



МРНТИ 29.19.01

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2024-149-4-100-114>

Научная статья

## Катодолюминесцентные характеристики легированных висмутом ниобатов лантаноидов

А.Кисабекова\*<sup>1,2</sup>, А. Красников<sup>3</sup>, Р.Асылбаев<sup>1</sup>, Г.Баубекова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана, Павлодар, Казахстан

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>3</sup>Институт физики, Тартуский университет, Тарту, Эстония

(E-mail: <sup>1,2</sup>kissabekovaa@gmail.com, <sup>3</sup>aleksei.krasnikov@ut.ee, <sup>1</sup>ruslanassylbay@yandex.kz, <sup>2</sup>guldar\_87@mail.ru)

**Аннотация.** Исследование посвящено изучению ниобатов лантаноидов, активированных висмутом, интересных в связи с применением данных материалов в производстве люминофоров, используемых в различных областях деятельности человека, медицине, промышленности, науке. Целью исследования является изучение люминесцентных характеристик фосфоров, подходящих для применения в твердотельных источниках света и полевых эмиссионных дисплеях. В настоящее время наиболее подробно изучены ниобаты лантаноидов лютеция, иттрия и гадолиния, активированные различными трехвалентными редкоземельными ионами ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). Значительно менее исследованы ниобаты, активированные только ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , либо одновременно и ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , и редкоземельными ионами. В представленном исследовании микрокристаллические порошки легированных трёхвалентным висмутом ниобатов иттрия, лютеция и гадолиния были изучены методом катодолюминесцентной спектроскопии в широком диапазоне температур. Исследование проводилось при возбуждении электронным пучком с энергией около 100 кэВ, имеющим глубину проникновения более 20 мкм для уменьшения влияния поверхностных эффектов на люминесценцию. Для образцов  $(\text{Y, Lu, Gd})\text{NbO}_4:\text{Bi}$ , а также номинально чистого  $\text{LuNbO}_4$ , измерены спектры катодолюминесценции как интегральные, так и с временным разрешением. Проведено сравнение с характеристиками фотолюминесценции данных образцов. Сделано предположение, что интенсивные широкие полосы катодолюминесценции имеют комплексную структуру и являются суперпозицией нескольких полос экситонной природы. Отмечено наличие слабого сверхбыстрого излучения в ультрафиолетовой области спектра относящееся к так называемой внутризонной люминесценции. Полученные данные представляют как научный, так и практический интерес при дальнейшей разработке функциональных материалов.

**Ключевые слова:** катодолюминесценция, фотолюминесценция, внутризонная люминесценция, ниобаты, висмут.

Поступила 30.10.2024 После доработки 4.11.2024. Принята к печати 25.11.2024. Доступно онлайн 25.12.2024

<sup>1</sup>\*автор для корреспонденции

## Введение

Различные виды соединений, содержащих трехвалентные редкоземельные ионы, привлекают большое внимание благодаря уникальным свойствам и возможности их применения в различных областях техники. Оксидные люминофоры на основе фосфатов, алюминатов, силикатов и ниобатов являются более экологически чистыми и химически стабильными, чем сульфидные люминофоры, используемые для полевых эмиссионных дисплеев с высоким разрешением [1].

Полевые эмиссионные дисплеи (ПЭД) сопоставимы или превосходят по эффективности электронно-лучевые трубки (ЭЛТ). Однако полевые эмиссионные дисплеи должны работать при значительно более низких напряжениях ( $\sim 5$  кВ) и более высоких плотностях тока ( $10-100$  мкА/см<sup>2</sup>), чем ЭЛТ. Поэтому люминофоры для полевых эмиссионных дисплеев должны иметь высокую эффективность при низких напряжениях, высокую электродинамическую стойкость, длительный срок службы и одинаковую или лучшую цветность, чем люминофоры с ЭЛТ. Для полноцветных плоских дисплеев трудно найти подходящий синий люминофор, т.к. требуются материалы с широкой запрещенной зоной, а чувствительность глаза довольно низка в синей области спектра [2]. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется изготовлению синих люминофоров с различными химическими и физическими свойствами [3].

В работах [4-7] активированные висмутом ниобаты  $\text{YNbO}_4$  и  $\text{GdNbO}_4$  были предложены в качестве потенциальных синих люминофоров для полевых эмиссионных дисплеев. Люминофор  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  продемонстрировал приемлемую катодолюминесценцию при низком напряжении. В работе [4] было показано, что основные пики катодолюминесценции  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  наблюдаются в той же области энергии, что и основные пики фотолюминесценции. Однако интенсивность катодолюминесценции, активированного ионами  $\text{Bi}^{3+}$  ниобата  $\text{YNbO}_4$ , ниже, чем у неактивированного  $\text{YNbO}_4$ . В работе [8] при низковольтном электронном возбуждении ( $800$  эВ,  $10$  мкА/см<sup>2</sup>) люминофоры  $\text{YNbO}_4$ , легированные ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , показали интенсивную и относительно узкую синюю полосу излучения в спектральной области  $415-440$  нм. Было обнаружено, что оптимальная концентрация  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в этих люминофорах составляет  $0.2\%$ . Уменьшение интенсивности излучения при высокой концентрации активатора связали с концентрационным тушением. Это явление было интерпретировано Левренцем [9] и Озавой [10] следующим образом: с увеличением концентрации ионов  $\text{Bi}^{3+}$  химическая сложность и структурная неоднородность образца  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ , по-видимому, возрастают, что приводит к уменьшению интенсивности излучения. Зависимость интенсивности катодолюминесценции  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  и  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  от концентрации висмута рассматривалась также в работе [5]. В работе [3] показано, что ниобат  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  демонстрирует широкую интенсивную полосу излучения в синей области спектра при возбуждении катодными лучами низкого напряжения, а спектры катодолюминесценции практически идентичны спектрам фотолюминесценции. Интенсивность катодолюминесценции увеличивается с увеличением ускоряющего напряжения от  $1$  до  $7$  кВ. Катодолюминесценция возбуждается плазмонами, производимыми возбуждающими электронами. С

увеличением ускоряющего напряжения возбуждающие электроны генерируют больше плазмонов, что приводит к возбуждению большего количества центров свечения и, следовательно, к более высокой интенсивности катодolumинесценции. Благодаря высокой интенсивности низковольтной катодolumинесценции и хорошей чистоте цвета, люминофор  $GdNbO_4:Bi$  подходит для использования в ПЭД.

