

МРНТИ: 29.19.04

А.А. Кисабекова<sup>1</sup>, А.С. Красников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Павлодарский педагогический университет, Павлодар, Казахстан

<sup>2</sup> Институт Физики, Тартуский университет, Тарту, Эстония  
(E-mail: akisabekova@mail.ru)

### Характеристики фотолюминесценции ниобата иттрия, легированного ионами $\text{Bi}^{3+}$

**Аннотация:** в статье исследованы характеристики собственной и связанной с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  люминесценции порошков  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  с различным содержанием висмута в широком интервале температур несколькими спектроскопическими методами. Показано, что люминесценция  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  имеет экситонную природу. Собственное излучение (2.89 эВ) связано с излучательным распадом автолокализованного экситона. Основная полоса излучения, связанная с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  (2.53 эВ), приписывается излучательному распаду экситона, локализованного около одиночного иона  $\text{Bi}^{3+}$ , а более слабое излучение (2.41 эВ) - излучательному распаду экситона, локализованного около парного центра  $\text{Bi}^{3+}$ . Ультрафиолетовое излучение от переходов  $^3\text{P}_{1,0} \rightarrow ^1\text{S}_0$  иона  $\text{Bi}^{3+}$  не обнаружено.

**Ключевые слова:** ниобаты, белые светодиоды, фотолюминесценция, висмут.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2021-136-3-45-54>

Поступила: 24.09.2021/ Допущена к опубликованию: 01.10.2021

**1. Введение.** Твердотельные источники света на основе белых светодиодов считаются технологией нового поколения из-за их значительных преимуществ: высокая энергоэффективность, длительный срок службы и низкий уровень загрязнения по сравнению с обычными лампами накаливания или люминесцентными лампами. Интерес к соединениям, легированным ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , возник в связи с разработкой и производством люминофоров для твердотельных источников света нового поколения, так называемых белых светоизлучающих диодов, где ионы  $\text{Bi}^{3+}$  используются для эффективного поглощения света в ближнем ультрафиолетовом диапазоне спектра и передачи энергии к другим излучательным центрам в зелено-красной области спектра.

Матрица  $\text{YNbO}_4$  сама по себе представляет собой хорошо известный самоактивирующийся люминофор, демонстрирующий широкую и интенсивную полосу излучения в спектральной области около 400 нм. Введение висмута в  $\text{YNbO}_4$  сдвигает полосу излучения в более длинноволновую область спектра.  $\text{YNbO}_4$  и  $\text{GdNbO}_4$ , легированные ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и различными редкоземельными ионами, являются подходящими объектами для белых светоизлучающих диодов [1–4].

В предыдущих исследованиях спектры излучения и возбуждения ниобатов, легированных  $\text{Bi}^{3+}$ , измерялись только при комнатной температуре [1,5–15]. Детальные исследования собственных и связанных с  $\text{Bi}^{3+}$  люминесцентных характеристик в широком интервале температур, в том числе и при низких температурах, не проводились. Подобные исследования позволили бы определить происхождение и структуру соответствующих возбужденных состояний. Поэтому в данной работе мы провели исследование собственной и связанной с  $\text{Bi}^{3+}$  люминесценции в микрокристаллических порошках  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  с различным содержанием висмута (0.2, 1 и 5%). Исследование люминесцентных характеристик порошков  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  проводилось в широком интервале температур (4.2–500 К) с применением ряда оптических методик, включающего методы спектроскопии временного разрешения. Задачами данной

работы являются выяснение природы центров люминесценции, а также связанных с ними полос поглощения (возбуждения) и излучения, определение структуры возбужденных состояний, ответственных за собственные и связанные с  $\text{Bi}^{3+}$  излучения.

**2. Образцы и методика эксперимента.** Микрокристаллические порошки  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  номинальным содержанием висмута 0.2, 1, 5% относительно иттрия были синтезированы стандартным методом твердофазной реакции из исходных материалов высокой чистоты  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich, > 99.99%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Aldrich, > 99.99%) и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, > 99.9%), смешанных в стехиометрических пропорциях. Для всех исследованных порошков  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  рентгеноструктурный анализ показал чистую моноклинную структуру типа фергусонита. Следов паразитных фаз обнаружено не было.

Спектры излучения и возбуждения были измерены в диапазоне температур 4.2-500 К с использованием компьютеризированной установки, состоящей из ксеноновой лампы LOT-ORIEL (150 Вт), двух монохроматоров (MDR-3 и ORIEL CS130 1/8m) и системы счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектры были поправлены с учетом спектрального распределения интенсивности возбуждающего света, пропускания и дисперсии монохроматоров, а также спектральной чувствительности детектора.

Кривые затухания люминесценции в микро- и миллисекундном временном диапазоне измерялись с помощью установки, состоящей из ксеноновой импульсной лампы (FX-1152, EG&G) с длительностью импульса около 1 мкс и максимальной частотой 300 Гц, двух монохроматоров (MDR-3 и Oriel CS130 1/8 м) и системой регистрации (детектор Hamamatsu H8259, работающий в режиме счета фотонов и многоканальный анализатор MCS-pci, ORTEC).

Эксперименты проводились с использованием иммерсионного гелиевого криостата (4.2 - 300 К) и вакуумного азотного криостата (80 - 500 К).

