

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-147-152>

УДК 538.958

СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НИОБАТОВ ЛАНТАНОИДОВ (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺

А. А. Кисабекова^{1,3*}, Н. А. Испулов², Р. Н. Асылбаев¹, А. Б. Базарбек³,
А. Д. Акылбекова³, А. Ж. Жумабеков², Е. К. Жетписбаев¹

¹⁾ Павлодарский педагогический университет имени Э. Марғұлан, Павлодар, Казахстан

²⁾ Торайгыров университет, Павлодар, Казахстан

³⁾ Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: akisabekova5@mail.ru

Исследование посвящено изучению ниобатов лантаноидов легированных ионами висмута, представляющих интерес в качестве потенциальных люминофоров, используемых в различных областях деятельности человека, таких как медицина, промышленность, наука. В данной работе проведено экспериментальное исследование катодолюминесценции ниобатов (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺, а именно спектральных характеристик с временным разрешением, а также кинетики затухания люминесценции для основных спектральных полос. Представлена температурная зависимость значений времени затухания катодолюминесценции для образца YNbO₄:Bi³⁺, измеренная в температурном диапазоне 5–295 К с интервалом в 10 К. Исследование кинетики затухания люминесценции, сделанные в этом исследовании, показали, что, по крайней мере, три ярко выраженных компонента наблюдаются в кинетике затухания при низкой температуре. Из трех компонентов основной вклад в светосумму вносит медленный микросекундный компонент со временем затухания в диапазоне 2–9 мкс. Однако отдельный интерес представляет наносекундная кинетика собственного свечения образцов в ультрафиолетовой области спектра. Наличие нескольких быстрых компонент говорит о комплексной структуре этого свечения, связанной с суперпозицией полос свечения автолокализованных экситонов. Полученные данные представляют как научный, так и практический интерес при дальнейшей разработке функциональных материалов.

Ключевые слова: катодолюминесценция, ниобаты, висмут, спектроскопия, светодиоды.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к материалам, активированным висмутом, значительно вырос в последнее время в свете необходимости создания эффективных фосфоров для светодиодов как белого света (БСД/ WLED) [1–4] так и с настраиваемой люминесценцией во всем видимом диапазоне. Материалы ниобатов лантаноидов со структурой фергусонита могут рассматриваться как эффективные люминесцентные матрицы благодаря их превосходным химическим и механическим свойствам, а также оптическим характеристикам. Основная матрица материала может эффективно передавать свою энергию возбуждения основным активаторам, но их люминесценция будет значительно улучшена сенсбилизацией матрицы, когда активаторы входят в соединение матрицы [5, 6]. В зависимости от типа матрицы свечение ионов Bi³⁺ распространяется от ультрафиолетовой до зеленой области спектра, что делает висмут привлекательным для применения в люминофорах различного типа. Кроме того, ионы висмута обычно используется в качестве сенсбилизатора люминесценции лантаноидов в различных люминесцентных материалах [7, 8]. Также ниобаты лантаноидов активно исследуются для их применения в полевых эмиссионных дисплеях (ПЭД/FED) [9–12].

Целью настоящей работы является продолжение исследования спектрально-кинетических характеристик катодолюминесценции группы ниобатов

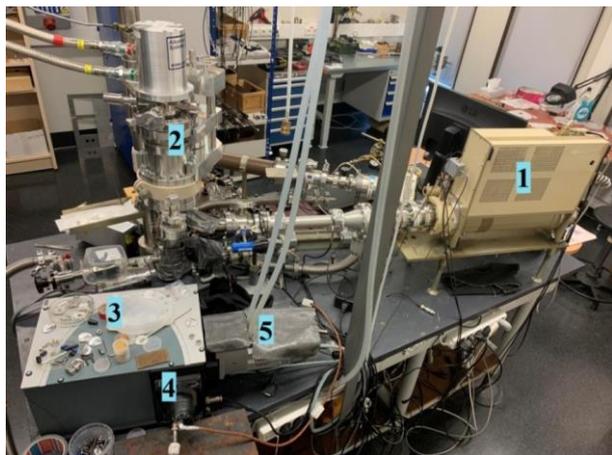
LuNbO₄, YNbO₄:Bi, GdNbO₄:Bi, LuNbO₄:Bi, начатого в работе [1].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Микрористаллические порошки (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺ с номинальным содержанием висмута 0,2% были синтезированы методом твердофазных реакций. Исходные высококачественные материалы Nb₂O₅ (Aldrich, >99,99%), Y₂O₃ (Aldrich, >99,99%) и Bi₂O₃ (Aldrich, >99,9%) смешивали в стехиометрических пропорциях. Для всех используемых в исследовании образцов рентгеноструктурный анализ (XRD) показал структуру чистого фергусонита моноклинного типа.