Из анализа литературных данных видно, что до настоящего времени катодolumинесцентные характеристики ниобатов лантаноидов изучались только при комнатной температуре и при возбуждении низкоэнергетическими электронами 1-7 кэВ, когда глубина проникновения электронного пучка в люминофор не превышает 400 нм. В этих экспериментах оба люминофора,  $YNbO_4:Bi$  и  $GdNbO_4:Bi$  продемонстрировали интенсивные и относительно широкие полосы излучения с максимумом около  $\sim 2.8$  эВ.

В связи с тем, что ниобаты лантаноидов представляют интерес как весьма эффективные фосфоры для использования в ПЭД, а катодolumинесценция ниобата  $LuNbO_4$ , активированного ионами  $Bi^{3+}$ , не исследовалась совсем, целью этого исследования было подробное и систематическое изучение характеристик катодolumинесценции ниобатов  $YNbO_4:Bi$ ,  $LuNbO_4:Bi$ ,  $GdNbO_4:Bi$  и сравнение их с характеристиками фотолюминесценции, полученными авторами в работах [11,12].

## Материалы и методы

Микрористаллические порошки  $YNbO_4:Bi$ ,  $LuNbO_4:Bi$ ,  $GdNbO_4:Bi$  с номинальным содержанием висмута 0.2 % (относительно Y, Lu, Gd, соответственно) были синтезированы стандартным методом твердофазных реакций. Исходные высокочистые материалы  $Nb_2O_5$  (Aldrich, > 99,99%),  $Y_2O_3$  (Aldrich, > 99,99%) и  $Bi_2O_3$  (Aldrich, > 99,9%) смешивали в стехиометрических пропорциях. Для перемешивания исходных материалов использовали высокоэнергетический процесс измельчения в шарики с ацетоном в качестве среды и циркониевых шариков. После процесса измельчения в шарики оставшуюся среду выпаривали и затем полученные порошки сушили при  $150^\circ C$  в течение 12 часов на воздухе. Наконец, все порошки измельчали в агатовой ступке и прокаливали на воздухе в течение 12 часов при  $1250^\circ C$ . Перед исследованиями синтезированные порошки еще раз измельчали в агатовой ступке. Для всех исследованных порошков  $YNbO_4:Bi$ ,  $LuNbO_4:Bi$ ,  $GdNbO_4:Bi$  анализ рентгенограмм выявил структуру чистого моноклинного типа фергусонита [11,12].

Схема установки импульсной катодolumинесценции представлена на рисунке 1. Электронная пушка РАДАН-303А генерирует импульсы электронов с максимальной энергией 120 кэВ, пиковой плотностью тока  $10 \text{ A/cm}^2$  и шириной на полувысоте 180 пс. Установка оснащена двумя системами обнаружения: спектральные диапазоны для ВУФ (VUV) и УФ-видимый-ближний ИК (UV-VIS-NIR). Для диапазона UV-VIS-NIR (0.77–5.7 эВ) свет собирается параболическим зеркалом в параллельный пучок, который выходит из вакуумной камеры через кварцевое окно. С воздушной стороны он фокусируется параболическим зеркалом на входную щель спектрографа AndorShamrock SR303i. Боковой выходной порт спектрографа оснащен детектором Hamamatsu R3809U-50 MCP-

PMT. CCD-камера iCCDiStar DH 720 дополнительно устанавливается на порт прямого выхода спектрографа. В спектрографе установлены три решетки 300 штр/мм, с углом блеска при 300, 500 и 1200 нм.

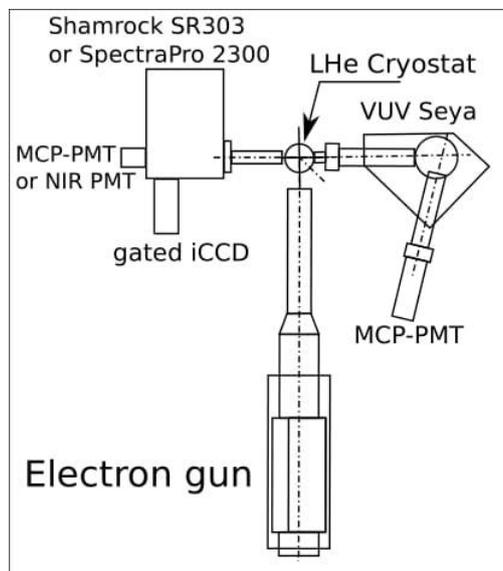


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки импульсной катодолюминесценции

Примечание: составлено на основании данных [13].