Обработка полученных экспериментальных данных производилась с использованием специализированных программ ORIGIN (OriginLab) и SpectraSolve (AmesPhotonics).

### 3. Экспериментальные результаты.

#### 3.1. Фотолюминесцентные характеристики при стационарном возбуждении

При температуре 4.2 К спектр излучения  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  (0.2%) состоит из трех основных полос. Широкая полоса собственного излучения около 2.89 эВ (рис. 1а, кривая 1) с полушириной (FWHM) 0.62 эВ возбуждается в области экситонного (около 4.96 эВ) поглощения (рис. 1а, кривая 2). Также в спектре возбуждения наблюдается слабая полоса при 4.1 эВ из-за сильного перекрытия собственного излучения и связанных с  $\text{Bi}^{3+}$  полос излучения. Излучение 2.89 эВ наблюдалось и в нелегированном  $\text{YNbO}_4$  [1,5,9,11,16-20]. По аналогии с исследованными в [21] ванадатами, легированными ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , мы предполагаем, что это излучение происходит от автолокализованного экситона (АЛЭ). С увеличением концентрации  $\text{Bi}^{3+}$  относительная интенсивность излучения полосы 2.89 эВ уменьшается и в порошке  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  (5%) оно практически отсутствует. Такое поведение характерно для излучения автолокализованного экситона.

За полосы излучения 2.53 (рис. 1б, кривая 1) и 2.41 эВ (рис. 1в, кривая 1) ответственны центры свечения, связанные с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Наиболее интенсивное излучение при 2.53 эВ в основном возбуждается в полосе поглощения, связанной с  $\text{Bi}^{3+}$ , с максимумом около 4.09 эВ (рис. 1б, кривая 2). Полуширина полосы этого излучения составляет 0.53 эВ, а стоксов сдвиг  $S=1.56$  эВ. Из-за сильного перекрытия полос излучения при 2.53 и 2.41 эВ слабое излучение при 2.41 эВ (FWHM = 0.55 эВ) наиболее отчетливо проявляется в  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  (5%) при возбуждении на низкоэнергетической стороне (около 3.6 эВ), связанной с  $\text{Bi}^{3+}$  полосы поглощения. Максимум полосы возбуждения этого излучения смещен в область более низких энергий (до 4.06 эВ) (рис. 1в, кривая 2) по сравнению с максимумом полосы возбуждения доминирующего излучения при 2.53 эВ.

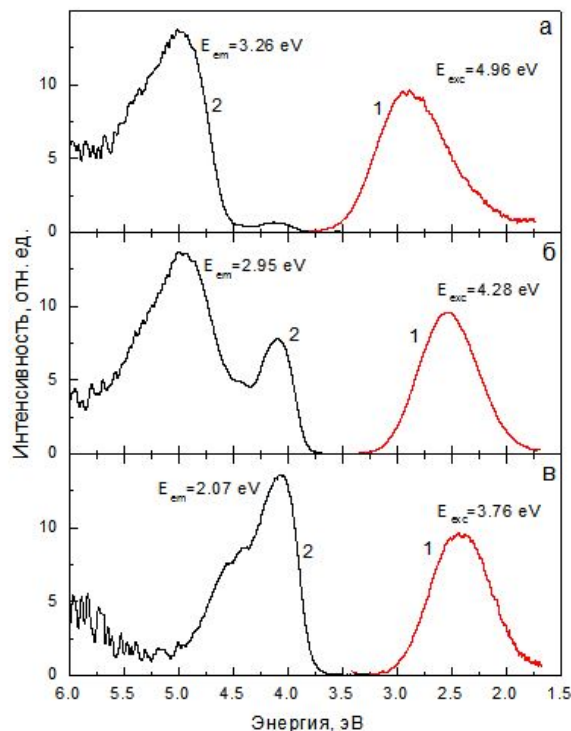


Рисунок 1 – Спектры излучения (кривая 1) и возбуждения (кривая 2), измеренные при 4.2 К для (а) собственного свечения 2.89 эВ, а также излучений, связанных с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  (б) 2.53 эВ и (в) 2.41 эВ. Энергии излучения ( $E_{em}$ ) и возбуждения ( $E_{exc}$ ), использованные при измерении спектров, приведены на рисунке. Эти энергии были выбраны для минимизации перекрытия выбранной спектральной полосы с другими полосами.

Температурные зависимости интенсивности люминесценции  $I(T)$ , измеренные для максимумов полос излучения 2.89 эВ (рис. 2а) и 2.53 эВ (рис. 2б) при возбуждении в максимумах соответствующих полос поглощения, похожи.

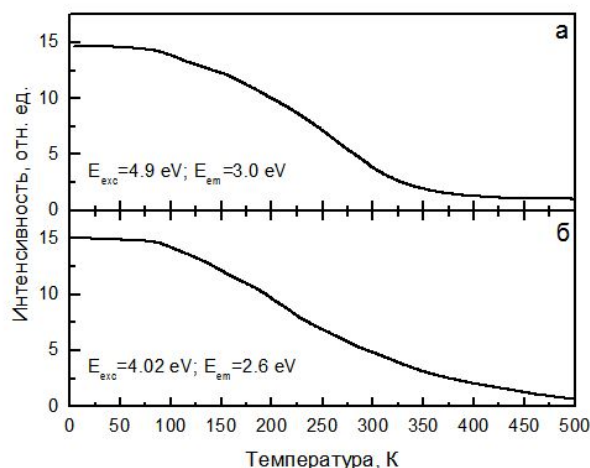


Рисунок 2 – Температурные зависимости интенсивности люминесценции, измеренные для полос излучения: (а) собственной при 2.89 эВ и (б) связанной с  $\text{Bi}^{3+}$  при 2.53 эВ. Энергии излучения ( $E_{em}$ ) и возбуждения ( $E_{exc}$ ), использованные при измерениях, представлены на рисунке.