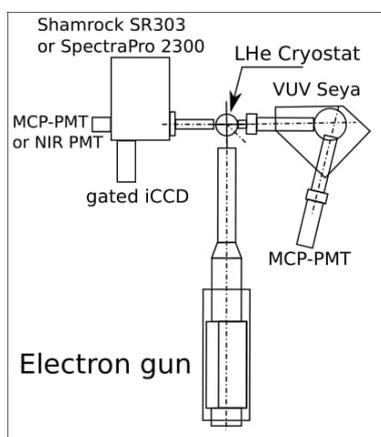
Иллюстративное фото и схемы установки импульсной катодолюминесценции представлены на рисунке 1. Электронная пушка РАДАН-303А генерирует импульсы электронов с максимальной энергией 120 кэВ, пиковой плотностью тока 10 А/см² и FWHM 180 пс.

Для измерений образец помещался на кристаллодержатель гелиевого криостата замкнутого цикла (close-cycle cryostat) и после вакуумирования системы ($\approx 10^{-7}$ Торр) можно было проводить эксперименты в широком диапазоне температур 5–350 К.

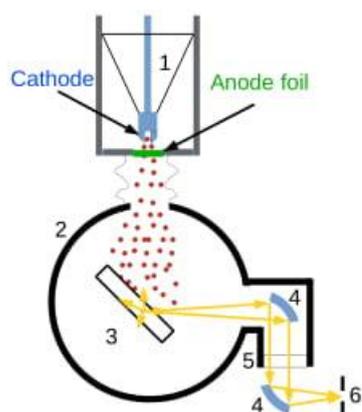


1 – электронная пушка RADAN-303A; 2 – криостат; 3 – Shamrock SR303i; 4 – MCP-PMT (Hamamatsu R3809U-50); 5 – iCCD (iStar DH 720)

а)



б)



1 – электронная пушка; 2 – вакуумный криостат; 3 – образец; 4 – внеосевые параболические зеркала (Al + MgF₂); 5 – окно из плавящего кварца; 6 – входная щель монохроматора [13]

в)

Рисунок 1. Экспериментальная установка импульсной катодолюминесценции: иллюстративное фото (а); схема установки для катодолюминесцентного эксперимента [12] (б); иллюстративная схема возбуждения и регистрации (в)

Установка оснащена двумя системами детектирования: ВУФ (UV) и УФ – видимый – ближний инфракрасный (UV–VIS–NIR). Для диапазона UV–VIS–NIR (0,77–5,7 эВ) свет выходит из вакуумной камеры через кварцевое окно. С воздушной стороны он фокусируется параболическими зеркалами на входную щель спектрографа Andor Shamrock SR303i. Боковой выходной порт спектрографа оснащен детектором Hamamatsu R3809U-50 MCP-PMT (FWHM 55 пс). Импульс тока с MCP-PMT регистрируется на цифровом осциллографе LeCroySDA760Zi-A (6 ГГц, 40 Гс/с). Программное обеспечение на базе LabView позволяет измерять как кинетику затухания люминесценции, так и спектры люминесценции с временным разрешением. Камера iCCD iStar DH 720 дополнительно устанавливается на порт прямого выхода спектрографа. Данная камера позволяет записывать спектры во временных окнах, задержанных относительно импульса возбуждения. В спектрографе установлены три решетки 300 штр/мм, с разными углами угла блеска, что позволяет охватить весь диапазон обнаружения детектирования от 5,7 до 0,77 эВ, используемый в данной работе.

Для обработки и визуализации всех полученных экспериментальных данных использовалось программное обеспечение ORIGIN 8.1 (OriginLab Corporation, <https://www.originlab.com/>), специализирующееся на численном анализе данных и научной графике. Полученные кривые затухания люминесценции для определения значений времени затухания (τ) обрабатывались в среде CoCalc (Collaborative Calculation and Data Science, <https://cocalc.com>) с использованием математических пакетов SageMath (система математических программ с открытым исходным кодом, <https://www.sagemath.org/>). Расчеты времени затухания (τ) проводились путем аппроксимации измеренных кривых затухания люминесценции одной или несколькими экспонентами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием методики спектрометрии с временным разрешением и мощного электронного возбуждения, было показано, что спектральный состав полосы свечения в области 3,8–1,5 эВ меняется со временем после возбуждения [1]. Это свидетельствует о наличии совокупности процессов, ответственных за излучение в данной области.