Это позволяет охватить весь диапазон обнаружения UV-VIS-NIR. Камера iStar позволяет записывать спектры во временных окнах, задержанных относительно импульса возбуждения. В данной работе использовалось два временных окна (0–32 нс) и (0–2 мс). Спектры записывались в диапазоне 200–900 нм, фрагментами шириной 200 нм с шагом 100 нм (для осуществления перекрытия фрагментов) с соответствующими фильтрами, а затем сшивались с поправкой на спектральную чувствительность регистрирующего тракта

## Результаты и обсуждение

Характеристики катодолюминесценции микрокристаллических порошков  $\text{YNbO}_4$ ,  $\text{LuNbO}_4$ ,  $\text{GdNbO}_4$ , активированных ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , а также чистого  $\text{LuNbO}_4$  определялись при импульсном электронном возбуждении с энергией  $\sim 100$  кэВ и с глубиной проникновения электронного пучка более 20 мкм, что снижает влияние поверхностных дефектов на люминесценцию [14]. Измерения с временным разрешением, включая спектры и кинетику затухания катодолюминесценции, проводились в широком диапазоне температур (5–297 К). Для детектирования быстрой и медленной люминесценции в широкой области энергий фотонов использовались стандартные для данной экспериментальной установки временные окна (0–32 нс) и (0–2 мс) Полученные

спектральные характеристики катодолюминесценции сравнивались с характеристиками люминесценции, полученными при фотовозбуждении тех же люминофоров [11, 12].

Как известно, неселективное электронное возбуждение вызывает появление свечения всего возможного набора присутствующих в образце центров свечения. В качестве источника возбуждения мы использовали импульсный электронный пучок с максимальной энергией 120 кэВ, спектр которого опубликован в работе [15]. В наших экспериментах возбуждение исследуемых образцов потоками электронов привело к появлению интенсивной люминесценции в УФ и видимой области спектра.

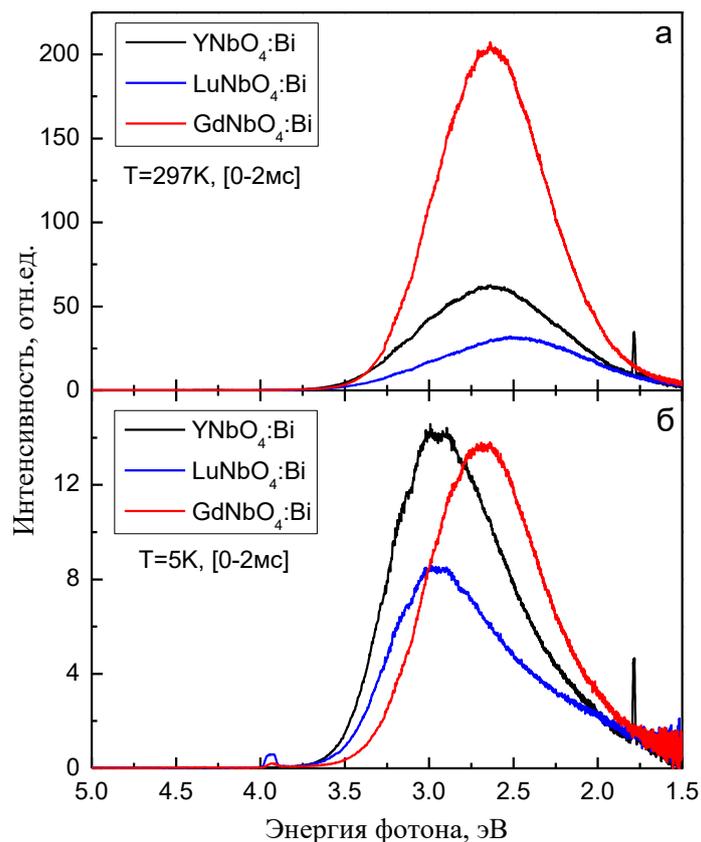


Рисунок 2. Спектры катодолюминесценции образцов  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  и  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$ , измеренные во временном интервале (0-2 мс) при температурах (а) 297 К и (б) 5 К.

На рисунке 2 представлены спектры медленной катодолюминесценции, измеренные во временном окне (0-2 мс) при температурах 297 К и 5 К. Как видно из рисунка 2а, при комнатной температуре спектры представляют собой широкие полосы с максимумами при  $\sim 2.63$  эВ,  $\sim 2.48$  эВ и  $\sim 2.65$  эВ для  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  и  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$ , соответственно. Интенсивность люминесценции  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  в четыре раза превышает интенсивность люминесценции  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  и  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ . При низкой температуре (рисунок 2б) полосы смещаются в область высоких энергий и имеют максимумы при  $\sim 2.97$  эВ,  $\sim 2.95$  эВ и  $\sim 2.68$  эВ, а интенсивности люминесценции всех образцов практически сравнимы.

На рисунке 3 представлены спектры быстрой катодолюминесценции, измеренные во временном окне (0-32 нс) при температурах 297 К и 5 К. Видно, что спектры представляют собой широкие полосы, а максимумы этих полос практически совпадают и находятся в области  $\sim 2.8$  эВ как при комнатной (рисунок 3а), так и при низкой температуре (рисунок 3б). Интенсивность люминесценции всех образцов также практически не зависит от температуры.

Как видно из рисунков 2 и 3, с увеличением температуры от 5 К до 297 К происходит рост интенсивности как быстрой, так и медленной катодолюминесценции более, чем на порядок.

