированного индата лантана LaInO_3 . Установлено, что на ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей In (Sb)–O и La (Dy, Ho)–O , а минимумы полос поглощения для разных составов отличаются между собой незначительно. Показано, что на ИК-спектрах поглощения неоднородных образцов валового состава $\text{La}_{0,95}\text{Dy}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ присутствуют полосы поглощения только твердых растворов на основе LaInO_3 , а полосы поглощения примесной фазы отсутствуют. Установленная термическая стабильность фотолуминофоров на основе индата лантана, легированного ионами Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sb^{3+} , и отсутствие в них в интервале температур 400–1100 К фазовых переходов первого рода свидетельствуют о перспективности их практического применения в широком интервале рабочих температур.

Список использованных источников

1. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application / C. Feldmann [et al.] // Adv. Funct. Mater. – 2003. – Vol. 13, N 7. – P. 511–516. doi: 10.1002/adfm.200301005
2. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of $\text{LaInO}_3 : \text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu, J. Lin // Solid State Sci. – 2009. – Vol. 11, N 12 – P. 2030–2036. doi: 10.1002/chin.201012008
3. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED / A. Tang [et al.] // Optoelec. Adv. Mater. – 2011. – Vol. 5, N 10. – P. 1031–1034.
4. Lakshminarasimhan, N. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 – A reinvestigation of luminescence of d^{10} metal ions / N. Lakshminarasimhan, U.V. Varadaju // Mat. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41. – P. 724–731. doi: dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010
5. The luminescence of Bi^{3+} in LaInO_3 and some other perovskites / L.I. van Stensel [et al.] // Mat. Res. Bull. – 1995. – Vol. 30, Iss. 11. – P. 1359–1362. doi: 10.1016/0025-5408(95)00129-8

6. Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $\text{LaInO}_3 : \text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanophosphor for color-tunable luminescence / C. S. Kamal [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7, N 16. – P. 9724–9731. doi: 10.1039/C6RA28719K
7. Liu, X. Tunable Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Eu^{3+} -doped LaInO_3 nanocrystalline phosphors / X. Liu, L. Yan, J. Lin // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – Vol. 156, Iss. 1. – P. 1–6. doi: 10.1149/1.3002378
8. Crystal structure and morphology evolution in the LaXO_3 , X = Al, Ga, In Nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors / R. Pazik [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. Vol. 50. – P. 2966–2974. doi:10.1021/ic102386e
9. Luminescent properties of novel reddish-orange phosphor $\text{LaInO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ for white light emitting diodes / A. Tang [et al.] // *Optelec. Adv. Mater. Rapid Comm.* – 2015. – Vol. 9, Iss. 1–2. – P. 20–23.
10. Ландсберг, Г. С. Оптика / Г. С. Ландсберг. М.: Наука, 1976. – 926 с.
11. Кандидатова, И. Н. Физико-химические свойства твердых растворов на основе галлатов, индатов редкоземельных элементов со структурой перовскита: дис. ... канд. хим. наук / И. Н. Кандидатова. – Минск, 2014. – 137 с.
12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–025–1104.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–047–0067.
14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00–034–1130.
15. Шаскольская, М. П. Кристаллография: учеб. пособие / М. П. Шаскольская. – М.: Высш. шк., 1976. – 391 с.

References

1. Feldmann C., Jüstel T., Ronda C. R., Schmidt P. J., “Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application”, *Advanced Functional Materials*, 2003, vol. 13, no. 7, pp. 511–516, doi: 10.1002/adfm.200301005.
2. 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 Sciences*, 2009, vol. 11, no. 12, pp. 2030–2036, doi: 10.1002/chin.201012008.
3. Tang A., Zhang D., Yang L., Wang X., “Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED”, *Optelec. Adv. Mater.*, 2011, vol. 5, no. 10, pp. 1031–1034.
4. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U. V., “Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 – A reinvestigation of luminescence of d^{10} metal ions”, *Mat. Res. Bull.*, 2006, vol. 41, pp. 724–731, doi: dx. doi. org/10.1016/j. materresbull.2005.10.010.
5. Van Steensel L. I., Bokhove S. G., Van de Craats A. M., De Blank J., Blasse G., “The luminescence of Bi^{3+} in LaInO_3 and some other perovskites”, *Mat. Res. Bull.*, 1995, vol. 30, no. 11, pp. 1359–1362, doi: 10.1016/0025-5408(95)00129-8.
6. Kamal C. S., Rao T. V., Reddy P. V. S. S. N., Sujatha K., Ajayi B. P., Jasinski J. B., Rao K. R., “Unravelling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of $\text{LaInO}_3 : \text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanophosphor for color-tunable luminescence”, *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no. 16, pp. 9724–9731, doi: 10.1039/C6RA28719K.
7. Liu X., Yan L., Lin J., “Tunable Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Eu^{3+} -doped LaInO_3 nanocrystalline phosphors”, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, vol. 156, no. 1, pp. 1–6, doi: 10.1149/1.3002378.
8. Pazik R., Seisenbaeva G. A., Wiglusz R. J., Kepinski L., Kessler V. G., “Crystal structure and morphology evolution in the LaXO_3 , X = Al, Ga, In Nano-oxide series. Consequences for the synthesis of luminescent phosphors”, *Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 50, pp. 2966–2974, doi:10.1021/ic102386e.
9. Tang A., Zhao Y., Zhang H., Ma T., Shao F., Zhang, H., “Luminescent properties of novel reddish-orange phosphor $\text{LaInO}_3 : \text{Sm}^{3+}$ for white light emitting diodes”, *Optelec. Adv. Mater. Rapid Comm.*, 2015, vol. 9, no. 1–2, pp. 20–23.
10. Landsberg G. S., *Optika* [Optics], Nauka, Moscow, RU, 1976.
11. Kandidatova I. N., “Physicochemical properties of solid solutions of gallates, indates of rare-earth elements with perovskite structure”, Ph. D. Thesis, Solid State Chemistry, Belarusian State University, Minsk, BY, 2014.
12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-025-1104.
13. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-047-0067.
14. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card no. 00-034-1130.
15. Shaskol'skaia M. P., *Kristallografiia: ucheb. posobie dlia VTUZov* [Crystallography. Textbook for technical schools], Vysshia shkola, Moscow, RU, 1976.

Информация об авторах

Юхно Елена Казимировна – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: palma-2010@yandex.by.

Башкиров Леонид Андреевич – д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bashkirov@belstu.by.

Кандидатова Ирина Николаевна – канд. хим. наук, ассистент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kin1988@mail.ru.

Жданеня Мария Игоревна – студентка, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mari.zhdaneniya@mail.ru.

Information about the authors

Elena K. Yukhno – Ph. D. Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: palma-2010@yandex.by.

Leonid A. Bashkirov – D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bashkirov@belstu.by.

Irina N. Kandidatova – Ph. D. (Chemistry), Assistant, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kin1988@mail.ru.

Maryia I. Zhdaneniya – Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mari.zhdaneniya@mail.ru.