Кинетика затухания катодолюминесценции (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi при температуре 5 К и в полосе с максимумом 420 нм представлена на рисунке 2. У ниобатов LuNbO₄:Bi и YNbO₄:Bi медленные компоненты одинаковы и длинные, у GdNbO₄:Bi медленная компонента значительно короче. На рисунке 3 приведены примеры кинетики затухания свечения в максимуме полосы ≈ 580 нм для всех исследуемых образцов.

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
НИОБАТОВ ЛАНТАНОИДОВ (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺**

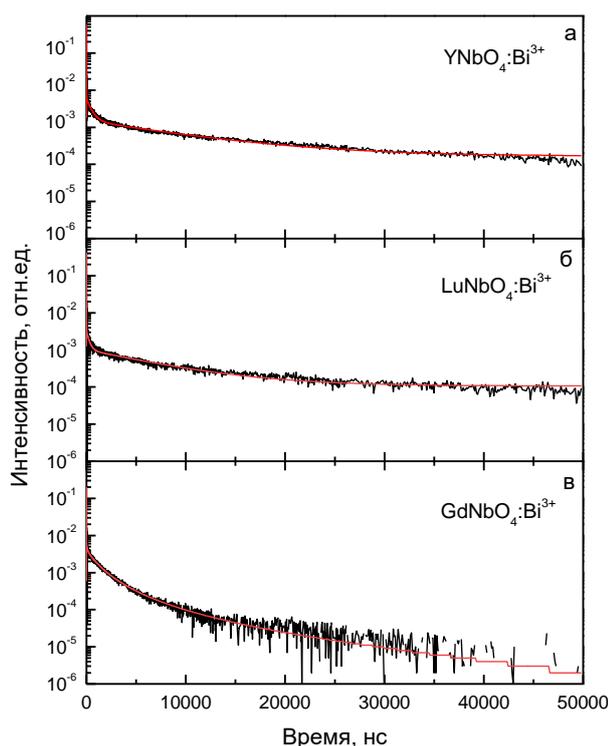


Рисунок 2. Кривые затухания катодолюминесценции образцов (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi, измеренные в спектральной полосе с максимумом ≈420 нм при T = 5 K

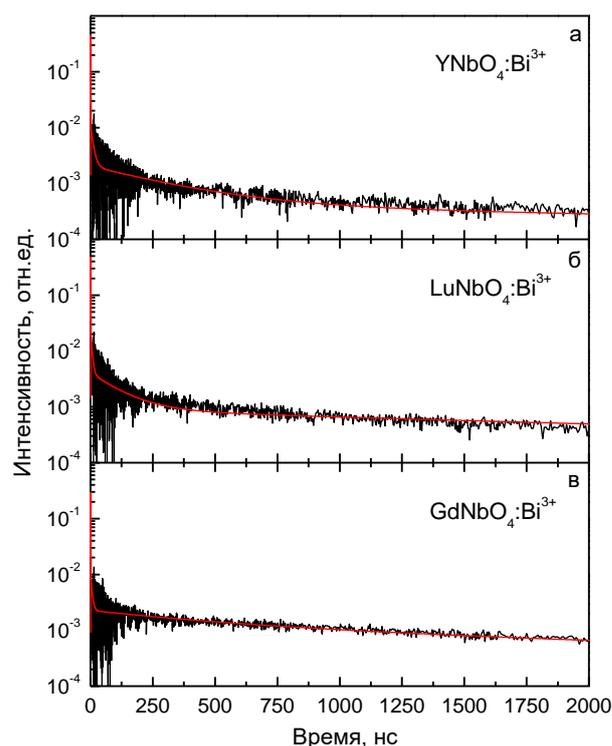


Рисунок 3. Кривые затухания катодолюминесценции образцов (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi, измеренные в спектральной полосе с максимумом ≈580 нм при T = 5 K