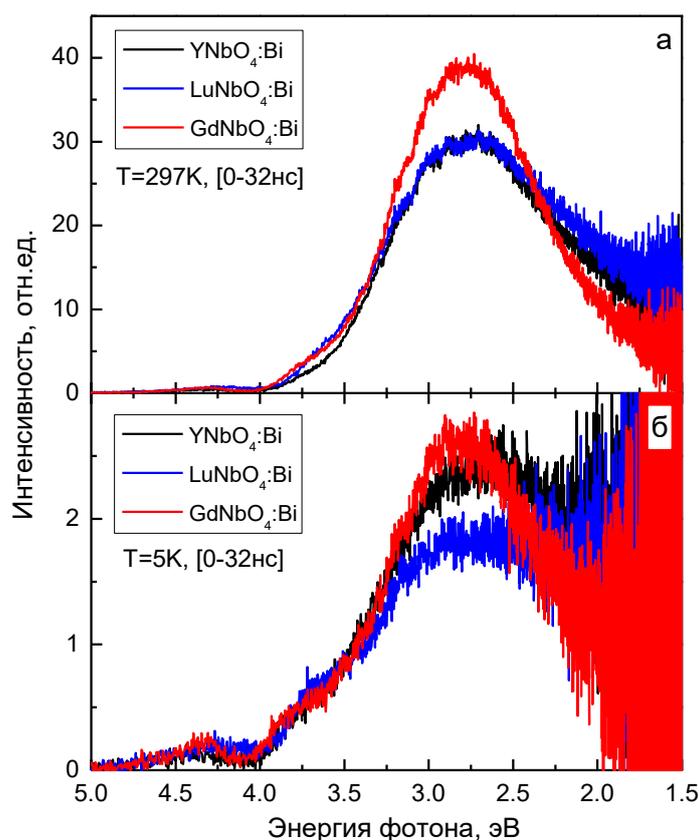


Рисунок 3. Спектры катодолюминесценции образцов  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$ , измеренные во временном окне (0–32 нс) при температурах (а) 297 К и (б) 5 К

Поскольку измерение катодолюминесценции происходит при неселективном электронном возбуждении, то для разделения собственного свечения и люминесценции, связанной с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , необходимо сравнить неактивированные и активированные ионами  $\text{Bi}^{3+}$  образцы. Мы измерили спектры быстрой и медленной катодолюминесценции для образцов  $\text{LuNbO}_4$  и  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  при комнатной температуре. Из рисунка 4а видно, что максимумы полос быстрой люминесценции (люминесценции, наблюдаемой во временном окне 0-32 нс) для образцов  $\text{LuNbO}_4$  и  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  совпадают, т.е. наблюдается собственная люминесценция. Из рисунка 4б видно, что в случае медленной катодолюминесценции,

наблюдаемой во временном окне (0-2 мс), максимум полосы люминесценции  $\text{LuNbO}_4$  совпадает с максимумом быстрой люминесценции, а для  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  наблюдается сдвиг спектра в сторону более низких энергий из-за появления полосы излучения, связанной с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ .

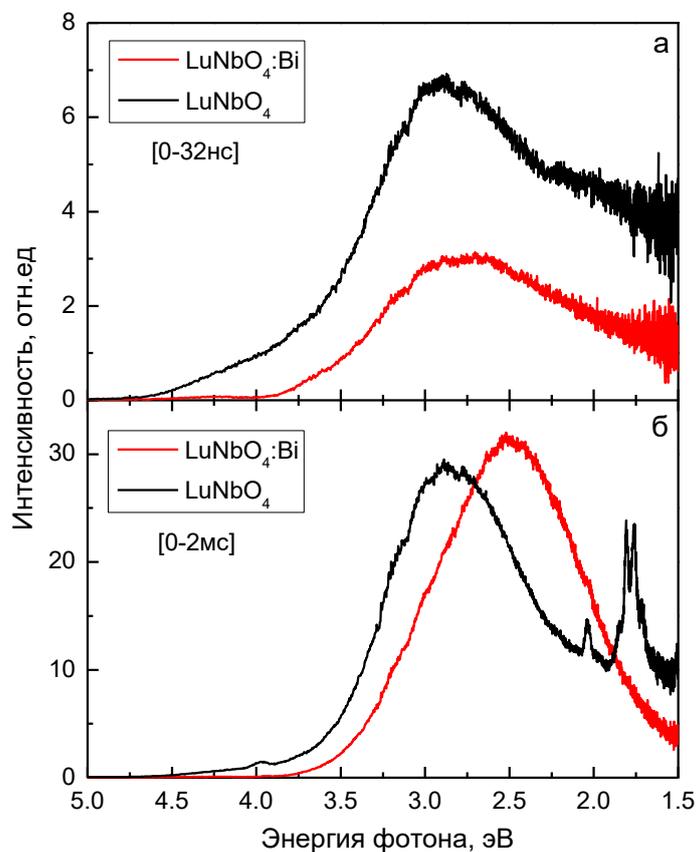


Рисунок 4. Спектры катодолюминесценции образцов  $\text{LuNbO}_4$  и  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ , измеренные во временных окнах (а) 0-32 нс и (б) (0-2 мс) при температуре 297К

Сравнение полученных спектров катодолюминесценции во временном окне (0–2 мс) со спектрами фотолюминесценции показывает, что при низких температурах катодолюминесценция наблюдается в той же области спектра, что и фотолюминесценция. Для примера на рисунке 5 приведено сравнение спектров катодолюминесценции и фотолюминесценции образца  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ .

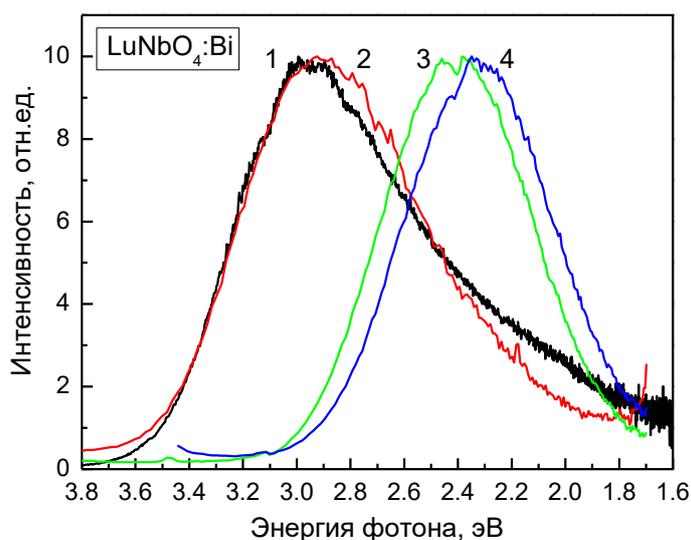


Рисунок 5. Спектр катодолюминесценции  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ , измеренный во временном окне (0-2 мс) при температуре 5 К (кривая 1); спектры фотолюминесценции этого же образца, измеренные при разных энергиях возбуждения (кривые 2, 3, 4)

Видно, что полоса катодолюминесценции является комплексной. Согласно выводам, сделанным в [11,12], можно предположить, что наблюдаемая у всех изученных образцов широкая полоса катодолюминесценции может являться суперпозицией полос излучения локализованных экситонов и экситонов, локализованных около одиночных и парных центров  $\text{Bi}^{3+}$ .