Интенсивность данных полос уменьшается вдвое примерно при  $T_q = 250\text{--}260\text{K}$ . Таким образом, в отличие от нелегированного  $\text{YNbO}_4$ , интенсивность собственного излучения

которого, как сообщалось ранее, не зависит от температуры вплоть до 310 К [16,22], интенсивность излучения при 2.89 эВ в  $\text{YNbO}_4$ , легированном  $\text{Bi}^{3+}$ , термически тушится при гораздо более низкой температуре. Этот эффект может быть вызван передачей энергии от групп  $\text{NbO}_4^{3-}$  к ионам  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\text{NbO}_4^{3-} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ ) [3,10,23]. Однако в отличие от допированных ионами  $\text{Bi}^{3+}$  ванадатов, изученных в [21], перераспределения интенсивности между собственной (2.89 эВ) и связанными с  $\text{Bi}^{3+}$  (2.53 эВ) полосами излучения  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  не наблюдается. Зависимости  $I(T)$ , представленные в координатах  $\ln I - 1/T$ , становятся линейными при температурах  $T > 350\text{K}$ . Из этих зависимостей определены энергии активации теплового тушения люминесценции  $E_q$ . Для свечений при 2.89 и 2.53 эВ значения  $E_q$  равны  $0.25 \pm 0.01$  и  $0.22 \pm 0.01$  эВ соответственно. Спектральные характеристики, а также значения  $T_q$  и  $E_q$  представлены в **таблице 1**.

Следует отметить, что зависимости  $I(T)$ , представленные на рис. 2, немного искажены из-за перекрытия полос излучения. Также не удалось получить правильную зависимость  $I(T)$  для более слабой полосы излучения 2.41 эВ, связанной с  $\text{Bi}^{3+}$ , из-за ее сильного перекрытия с основной полосой излучения 2.53 эВ.

$E_{exc}$ , eV	$E_{em}$ , eV	FWHM, eV	S, eV	$T_q$ , K	$E_q$ , eV
4.96	2.89	0.62	2.07	260	0.25
4.09	2.53	0.53	1.56	250	0.22
4.06	2.41	0.55	1.65	-	-

**3.2 Фотолюминесцентные характеристики при импульсном возбуждении.** Кривые затухания люминесценции, измеренные при 4.2 К для всех полос излучения  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  при возбуждении импульсной ксеноновой лампой, представлены на рис. 3. Видно, что кинетика затухания всех этих свечений медленная и находится в микросекундном временном диапазоне. Время затухания ( $\tau$ ) основного компонента для излучений 2.89, 2.53 и 2.41 эВ составляет 180 мкс (рис. 3а), 33 мкс (рис. 3б) и 46 мкс (рис. 3в) соответственно.

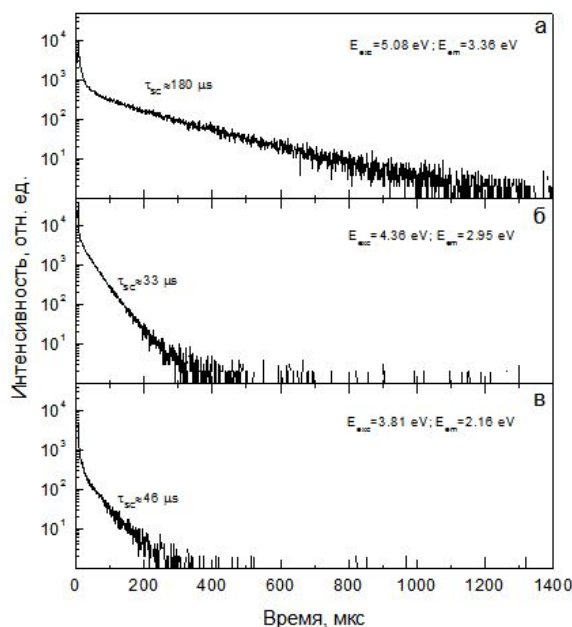


Рисунок 3 – Кривые затухания люминесценции, измеренные при температуре 4.2 К для (а) собственного излучения 2.89 эВ, а также излучений, связанных с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  (б) 2.53 эВ и (в) 2.41 эВ. Энергии излучения ( $E_{em}$ ) и возбуждения ( $E_{exc}$ ), использованные при измерениях приведены на рисунке.

Спектры излучения с временным разрешением измерялись при температуре 79К. На рис. 4 представлены спектры излучения для определенных временных окон, в которых рассматриваемые полосы излучения выделяются более четко. Полоса собственного излучения 2.89 эВ (рис. 4а), а также основная полоса 2.53 эВ (рис. 4б) связанного с  $\text{Bi}^{3+}$  излучения лучше всего проявляется в образце с минимальным содержанием висмута (0.2%) (рис. 4а). Наибольший сдвиг в сторону низких энергий второй, более слабой, связанной с  $\text{Bi}^{3+}$  полосы излучения 2.41 эВ (рис. 4в) наиболее ясно проявляется в образце с наибольшей концентрацией висмута (0.5).