Кинетика затухания во всех исследованных кристаллах в двух основных полосах люминесценции является многокомпонентной. В люминофоре присутствует несколько независимых центров люминесценции, следовательно спад интенсивности люминесценции будет описываться суммой процессов излучения отдельных люминесцентных центров,

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + I_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) + \dots$$

относительный вклад интенсивности каждой экспоненциальной компоненты:

$$LY_i = \frac{I_i \cdot t_i}{I_1 \cdot t_1 + \dots + I_n \cdot t_n}$$

Полученные параметры аппроксимации кривых затухания катодолюминесценции для исследуемых образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры аппроксимации кривых затухания катодолюминесценции исследуемых образцов (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi в спектральных полосах с максимумами при 420 нм и 580 нм, измеренных при T = 5 K

Образец	I ₁	τ ₁	I ₂	τ ₂	I ₃	τ ₃	LY ₁	LY ₂	LY ₃
420 нм									
GdNO ₄ Bi	0,0027	535,6	0,0054	15,1	0,0020	2711	0,204	0,012	0,784
LuNO ₄ Bi	0,0022	272,7	0,0098	9,6	0,0009	6988	0,075	0,012	0,810
YNO ₄ Bi	0,0043	497,7	0,0109	17,8	0,0014	9344	0,143	0,013	0,844
580 нм									
GdNO ₄ Bi	0,0011	494,6	0,0077	5,4	0,0012	2951	0,126	0,010	0,864
LuNO ₄ Bi	0,0032	114,6	0,0199	5,2	0,0008	3075	0,120	0,034	0,828
YNO ₄ Bi	0,0016	323,5	0,0084	10,2	0,0004	5721	0,179	0,029	0,792

Кинетика затухания люминесценции состоит из трех компонент: нано- и микросекундной, вклад второй компоненты очень незначителен, составляет всего 1–3% для 580 нм и 1–1,2% для 420 нм (таблица 1). Самый большой вклад у третьей самой медленной компоненты 78–86%.

Полученные спектры катодолюминесценции с временным разрешением для образцов YNbO₄:Bi, GdNbO₄:Bi, LuNbO₄:Bi и нелегированного LuNbO₄, при комнатной температуре представлены на рисунке 4 и 5, соответственно. С целью продолжения данного исследования в наносекундной области запланированы измерения спектров с временным разрешением при низкой (5 K) температуре.

Температурные зависимости значений времени затухания катодолюминесценции были измерены в температурном диапазоне 5–295 K с интервалом 10 градусов.

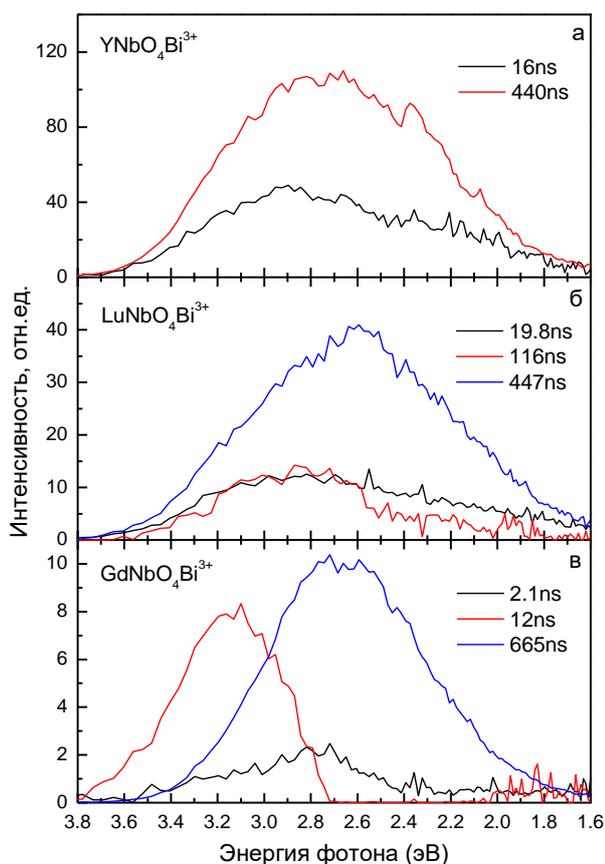


Рисунок 4. Спектры катодолюминесценции с временным разрешением, измеренные для легированных висмутом образцов YNbO₄:Bi (а), LuNbO₄:Bi (б) и GdNbO₄:Bi (в) при комнатной температуре