Во временном интервале (0-32 нс), кроме описанного выше интенсивного видимого излучения ниобатов  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$ , в области спектра 3.2-5.0 эВ наблюдается также слабое сверхбыстрое свечение со временем затухания короче предела наших измерений, т.е. менее 100 пс. Это излучение охватывает всю область прозрачности ниобатов. Для выделения спектра этого свечения были записаны кривые затухания катодолюминесценции во всем исследованном спектральном диапазоне с шагом 3-5 нм и аппроксимированы моделью затухания люминесценции, учитывающей сверхбыстрое излучение [13]. Результат обработки экспериментальных результатов показан на рисунке 6, где представлены разрешенные во времени спектры люминесценции не только для  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  и нелегированного  $\text{LuNbO}_4$ , но и для порошка  $\text{PbF}_2$  используемого в качестве эталона (текст ниже). Подобно ранее полученным результатам по другим материалам, это излучение можно отнести к так называемой внутризонной люминесценции (ВЗЛ / IBL), возникающей из-за излучательной релаксации горячих зонных носителей заряда [16-18].

Отметим, что впервые обнаруженная Давидом Вайсбурдом в щелочногалогенидных кристаллах внутризонная люминесценция связана с излучательными переходами горячих электронов (e-IBL) или горячих дырок (h-IBL) между разными уровнями зоны проводимости или валентной зоны кристалла, соответственно [16]. При внутризонной

люминесценции свободные электроны (или дырки) испускают свет при переходах в пределах зоны проводимости (или валентной зоны) без участия центров свечения. Для внутризонной люминесценции характерен сплошной вид спектра, охватывающий всю область прозрачности материала, независимость от температуры в широком диапазоне, отсутствие спектральной зависимости интенсивности и низкий энергетический выход. Как выход, так и время затухания этой люминесценции во многом определяются конкуренцией излучательных и безызлучательных переходов, притом последние переходы гораздо более вероятны, чем излучательные [13].

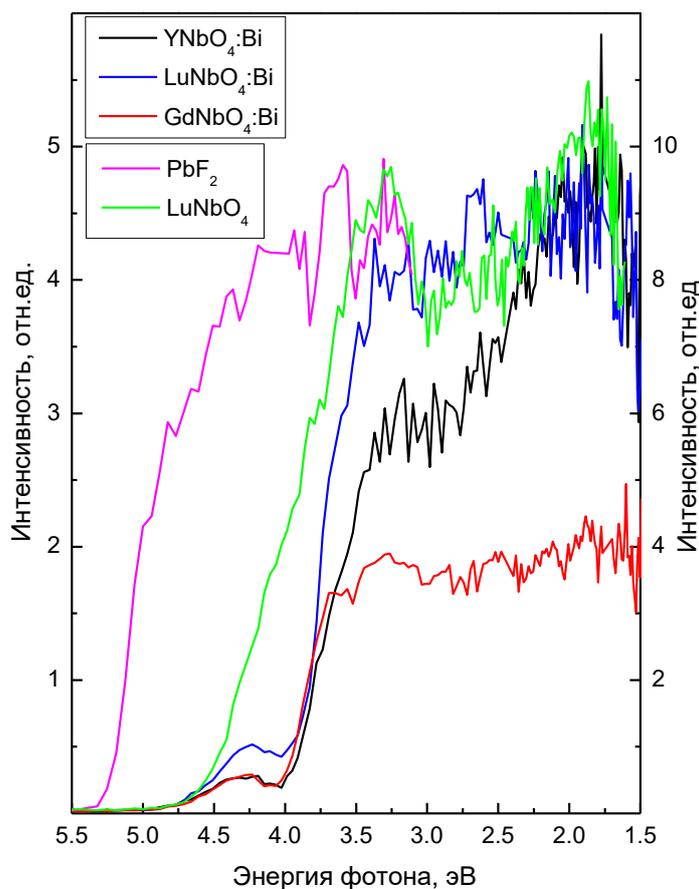


Рисунок 6. Спектры внутризонной люминесценции образцов PbF<sub>2</sub>, LuNbO<sub>4</sub>, YNbO<sub>4</sub>:Bi, LuNbO<sub>4</sub>:Bi, GdNbO<sub>4</sub>:Bi, измеренные при температуре 297К

Порошок PbF<sub>2</sub>, использованный в этом исследовании, не обладает какой-либо заметной внешней эмиссией, поэтому единственным излучением, которое он дает, является внутризонная люминесценция. Это делает этот материал идеальным эталоном.

В легированных образцах YNbO<sub>4</sub>:Bi, LuNbO<sub>4</sub>:Bi и GdNbO<sub>4</sub>:Bi спектр внутризонной люминесценции искажен из-за наличия полосы поглощения Bi<sup>3+</sup>-центров с максимумом около 4.0 эВ [11, 12], реабсорбция в которой приводит к возникновению отдельно стоящей полосы 4.35 эВ.