Из-за сильного перекрытия всех наблюдаемых полос излучения (рис.1) спектры, полученные с временным разрешением, позволяют наиболее четко разделить полосы излучений различной природы и установить их корректные положения максимумов.

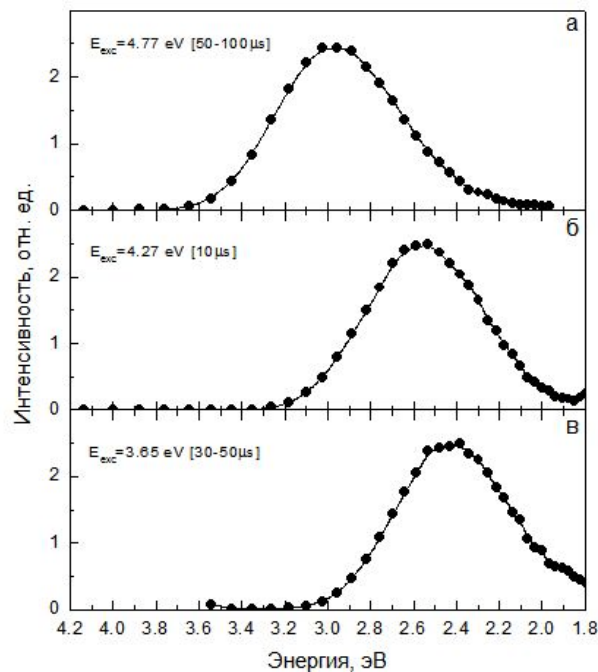


Рисунок 4 – Спектры излучения с временным разрешением, измеренные при 79 К (а) при возбуждении в полосах экситонного поглощения и (б, в) при возбуждении в полосах поглощения, связанных с ионами  $\text{Bi}^{3+}$ . Энергии возбуждения ( $E_{exc}$ ), использованные при измерениях спектров, и выбранные моменты времени показаны в подписях.

Температурные зависимости времени затухания основной компоненты излучения 2.89 эВ, 2.53 и 2.41 эВ похожи (рис. 5, слева). При повышении температуры примерно до 20 К время затухания основной компоненты резко уменьшается и в области 30–80 К практически не зависит от температуры. При 79 К его значение составляет примерно 27–40 мкс (рис. 5а), 4.5 мкс (рис. 5б) и 6.3 мкс (рис. 5в) для излучений 2.89 эВ, 2.53 и 2.41 эВ соответственно. При более высоких температурах сокращение времени затухания вызвано термическим тушением люминесценции (рис.5 и 2). Интересно отметить, что значения времен затухания не достигают постоянных величин при понижении температуры по крайней мере до 4.2 К. Для собственного излучения 2.89 эВ температурная зависимость, представленная на рис. 5а, аналогична приведенной в [16], где время затухания 380 мкс было получено при 1.5 К.

Данные кинетики затухания (рис. 5) показывают, что собственное излучение 2.89 эВ и оба излучения, связанные с ионами  $\text{Bi}^{3+}$  (2.53 и 2.41 эВ), имеют общую природу. Температурная зависимость времени затухания основного медленного компонента обусловлена термостимулированными переходами с самого нижнего метастабильного уровня на самый

высокий излучательный уровень триплетного РВС. Из представленных на рис. 5 (справа) зависимостей времени затухания от обратной температуры в интервале температур 4.2–25 К можно оценить энергетические расстояния ( $D$ ) между верхним и нижним уровнями возбужденного состояния. Приблизительные значения  $D$ , полученные для РВС, ответственных за излучения 2.89 эВ, 2.53 и 2.41 эВ, составляют  $0.63 \pm 0.02$  мэВ,  $0.78 \pm 0.02$  и  $0.77 \pm 0.02$  мэВ соответственно. Значение  $D = 0.74$  мэВ было получено в [16] для собственного излучения  $\text{YNbO}_4$ . Таким образом, энергии спин-орбитального расщепления соответствующего триплетного РВС также близки.

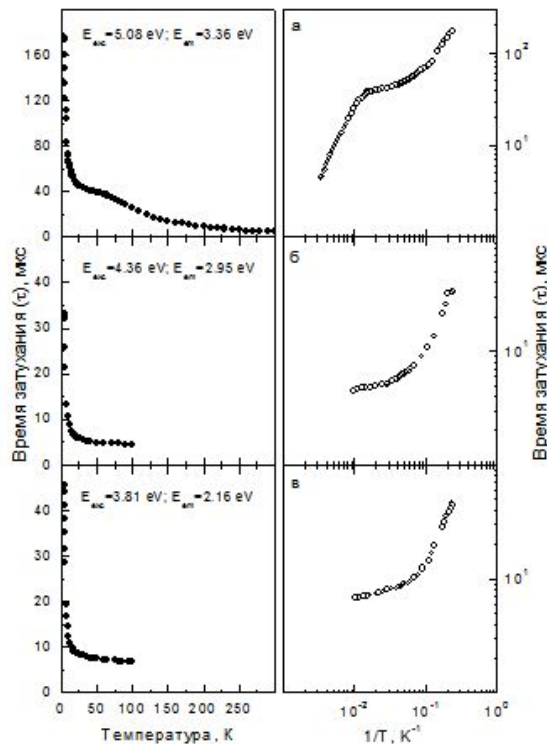


Рисунок 5 – Температурные зависимости времени затухания основного медленного компонента, измеренные для (а) собственного излучения 2.89 эВ и для излучений, связанных с  $\text{Bi}^{3+}$  (б) 2.53 эВ и (в) 2.41 эВ. Энергии излучения ( $E_{em}$ ) и возбуждения ( $E_{exc}$ ), использованные при измерениях, приведены на рисунке.