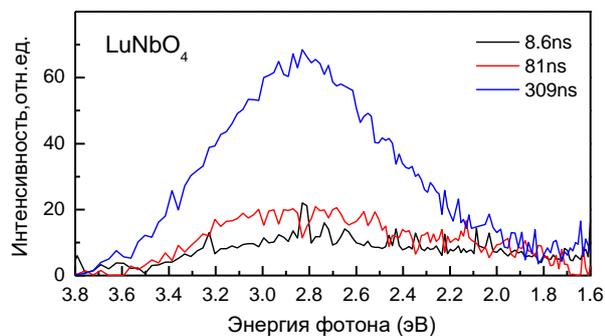


Рисунок 5. Спектры катодолюминесценции с временным разрешением, измеренные для нелегированного LuNbO₄ при комнатной температуре

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование кинетики затухания катодолюминесценции в наносекундном временном диапазоне. Проведено сравнение с полученными ранее результатами катодо- и фотолюминесценции. Для образца YNbO₄:Bi измерена зависимость значений времени затухания от температуры, в широком диапазоне 5–295 К. На основании проведенных как в этой работе, так и в работе [1], исследований спектральных и кинетических характерис-

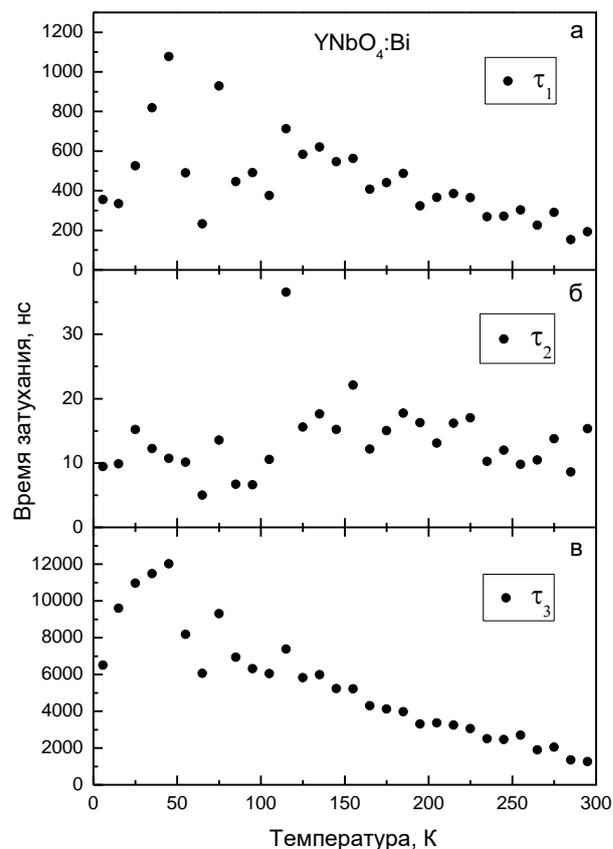


Рисунок 6. Значения времени затухания трех различных компонент для образца YNbO₄:Bi, измеренные в температурном диапазоне 5–295 К

тик катодолюминесценции при облучении электронным пучком возможно сделать следующие выводы:

Интенсивные широкие полосы катодолюминесценции исследованных ниобатов (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi имеют комплексную структуру и, как было показано в работе по изучению фотолюминесценции тех же самых образцов [2], могут являться суперпозицией полос свечения автолокализованных экситонов и экситонов, локализованных около одиночных и парных центров Bi³⁺.

Результаты исследования кинетики затухания люминесценции, представленные в этом исследовании, показали, что, по крайней мере, три ярко выраженных компонента наблюдаются в кинетике затухания при T = 5 К. Из трех компонентов основной вклад в светосумму вносит медленный микросекундный компонент со временем затухания в диапазоне 2–9 мкс. Исследование кинетики в длинном микросекундном диапазоне уже было проведено в работе по фотолюминесценции [2]. Интерес представляет наносекундная кинетика собственного свечения образцов в ультрафиолетовой области спектра. Наличие нескольких быстрых компонент говорит о комплексной структуре это свечения. Кроме быстрого наносекундного свечения, также во всех образцах наблюда-

ется сверхбыстрое свечение со временем затухания менее 1 нс, которое относится к так называемой внутрizonной люминесценции (ВЗЛ/IBL) [1].