## Заключение

Исходя из сравнительного спектрального анализа катодолюминесценции и фотолюминесценции, а также на основании выводов, сделанных в [11,12], следует, что интенсивные широкие полосы катодолюминесценции всех исследованных ниобатов  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{LuNbO}_4:\text{Bi}$  и  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  имеют комплексную структуру и являются суперпозицией полос свечения автолокализованных экситонов и экситонов, локализованных около одиночных и парных центров  $\text{Bi}^{3+}$ . При сравнении пиковой интенсивности катодолюминесценции при комнатной температуре оказалось, что ниобат  $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}$  показал наибольшую эффективность. Также было обнаружено наличие слабого сверхбыстрого излучения в УФ области спектра – так называемой внутризонной люминесценции (ВЗЛ/IBL). Таким образом, изученные ниобаты, в особенности нелегированный ниобат  $\text{LuNbO}_4$ , в принципе, можно рассматривать также в качестве потенциальных сверхбыстрых сцинтилляторов.

## Благодарность

Данное исследование публикуется в рамках реализации грантового финансирования научных проектов Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, Грант № АР 19177651. Авторы выражают благодарность М.Баран за синтез образцов.

## Вклад авторов

**Кисабекова А.А., Красников А.С.** – проведение исследований, анализ и интерпретация полученных экспериментальных данных, формулировка ключевых целей и задач; составление черновика рукописи, чтение и редактирование рукописи, утверждение окончательного варианта;

**Асылбаев Р.Н., Баубекова Г.М.** – чтение и редактирование рукописи с внесением ценных критических замечаний.

## Список литературы

1. Hirano M., Dozono H. Hydrothermal formation and characteristic of rare-earth niobate phosphors and solid solutions between  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{TbNbO}_4$  // Materials Chemistry and Physics, 2014, 143, 860-866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.10.025 – **журнал на англ языке**
2. Jing Y.D., Zhang F., Summers C.J., Wang Z.L. Synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue emission powder phosphor for field emission displays // Applied Physics Letters. 1999, 74(12), 1677-1679. DOI:10.1063/1.123652 – **журнал на англ языке**
3. Liu X., Lin J. Enhanced luminescence of gadolinium niobates by  $\text{Bi}^{3+}$  doping for field emission displays // Journal of Luminescence. 2007, 122, 700-703. DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.264 – **журнал на англ языке**
4. Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  blue phosphor // Journal of applied physics. 2001, 90(12), 5986-5990. DOI: 10.1063/1.1413954 – **журнал на англ языке**

5. Jing X., Gibbons C., Nicholas D., Silver J., Vecht A., Frampton C.S. Blue luminescence in yttrium and gadolinium niobates caused by bismuth. The importance of non-bonding ns<sup>2</sup> valence orbital electrons // Journal of Materials Chemistry. 1999, 9, 2913-2918. DOI: 10.1039/A905724B – **журнал на англ языке**
6. Dwivedi A., Mishra K., Rai S.B. Multi-modal luminescence properties of RE<sup>3+</sup> (Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) and Bi<sup>3+</sup> activated GdNbO<sub>4</sub> phosphors—upconversion, downshifting and quantum cutting for spectral conversion // Journal of Physics D: Applied Physics. 2015, 48, 435103(13pp). DOI:10.1088/0022-3727/48/43/435103 – **журнал на англ языке**
7. Lee S.K., Chang H., Han C.H., Kim H.J., Jang H.G., Park H.D. Electronic Structures and Luminescence Properties of YNbO<sub>4</sub> and YNbO<sub>4</sub>:Bi // Journal of Solid State Chemistry. 2001, 156, 267-273. DOI: 10.1006/jssc.2000.8941 – **журнал на англ языке**
8. Chang H., Lee S. K., Park H. D., Han C.-H. Investigation of Luminescence in Bi-doped YNbO<sub>4</sub> Phosphor // SID Symposium Digest of Technical Papers. 2000, 31(1), 662-665. DOI: 10.1889/1.1833035– – **журнал на англ языке**
9. Leverenz, H. W. An Introduction to Luminescence of Solids // New York, Dover Publications. 1968, 569-601. – **книга**
10. Ozawa L.J. Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens // Journal of The Electrochemical Society. 1979, 126(1), 106-109. DOI 10.1149/1.2128962 – **журнал на англ языке**
11. Baran M., Belikov K., Kissabekova A., Krasnikov A., Lushchik A., Mihokova E., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya. Origin of luminescence in Bi<sup>3+</sup>-doped lanthanide niobates // Journal of Alloys and Compounds. 2021, 157800. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157800 – **журнал на англ языке**
12. Baran M., Kissabekova A., Krasnikov A., Lushchik A., Suchocki A., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya., Exciton-like luminescence of Bi<sup>3+</sup>-doped yttrium niobate // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020, 463, 7-15. DOI:10.1016/j.nimb.2019.11.023 – **журнал на англ языке**
13. Omelkov S. I., Nagirnyi V., Vasil'ev A. N., Kirm M. New features of hot intraband luminescence for fast timing // Journal of Luminescence. 2016, 176, 309-317. DOI:10.1016/j.jlumin.2016.03.039 – **журнал на англ языке**
14. Omelkov S., Nagirnyi V., Gundacker S., Spassky D., Auffray E., Lecoq P., Kirm M. Scintillation yield of hot intraband luminescence // Journal of Luminescence. 2018, 198, 260-271. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.027 – **журнал на англ языке**
15. Omelkov S. I., Nagirnyi V., Feldbach E., Turtos R., Auffray E., Kirm M., Lecoq P. Intraband luminescence excited in new ways: low-power x-ray and electron beams // Journal of Luminescence. 2017, 191, 61-67. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.02.001 – **журнал на англ языке**
16. Vaisburd D.I., Evdokimov K.E. Creation of excitations and defects in insulating materials by high-current-density electron beams of nanosecond pulse duration // Physica Status Solidi C. 2005, 2, 216-222. DOI: 10.1002/pssc.200460149 – **журнал на англ языке**
17. Lushchik A., Feldbach E., Frorip A., Ibragimov K., Savikhin F., Lushchik Ch. Radiative decay of intrinsic electronic excitations in a wide-gap CsCl crystal // Journal of Luminescence. 1995, 63, 273-278. DOI: 10.1016/0022-2313(94)00078-Q – **журнал на англ языке**
18. Savikhin F., Kerikmäe M., Feldbach E., Lushchik A., Onishchik D., Rakhimov D., Tokbergenov I. Fast intrinsic emission with participation of oxyanion and cation excitations in metal sulphates // Physica Status Solidi C. 2005, 2, 252-255. DOI: 10.1002/pssc.200460158 – **журнал на англ языке**