Температурные зависимости времени затухания люминесценции в  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ , представленные на рис. 5, и соответствующие значения  $D$  аналогичны приведенным ранее для триплетной люминесценции экситонов, локализованных около ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в гранатах, ортосиликатах, вольфраматах и ортованадатах [21, 24-29]. Поэтому мы предполагаем, что исследуемые в данной работе излучения 2.89 эВ, 2.53 и 2.41 эВ также имеют экситонное происхождение. Действительно, из-за сильного экситон-фононного взаимодействия и слабого спин-орбитального взаимодействия значения (FWHM) и (S) триплетного излучения локализованного экситона относительно велики, но энергия спин-орбитального расщепления триплетного экситонного состояния очень мала. В связи с этим экспериментально определенные значения  $D$  обычно составляют порядка 0.1–1 мэВ, т. е. они на 1–2 порядка меньше, чем значения  $D$  (50–110 мэВ, [26,27]), полученные для триплетного РВС ионов  $\text{Bi}^{3+}$  во всех исследованных к настоящему времени соединениях.

В отличие от излучения локализованного экситона, триплетное излучение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  характеризуется относительно небольшими значениями (FWHM) и (S). Время затухания медленной (мс) компоненты затухания этого излучения не зависит от температуры в области от

4.2 до 60–110 К из-за большой энергии спин-орбитального расщепления D соответствующего триплетного РВС (см., например, рис. 1 и рис. 2 в [26]). Это связано с тем, что свободный ион  $\text{Bi}^{3+}$  имеет наибольшую энергию спин-орбитального взаимодействия (2.102 эВ) среди всех ионов  $ns^2$ . В указанном выше диапазоне температур медленная составляющая возникает из излучательного распада метастабильного уровня триплетного состояния. Термостимулированные переходы с метастабильного уровня триплетного состояния на излучающий, приводящие к сокращению времени затухания медленного компонента, начинаются в этом случае при гораздо более высокой температуре ( $T > 60\text{--}110$  К) по сравнению с экситонами, локализованными около ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (при  $T < 1.5$  К в  $\text{YNbO}_4$ , [16]). В  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  такого излучения не наблюдается.

Таким образом, сильное различие параметров триплетных РВС, характерных для экситонов и ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в любом материале, приводит к их сильно различающимся люминесцентным характеристикам, что позволяет сделать обоснованный вывод о происхождении соответствующего центра люминесценции. Приведенные выше данные (особенно температурные зависимости времени затухания люминесценции) однозначно указывают на то, что связанные с  $\text{Bi}^{3+}$  полосы излучения  $\text{YNbO}_4$  не могут возникать в результате электронных переходов  ${}^3P_{1,0} \rightarrow {}^1S_0$  иона  $\text{Bi}^{3+}$  и имеют экситоноподобную природу. Никакого другого излучения, которое могло бы возникнуть из-за триплетного РВС ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$ , не обнаружено. Это означает, что самый нижний уровень триплетного возбужденного состояния иона  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  находится внутри зоны проводимости.

**4. Заключение.** В микрокристаллических порошках  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  наблюдаются три основных полосы излучения. Полный и систематический спектральный анализ, а также температурные зависимости времен затухания позволяют сделать вывод об их экситоноподобном происхождении. Собственное излучение 2.89 эВ происходит от излучательного распада автолокализованного экситона. Наиболее интенсивная полоса излучения с максимумом около 2.53 эВ приписывается излучательному распаду экситона, локализованного около одиночного иона  $\text{Bi}^{3+}$ . Более слабое излучение 2.41 эВ приписывается экситону, локализованному около парного центра  $\text{Bi}^{3+}$ . Ультрафиолетового излучения, возникающего от переходов  ${}^3P_{1,0} \rightarrow {}^1S_0$  иона  $\text{Bi}^{3+}$ , не обнаружено. Этот факт, а также экситоноподобное происхождение полос излучения, связанных с  $\text{Bi}^{3+}$ , указывают на то, что триплетный возбужденный уровень иона  $\text{Bi}^{3+}$  расположен внутри зоны проводимости  $\text{YNbO}_4$ .