Благодарность

Данное исследование публикуется в рамках реализации грантового финансирования научных проектов Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, Грант № AP 19177651. Авторы выражают благодарность А. Красникову (Institute of Physics, University of Tartu) и С. Омелькову (Institute of Physics, University of Tartu) за помощь с проведением экспериментов и расчетов, а также М. Баран (Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland) за синтез образцов.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Кисабекова А., Красников А., Асылбаев Р., Баубекова Г. Катодолюминесцентные характеристики легированных висмутом ниобатов лантаноидов // Вестник Евразийского Национального университета имени Л.Н. Гумилева. Серия: Физика. Астрономия. – 2024. – № 4 (149) (принята в печать) (Kisabekova A., Krasnikov A., Asylbaev R., Baubekova G. Katodoluminescentnye kharakteristiki legirovannykh vismutom niobatov lantanoidov // Vestnik Evraziyskogo Natsional'nogo universiteta imeni L.N. Gumileva. Seriya: Fizika. Astronomiya. – 2024. – No. 4 (149) (accepted for publication). [In Russ.]).
2. Baran M., Belikov K., Kissabekova A., Krasnikov A., Lushchik A., Mihokova E., Tsiurma V., Vasylechko L., Zazubovich S., Zhydachevskyy Ya. Origin of luminescence in Bi³⁺-doped lanthanide niobates // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 859. – P. 157800. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157800>
3. Blasse G., Bril A., J. Investigations on Bi-Activated Phosphors // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48. – No. 1. – P. 217–222. <https://doi.org/10.1063/1.1667905>
4. Sun, H.-T.; Zhou, J.; J. Qui, J. Recent advances in bismuth activated photonic materials // Progress in Material Science – 2014. – Vol. 64. – P. 1–72. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.002>
5. Bahng H., Oh E. S., Seo S. H., Kim J. S., Lee M., Park H. L., Choong-il Lee, Kim G.C., and Kim K. J. Cathodoluminescence Study of Bi³⁺-doped YNbO₄ Phosphor. // Phys. stat. sol. – 2002. – Vol.191. – No. 1. – P. 291–295. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200205\)191:1<291::AID-PSSA291>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200205)191:1<291::AID-PSSA291>3.0.CO;2-N)
6. Sun, H.-T.; Zhou, J.; J. Qui, J. Recent advances in bismuth activated photonic materials // Progress in Material Science. – 2014. – Vol. 64. – P. 1–72. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.002>
7. Awater R. H. P., Dorenbos P., Towards a General Concentration Quenching Model of Bi³⁺ Luminescence // J. Lumin. – 2017. – No. 188. – P. 487–489. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.011>
8. Park T.-K., Ahn H.-C., Mho S.-I. High Concentration of Bi³⁺ Incorporated into RNbO₄:Eu³⁺ (R = La, Y, Gd) as Red Phosphors for White LED Applications // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 52. – No. 2. – P. 431–434. <https://doi.org/10.3938/jkps.52.431>
9. Shin S.H., Jeon D.Y., Suh K.S. Charge-transfer nature in luminescence of YNbO₄:Bi blue phosphor // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90. – No. 12. – P. 5986–5990. <https://doi.org/10.1063/1.1413954>
10. Liu Ch., Zhou W., Shi R., Lin L., Zhou R., Chen J., Li Zh., Liang H. Host-sensitized luminescence of Dy³⁺ in LuNbO₄ under ultraviolet light and low-voltage electron beam excitation: energy transfer and white emission / J.Mater. Chem. C. – 2017. – No. 5. – P. 9012. <https://doi.org/10.1039/c7tc03260a>
11. Han Ch.-H., Kim H.-J., Chang H., Kwon Lee S., Park H.D. Luminescent Properties of YNbO₄:Bi Phosphors // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – No. 147(7). – P. 2800–2804. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1393609>
12. Bang, J.H.; Oh, E.S.; Seo, S.H.; Kim, J.S.; Lee, M.; Park, H.L.; Lee, C.-I.; Kim, C.C.; Kim, K.J. Cathodoluminescence study of Bi³⁺-doped YNbO₄ phosphor // Phys. Status Solidi A. – 2002. – Vol. 191. P. 291–295. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200205\)191:13.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200205)191:13.0.CO;2-N)
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. – No. 176. – P. 309317. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.03.039>