**А. Кисабекова<sup>\*1,2</sup>, А. Красников<sup>3</sup>, Р. Асылбаев<sup>1</sup>, Г. Баубекова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Марғұлан университеті, Павлодар, Қазақстан

<sup>2</sup>Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>3</sup>Физика институты, Тарту университеті, Тарту, Эстония

### **Висмут қосылған лантанидті ниобаттардың катодолюминесценция сипаттамалары**

**Андатпа.** Зерттеу висмутпен белсендірілген лантанид ниобаттарын зерттеуге арналған, олар осы материалдарды адам қызметінің әртүрлі салаларында, медицинада, өнеркәсіпте және ғылымда қолданылатын фосфор өндірісінде пайдалануына байланысты қызықты. Зерттеудің мақсаты – қатты күйдегі жарық көздерінде және далалық эмиссиялық дисплейлерде қолдануға жарамды люминесценттік сипаттамаларын зерттеу. Қазіргі уақытта әртүрлі үш валентті сирек жер иондарымен ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) белсендірілген лютеций, иттрий және гадолинийдің лантанидті ниобаттары барынша егжей-тегжейлі зерттелді. Тек  $\text{Bi}^{3+}$  иондарымен немесе бір уақытта  $\text{Bi}^{3+}$  иондарымен және сирек жер иондарымен белсендірілген ниобаттар әлдеқайда аз зерттелген. Ұсынылған зерттеуде үш валентті висмут қосылған иттрий, лютеций және гадолиний ниобаттарының микрокристалды ұнтақтары кең температура диапазонында катодолюминесценция спектроскопиясы арқылы зерттелді. Зерттеу люминесценцияға беттік әсерлердің ықпалын азайту үшін ену тереңдігі 20 мкм-ден астам, энергиясы шамамен 100 кВ болатын электронды сәуленің қозуымен жүргізілді.  $(\text{Y, Lu, Gd})\text{NbO}_4:\text{Bi}$ , сондай-ақ номиналды таза  $\text{LuNbO}_4$  үлгілері үшін катодолюминесценция спектрлері интегралды және уақыт ажыратымдылығымен өлшенді. Осы үлгілердің фотолюминесценция сипаттамаларымен салыстыру жүргізілді. Қарқынды кең катодолюминесценция жолақтары күрделі құрылымға ие және экситоникалық сипаттағы бірнеше жолақтардың суперпозициясы болып табылады деп болжанады. Спектрдің ультракүлгін аймағында интра жолақтық люминесценция деп аталатын әлсіз ультракүлгін сәулеленудің болуы атап өтілді. Алынған деректер функционалдық материалдарды одан әрі дамыту үшін ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады.

**Түйін сөздер:** катодолюминесценция, фотолюминесценция, аймақшілік люминесценция, ниобаттар, висмут.

**A. Kissabekova<sup>\*1,2</sup>, A. Krasnikov<sup>3</sup>, R. Assylbayev<sup>1</sup>, G. Baubekova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Margulan University, Pavlodar, Kazakhstan

<sup>2</sup>L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

<sup>3</sup>Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia

### **Cathodoluminescence characteristics of bismuth-doped lanthanide niobates**

**Abstract.** The research is devoted to the study of lanthanide niobates activated by bismuth, which are of interest due to their potential applications in the production of phosphors, which are used in a variety of fields, including medicine, industry, and science. The purpose of this study is to examine the luminescent characteristics of phosphors suitable for use in solid-state light sources and field

emission displays. At present, the most thoroughly studied lanthanide niobates are lutetium, yttrium and gadolinium activated by various trivalent rare-earth ions ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). Much less studied are niobates activated only by  $\text{Bi}^{3+}$  ions or simultaneously by both  $\text{Bi}^{3+}$  ions and rare-earth ions. In the presented study, microcrystalline powders of yttrium, lutetium and gadolinium niobates doped with trivalent bismuth were studied by cathodoluminescence spectroscopy in a wide temperature range. The study was carried out under excitation by an electron beam with an energy of about 100 keV, having a penetration depth of more than 20  $\mu\text{m}$  to reduce the influence of surface effects on luminescence. For the samples of  $(\text{Y, Lu, Gd})\text{NbO}_4:\text{Bi}$ , as well as nominally pure  $\text{LuNbO}_4$ , the cathodoluminescence spectra were measured, both integral and with time resolution. A comparison with the photoluminescence characteristics of these samples was carried out. An assumption was made that intense wide bands of cathodoluminescence have a complex structure and are a superposition of several bands of exciton nature. The presence of weak ultrafast radiation in the ultraviolet region of the spectrum related to the so-called intraband luminescence was noted. The obtained data are of both scientific and practical interest in the further development of functional materials.