## Список литературы

- 1 Park T.-K., Ahn H.-C., Mho S.-I. High Concentration of  $\text{Bi}^{3+}$  Incorporated into  $\text{RNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $R = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) as Red Phosphors for White LED Applications // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 52. – № 2. – P. 431-434.
- 2 Jiang Z., Yu X., Gou J. et al. Design, luminescence and energy transfer of single-phased color-tunable  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphor for UV pumped white light-emitting diodes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – Vol. 28. – P. 3630-3636.
- 3 Xiao X., Yan B. Synthesis and luminescent properties of novel  $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) micro-crystalline phosphors // J. Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 421. – P. 252-257.
- 4 Zhang D., Tang A., Yang L. et al. Potential red-emitting phosphor  $\text{GdNbO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  for near-UV white light emitting diodes // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2012. – Vol. 19. – № 11. – P. 1036-1039.
- 5 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. – Vol. 90. – № 12. – P. 5986-5990.
- 6 Boutinaud P., Cavalli E. Predicting metal-to-metal charge transfer in closed-shell transition metal oxides doped with  $\text{Bi}^{3+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 503. – P. 239-243.
- 7 Amer M., Boutinaud P. On the character of the optical transitions in closed shell transition metal oxides doped with  $\text{Bi}^{3+}$  // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – P. 2591-2596.

- 8 Blasse G., Bril A. Investigations on  $\text{Bi}^{3+}$ -activated phosphors // *Journal of Chemical Physics*. – 1968. – Vol. 48. – P. 217-222.
- 9 Jing X., Gibbons C., Nicholas D. et al. Blue luminescence in yttrium and gadolinium niobates caused by bismuth. The importance of non-bonding  $\text{ns}^2$  valence orbital electrons // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – Vol. 9. – P. 2913-2918.
- 10 Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. et al. Cathodoluminescence Change of  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}$  Phosphor after Acid Treatment // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 40. – P. 4060-4063.
- 11 Bang J.H., Oh E.S., Seo S.H. et al. Cathodoluminescence study of  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{YNbO}_4$  phosphor // *Physica Status Solidi*. – 2002. – Vol. 191. – P. 291-295.
- 12 Jiang Z., Yu X., Gou J. et al. Design, luminescence and energy transfer of single-phased color-tunable  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$  phosphor for UV pumped white light-emitting diodes // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2017. – Vol. 28. – P. 3630-3636.
- 13 Zhou R., Kou Y., Wei X. et al. Broadband downconversion based near-infrared quantum cutting via cooperative energy transfer in  $\text{YNbO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphor // *Applied Physics B*. – 2012. – Vol. 107. – P. 483-487.
- 14 Chen X., Li S., Salamo G.J. et al. Sensitized intense near-infrared downconversion quantum cutting three-photon luminescence phenomena of the  $\text{Tm}^{3+}$  ion activator in  $\text{Tm}^{3+}\text{Bi}^{3+}:\text{YNbO}_4$  powder phosphor // *Optic Express*. – 2015. – Vol. 23. – P. 51-61.
- 15 Xiao X., Yan B. Hybrid precursors synthesis and optical properties of  $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$  blue phosphors and  $\text{Bi}^{3+}$  sensitizing of on  $\text{Dy}^{3+}$ 's luminescence in  $\text{YNbO}_4$  matrix // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 421. – P. 252-257.
- 16 Buth A.H., Blasse G. Luminescence and energy transfer in yttrium niobate ( $\text{YNbO}_4$ ) // *Physica Status Solidi A*. – 1981. – Vol. 64. – P. 669-676.
- 17 Schipper W.J., Hoogendorp M.F., Blasse G. The luminescence and X-ray storage properties of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{M}^{\text{I}}\text{-YTaO}_4$  // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – Vol. 202. – P. 283-288.
- 18 Dorenbos P., Rogers E.G. Vacuum Referred Binding Energies of the Lanthanides in Transition Metal Oxide Compounds // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2014. – Vol. 3. - № 8. – P. 150-158.
- 19 Liu X., Li Y., Chen C. et al. Lin Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{YNbO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$  and/or  $\text{Tb}^{3+}$ ) Nanocrystalline Phosphors via a Sol-Gel Process // *Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 118. – P. 27516-27524.
- 20 Ding S., Zhang H., Liu W. et al. Experimental and first principle investigation the electronic and optical properties of  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{LuNbO}_4$  phosphors // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – P. 11878-11885.
- 21 Krasnikov A., Tsiurma V., Vasylechko L. et al. Photoluminescence origin in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$ , and  $\text{GdVO}_4$  orthovanadates // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 212. – P. 52-60.
- 22 Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure // *Journal of Luminescence*. – 1970. – Vol. 3. – P. 109-131.
- 23 Blasse G. Luminescence processes in niobates with fergusonite structure // *Journal of Luminescence*. – 1976. – Vol. 14. – P. 231-233.
- 24 Babin V., Gorbenko V., Krasnikov A. et al. Peculiarities of excited state structure and photoluminescence in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single-crystalline films // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – Vol. 21. – P. 415502-1-415502-9.
- 25 Babin V., Gorbenko V., Krasnikov A. et al. Photoluminescence of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  single crystalline films // *Radiation Measurements*. – 2010. – Vol. 45. – P. 331-335.
- 26 Krasnikov A., Luchechko A., Mihokova E. et al. Origin of  $\text{Bi}^{3+}$ -related luminescence in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  epitaxial films // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88. -
- 27 Zazubovich S., Krasnikov A., Zorenko Y. et al. Luminescence of Pb- and Bi-related centers in aluminum garnet, perovskite and orthosilicate single crystalline films. In book: *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators*. – Singapore: Jenny Stanford Publishing, 2016. – Ch. 6. – 227-302p.
- 28 Buryi M., Bohacek P., Chernenko K. et al. Luminescence and photo-thermally stimulated defect-creation processes in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped single crystals of lead tungstate // *Physica Status Solidi B*. – 2016. – Vol. 253. – P. 895-910.
- 29 Krasnikov A., Luchechko A., Mihokova E. et al. Origin of  $\text{Bi}^{3+}$ -related luminescence in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  epitaxial films // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 190. – P. 81-88.