ЛАНТАНИД НИОБАТТАРЫНЫҢ (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯСЫНЫҢ
СПЕКТРАЛДЫ-КИНЕТИКАЛЫҚ СИПАТТАМАСЫ

А. А. Кисабекова^{1,3*}, Н. А. Испулов², Р. Н. Асылбаев¹, А. Б. Базарбек³,
А. Д. Ақылбекова³, А. Ж. Жумабеков², Е. К. Жетписбаев¹

¹⁾ *Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университетін, Павлодар, Қазақстан*

²⁾ *Торайғыров университеті, Павлодар, Қазақстан*

³⁾ *Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан*

* Байланыс үшін E-mail: akisabekova5@mail.ru

Зерттеу медицина, өнеркәсіп, ғылым сияқты адам қызметінің әртүрлі салаларында қолданылатын потенциалды фосфорлар ретінде қызығушылық тудыратын висмут ионымен лантаноидты ниобаттарды зерттеуге арналған. Бұл жұмыста NbO₄:Bi³⁺ ниобаттарының (Y,Lu,Gd) катодолюминесценциясына, атап айтқанда Уақытша шешілетін спектрлік сипаттамаларға, сондай-ақ негізгі спектрлік жолақтар үшін люминесценцияның әлсіреу кинетикасына эксперименттік зерттеу жүргізілді. YNbO₄ үлгісі үшін катодолюминесценцияның ыдырау уақыты мәндерінің температураға тәуелділігі ұсынылған: Bi³⁺ 5–295 К температуралық диапазонында 10 К аралықпен өлшенген. осы зерттеуде жасалған люминесценцияның ыдырау кинетикасын зерттеу төмен температурада ыдырау кинетикасында кем дегенде үш айқын компоненттің байқалатынын көрсетті. Үш компоненттің ішінде жарық қосындысына 2–9 мкс диапазонында ыдырау уақыты бар баяу микросекундтық компонент негізгі үлес қосады. Дегенмен, спектрдің ультракүлгін аймағындағы үлгілердің өзіндік жарқырауының наносекундтық кинетикасы ерекше қызығушылық тудырады. Бірнеше жылдам компоненттердің болуы автолокализацияланған экситондардың жарқыл жолақтарының суперпозициясымен байланысты бұл жарқылдың күрделі құрылымын көрсетеді. Алынған мәліметтер функционалды материалдарды одан әрі дамытуда ғылыми және практикалық қызығушылық тудырады.

Түйін сөздер: катодолюминесценция, ниобаттар, висмут, спектроскопия, жарықдиодтар.

SPECTRAL-KINETIC CHARACTERISTICS OF CATHODOLUMINESCENCE
OF LANTHANIDE NIOBATES (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺

A. A. Kysabekova^{1,3*}, N. A. Ispulov², R. N. Assylbayev¹, A. B. Bazarbek³,
A. D. Akylbekova³, A. Zh. Zhumabekov², E. K. Zhetpisbayev¹

¹⁾ *Margulan University, Pavlodat, Kazakhstan*

²⁾ *Toraighyrov University, Pavlodat, Kazakhstan*

³⁾ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

* E-mail for contacts: akisabekova5@mail.ru

The study is devoted to the study of lanthanide niobates doped with bismuth ions, which are of interest as potential phosphors used in various fields of human activity, such as medicine, industry, and science. In this paper, an experimental study of the cathodoluminescence of niobates (Y,Lu,Gd)NbO₄:Bi³⁺, namely, spectral characteristics with time resolution, as well as the kinetics of luminescence attenuation for the main spectral bands, is carried out. The temperature dependence of the cathodoluminescence attenuation time for the YNbO₄ sample is presented. Bi³⁺ measured in the temperature range of 5–295 K with an interval of 10 K. The study of the kinetics of luminescence attenuation made in this study showed that at least three pronounced components are observed in the kinetics of attenuation at low temperature. Of the three components, the main contribution to the light sum is made by a slow microsecond component with a decay time in the range of 2–9 microseconds. However, the nanosecond kinetics of intrinsic luminescence of samples in the ultraviolet region of the spectrum is of particular interest. The presence of several fast components indicates the complex structure of this glow associated with the superposition of the glow bands of autolocalized excitons. The data obtained are of both scientific and practical interest in the further development of functional materials.

Keywords: cathodoluminescence, niobates, bismuth, spectroscopy, light-emitting diodes.