**Keywords:** cathodoluminescence, photoluminescence, intraband luminescence, niobates, bismuth.

## References

1. Hirano M., Dozono H. Hydrothermal formation and characteristic of rare-earth niobate phosphors and solid solutions between  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{TbNbO}_4$  // *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 143, 860-866. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.10.025
2. Jing Y.D., Zhang F., Summers C.J., Wang Z.L. Synthesis and properties of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  blue emission powder phosphor for field emission displays // *Applied Physics Letters*. 1999, 74(12), 1677-1679. DOI:10.1063/1.123652
3. Liu X., Lin J. Enhanced luminescence of gadolinium niobates by  $\text{Bi}^{3+}$  doping for field emission displays // *Journal of Luminescence*. 2007, 122, 700-703. DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.264
4. Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  blue phosphor // *Journal of applied physics*. 2001, 90(12), 5986-5990. DOI: 10.1063/1.1413954
5. Jing X., Gibbons C., Nicholas D., Silver J., Vecht A., Frampton C.S. Blue luminescence in yttrium and gadolinium niobates caused by bismuth. The importance of non-bonding  $ns^2$  valence orbital electrons // *Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9, 2913-2918. DOI: 10.1039/A905724B
6. Dwivedi A., Mishra K., Rai S.B. Multi-modal luminescence properties of  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) and  $\text{Bi}^{3+}$  activated  $\text{GdNbO}_4$  phosphors—upconversion, downshifting and quantum cutting for spectral conversion // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015, 48, 435103(13pp). DOI:10.1088/0022-3727/48/43/435103
7. Lee S.K., Chang H., Han C.H., Kim H.J., Jang H.G., Park H.D. Electronic Structures and Luminescence Properties of  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2001, 156, 267-273. DOI: 10.1006/jssc.2000.8941
8. Chang H., Lee S. K., Park H. D., Han C.-H. Investigation of Luminescence in Bi-doped  $\text{YNbO}_4$  Phosphor // *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2000, 31(1), 662-665. DOI: 10.1889/1.1833035
9. Leverenz, H. W. *An Introduction to Luminescence of Solids* // New York, Dover Publications. 1968, 569-601.

10. Ozawa L. J. Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens // Journal of The Electrochemical Society. 1979, 126(1), 106-109. DOI 10.1149/1.2128962
11. Baran M., Belikov K., Kissabekova A., Krasnikov A., Lushchik A., Mihokova E., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya. Origin of luminescence in Bi<sup>3+</sup>-doped lanthanide niobates // Journal of Alloys and Compounds. 2021, 157800. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.157800
12. Baran M., Kissabekova A., Krasnikov A., Lushchik A., Suchocki A., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya., Exciton-like luminescence of Bi<sup>3+</sup>-doped yttrium niobate // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2020, 463, 7-15. DOI:10.1016/j.nimb.2019.11.023
13. Omelkov S. I., Nagirnyi V., Vasil'ev A. N., Kirm M. New features of hot intraband luminescence for fast timing // Journal of Luminescence. 2016, 176, 309-317. DOI:10.1016/j.jlumin.2016.03.039
14. Omelkov S., Nagirnyi V., Gundacker S., Spassky D., Auffray E., Lecoq P., Kirm M. Scintillation yield of hot intraband luminescence // Journal of Luminescence. 2018, 198, 260-271. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.02.027
15. Omelkov S. I., Nagirnyi V., Feldbach E., Turtos R., Auffray E., Kirm M., Lecoq P. Intraband luminescence excited in new ways: low-power x-ray and electron beams // Journal of Luminescence. 2017, 191, 61-67. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.02.001
16. Vaisburd D. I., Evdokimov K. E. Creation of excitations and defects in insulating materials by high-current-density electron beams of nanosecond pulse duration // Physica Status Solidi C. 2005, 2, 216-222. DOI: 10.1002/pssc.200460149
17. Lushchik A., Feldbach E., Frorip A., Ibragimov K., Savikhin F., Lushchik Ch. Radiative decay of intrinsic electronic excitations in a wide-gap CsCl crystal // Journal of Luminescence. 1995, 63, 273-278. DOI: 10.1016/0022-2313(94)00078-Q
18. Savikhin F., Kerikmäe M., Feldbach E., Lushchik A., Onishchik D., Rakhimov D., Tokbergenov I. Fast intrinsic emission with participation of oxyanion and cation excitations in metal sulphates // Physica Status Solidi C. 2005, 2, 252-255. DOI: 10.1002/pssc.200460158

#### Сведения об авторах:

**Кисабекова А.А.** – автор для корреспонденции, PhD, ассоциированный профессор, Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана, ул. Олжабай батыра, 60, 140000, Павлодар, Казахстан.

**Красников А.С.** – PhD, научный сотрудник, Институт физики, Тартуский университет, Оствалди, 1, 50411 Тарту, Эстония.

**Асылбаев Р.Н.** – PhD, доцент, Павлодарский педагогический университет имени А. Маргулана, ул. Олжабай батыра, 60, 140000, Павлодар, Казахстан.

**Баубекова Г.М.** – PhD, и.о. доцента, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатбаева, 2, 010000, Астана, Казахстан.

**Kissabekova A.A.** – corresponding author, PhD, Associate Professor, Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan, Mira Street, 60, 140000, Pavlodar, Kazakhstan

**Krasnikov A.S.** – PhD, researcher, Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi 1, 50411 Tartu, Estonia

**Assylbayev R.N.** – PhD, Associate Professor, Pavlodar Pedagogical University named after Alkey Margulan, Olzhabai Batyr Street, 60, 140000, Pavlodar, Kazakhstan

**Baubekova G.M.** – PhD, Acting Associate Professor, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Satbaev str., 2, 010000, Astana, Kazakhstan

**Кисабекова А.А.** – хат-хабар авторы, PhD, Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университетінің доценті, Олжабай батыр көш., 60, 140000, Павлодар, Қазақстан

**Красников А.С.** – PhD, ғылыми қызметкер, Физика институты, Тарту университеті, Оствалди 1, 50411 Тарту, Эстония

**Асылбаев Р.Н.** – PhD, Әлкей Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университетінің доценті, Олжабай батыр көш., 60, 140000, Павлодар, Қазақстан.

**Баубекова Г.М.** – PhD докторы, Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің доцент м.а., Сәтбаев көш., 2, 010000, Астана, Қазақстан.



Copyright: © 2024 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).