**Bi<sup>3+</sup> иондарымен қосылған итрий ниобатының фотолюминесценция сипаттамасы**

**Аннотация.** Мақалада YNbO<sub>4</sub>:Bi ұнтақтарының өзіндік және Bi<sup>3+</sup> иондарымен байланысты люминесценциясының бірнеше спектроскопиялық әдістермен температураның кең диапазонында әртүрлі висмут құрамымен сипаттамалары зерттелген. YNbO<sub>4</sub>:Bi люминесценциясы экситондық сипатқа ие екендігі көрсетілген. Меншікті сәулелену (2.89 эВ) автолокализацияланған экситонның сәулелік ыдырауымен байланысты. Bi<sup>3+</sup> (2.53 эВ) иондарымен байланысты негізгі сәулелену жолағы Bi<sup>3+</sup> жеке ионының жанында локализацияланған экситонның сәулелік ыдырауына, ал әлсіз сәулелену (2.41 эВ) Bi<sup>3+</sup> жұп орталығының жанында локализацияланған экситонның сәулелік ыдырауы жатады. Bi<sup>3+</sup> ионының <sup>3</sup>P<sub>1,0</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub> өтуінен ультрақұлгін сәуле табылған жоқ.

**Түйін сөздер:** люминесценция, ниобаттар, люминофор, ақ жарық диодтар, фотолюминесценция, висмут.

**Photoluminescence characteristics of yttrium niobate doped with Bi<sup>3+</sup> ions**

**Abstract.** The article investigates characteristics of the intrinsic and Bi<sup>3+</sup>-related luminescence of YNbO<sub>4</sub>:Bi powders with different Bi contents studied by steady-state and time-resolved spectroscopy methods. It is assumed that the YNbO<sub>4</sub>:Bi emission is of exciton origin. The main Bi<sup>3+</sup>-related emission band (2.53 eV) excited at 4.09 eV is ascribed to the radiative decay of an exciton localized around a single Bi<sup>3+</sup> ion. A weak lower-energy (2.41 eV) emission is ascribed to an exciton localized around a dimer Bi<sup>3+</sup> center. There is no emission arising from the <sup>3</sup>P<sub>1,0</sub> → <sup>1</sup>S<sub>0</sub> transitions of a Bi<sup>3+</sup> ion.

**Keywords:** luminescence, niobates, phosphor, white LEDs, photoluminescence, bismuth.

**References**

- 1 Park T.-K., Ahn H.-C.Mho., S-I. High concentration of Bi<sup>3+</sup> incorporated into RNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (R=La, Y, Gd) as red phosphors for white LED application, J. Korean. Phys. Soc., 52, 431-434 (2008).
- 2 Jiang Z., Yu X., Gou J., Duan L., Su X., Fan G., Duan Y. Design, luminescence and energy transfer of single-phased color-tunable YNbO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor for UV pumped white light-emitting diodes, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28, 3630-3636 (2017).
- 3 Xiao X., Yan B., Hybrid precursors synthesis and optical properties of LnNbO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> blue phosphors and Bi<sup>3+</sup> sensitizing of on Dy<sup>3+</sup>'s luminescence in YNbO<sub>4</sub> matrix, J. Alloys and Compounds., 421, 252-257 (2006).
- 4 Zhang D., Tang A., Yang L., Zhu Z. Potential red-emitting phosphor GdNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> for near-UV white light emitting diodes, Int. J. Min. Met. Mater., 19, 1036-1039 (2012).
- 5 Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of YNbO<sub>4</sub>:Bi blue phosphor, J. Appl. Phys., 90, 5986-5990 (2001).
- 6 Boutinaud P., Cavalli E. Predicting metal-to-metal charge transfer in closed-shell transition metal oxides doped with Bi<sup>3+</sup> or Pb<sup>2+</sup>, Chem. Phys. Lett., 503, 239-243, (2011).
- 7 Amer M., Boutinaud P. On the character of the optical transitions in closed-shell transition metal oxides doped with Bi<sup>3+</sup>, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 2591-2596 (2017).
- 8 Blasse G., Brill A. Investigations on Bi<sup>3+</sup>-activated phosphors, J. Chem. Phys., 48, 217-222 (1968).
- 9 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, J. Mater. Chem., 9, 2913-2918 (1999).
- 10 Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S., Kim J.M. Cathodoluminescence change of YNbO<sub>4</sub>:Bi phosphor after acid treatment, Japanese J. Appl. Phys. Part, 1 (40), 4060-4063 (2001).
- 11 Bang J.H., Oh E.S., Seo S.H., Kim J.S., Lee M., Park H.L., Choong-Lee C.C., Kim Kim K.J. Cathodoluminescence change of YNbO<sub>4</sub>:Bi phosphor after acid treatment, Phys. Status Solidi A, 191, 291-295 (2002).
- 12 Jiang Z., Yu X., Gou J., Duan L., Su X., Fan G., Duan Y. Design, luminescence and energy transfer of single-phased color-tunable YNbO<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> phosphor for UV pumped white light-emitting diodes, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 28, 3630-3636 (2017).
- 13 Zhou R., Kou Y., Wei X., Duan C., Chen Y., Yin M. Broadband downconversion based near-infrared quantum cutting via cooperative energy transfer in YNbO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> phosphor, Appl. Phys. B, 107, 483-487 (2012).
- 14 Chen X., Li S., Salamo G.J., Li Y., He L., Yang G., Gao Y., Liu Q. Sensitized intense near-infrared downconversion quantum cutting three-photon luminescence phenomena of the Tm<sup>3+</sup> ion activator in Tm<sup>3+</sup> Bi<sup>3+</sup>:YNbO<sub>4</sub> powder phosphor, Opt. Express, 23, 51-61 (2015).

- 15 Xiao X., Yan B. Hybrid precursors synthesis and optical properties of  $\text{LnNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$  blue phosphors and  $\text{Bi}^{3+}$ -sensitizing of on  $\text{Dy}^{3+}$ 's luminescence in  $\text{YNbO}_4$  matrix, *J. Alloys and Compounds*, 421, 252–257 (2006).
- 16 Buth A.H., Blasse G. Luminescence and energy transfer in yttrium niobate ( $\text{YNbO}_4$ ), *Phys. Status Solidi A*, 64, 669–676 (1981).
- 17 Schipper W.J., Hoogendorp M.F., Blasse G. The luminescence and X-ray storage properties of  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$  in  $\text{YNbO}_4$  and  $\text{M}^{2+}\text{-YTaO}_4$ , *J. of Alloy. Compd.*, 202, 283–288 (1993).
- 18 Dorenbos P., Rogers E.G. Vacuum Referred Binding Energies of the Lanthanides in Transition Metal Oxide Compounds, *ECS J. Solid St. Sci. Techn.*, 3, R150–R158 (2014).
- 19 Liu X., Li Y., Chen C., Luo S., Zeng Y., Zhang X., Shang M., Li C., Lin J. Synthesis and Luminescence Properties of  $\text{YNbO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}$  and/or  $\text{Tb}^{3+}$ ) Nanocrystalline Phosphors via a Sol–Gel Process, *J. Phys. Chem.*, 118, 27516–27524 (2014).
- 20 Ding S., Zhang H., Liu W., Sun D., Zhang Q. *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 29 (1885), 11878–11881 (2018).
- 21 Krasnikov A., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya. Photoluminescence origin in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$ , and  $\text{GdVO}_4$  orthovanadates, *J. Lumin.*, 212, 52–60 (2019).
- 22 Blasse G., Bril A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure, *J. Lumin.*, 3, 109–131 (1970).
- 23 Blasse G. Luminescence processes in niobates with fergusonite structure, *J. Lumin.*, 14, 231–233 (1976).
- 24 Babin V., Gorbenko V., Krasnikov A., Makhov A., Nikl M., Polak K., Zazubovich S., Zorenko Yu. Peculiarities of excited state structure and photoluminescence in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  single-crystalline films, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 4155029 (2009).
- 25 Babin V., Gorbenko V., Krasnikov A., Makhov A., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Yu. Photoluminescence of  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  single crystalline films, *Radiat. Meas.*, 45, 331–335 (2010).
- 26 Babin V., Gorbenko V., Krasnikov A., Makhov A., Mihokova E., Nikl M., Zazubovich S., Zorenko Yu. Origin of  $\text{Bi}^{3+}$ -related luminescence centres in  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  single crystalline films and the structure of their relaxed excited states, *Phys. Status Solidi B*, 249, 1039–1045 (2012).
- 27 Zazubovich S., Krasnikov A., Zorenko Yu., Gorbenko V., Babin V., Mihokova E., Nikl M. Luminescence of Pb- and Bi-related centers in aluminum garnet, perovskite and orthosilicate single crystalline films, Chapter 6, in: M. Nikl (Ed.), *Nanocomposite, Ceramic and Thin Film Scintillators* (Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2016, 227–302 p.).
- 28 Buryi M., Bohacek P., Chernenko K., Krasnikov A., Laguta V.V., Mihokova E., Nikl M., Zazubovich S. Luminescence and photo-thermally stimulated defect-creation processes in  $\text{Bi}^{3+}$ -doped single crystals of lead tungstate, *Phys. Status Solidi B*, 253, 895–910 (2016).
- 29 Krasnikov A., Luchechko A., Mihokova E., Nikl M., Syvorotka I.I., Zazubovich S., Zhydachevskii Ya. Origin of  $\text{Bi}^{3+}$ -related luminescence in  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Bi}$  epitaxial films, *J. Lumin.*, 190, 81–88 (2017).

**Сведения об авторах:**

*Кисабекова А.А.* - **основной автор**, PhD, Высшая школа естествознания, Павлодарский педагогический университет, ул. Мира, 60, Павлодар, Казахстан.

*Красников А.С.* - PhD, исследователь, Институт физики, Тартуский университет, Эстония.

*Kissabekova A.* - **The main author**, PhD, Higher School of Natural Science, Pavlodar Pedagogical University, Pavlodar, Kazakhstan.

*Krasnikov A.* - PhD, researcher, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia.