

09,08

## Синтез и люминесцентные свойства титанатов висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$

© А.В. Ищенко<sup>1</sup>, М.С. Королева<sup>2</sup>, М.И. Власов<sup>1,3</sup>, Е.И. Истомина<sup>2</sup>, И.В. Пийр<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: a-v-i@mail.ru

Представлены результаты синтеза и исследования структурных, оптических и люминесцентных свойств пироксенов типа  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (где  $x = 0; 0.01; 0.05; 0.1$ ) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (где  $x = 0.25$  и  $0.5$ ). В результате анализа экспериментально полученных данных и литературных теоретических сведений показано, что собственная люминесценция образцов обусловлена электронными переходами  $\text{O}2p \leftrightarrow \text{Bi}6p$  и  $\text{Bi}6s \leftrightarrow \text{Bi}6p$ , примесная —  $f-f$ -переходами в ионах  $\text{Ho}^{3+}$  и переносом заряда  $\text{O}2p \rightarrow \text{Ho}^{3+}$ .

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47602.08F

### 1. Введение

Соединения со структурой пироксена типа  $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_6\text{O}'$  известны уже достаточно долгое время [1]. Этот структурный тип хорошо изучен и в соответствии с последними представлениями рассматривается в виде суперпозиции двух взаимопроникающих подрешеток  $\text{A}_4\text{O}'$  (типа антикristаллита) и  $\text{B}_2\text{O}_6$  (каркаса из октаэдров  $\text{BO}_6$ , связанных вершинами) [1]. В структурном типе пироксена кристаллизуется много соединений, среди которых можно выделить титанат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . В последние десятилетия, благодаря уникальному набору свойств, интерес к данному материалу неуклонно растет [2]. Вследствие относительно высокой диэлектрической проницаемости, низких диэлектрических потерь, низкой температуры синтеза, хороших электрических и люминесцентных свойств составов с редкоземельной легирующей примесью, титанаты висмута могут использоваться в качестве материалов для накопительных конденсаторов, люминофорных композиций для светодиодов, как эффективные материалы с антистоксовой люминесценцией, в качестве люминесцентных маркеров для доставки лекарств и т.д. [1–4]. В данной работе мы представляем результаты исследования структурных, оптических и люминесцентных свойств в видимой области излучения при оптическом возбуждении и возбуждении катодным пучком титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (где  $x = 0; 0.01; 0.05; 0.10$ ) и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (где  $x = 0.25$  и  $0.50$ ).

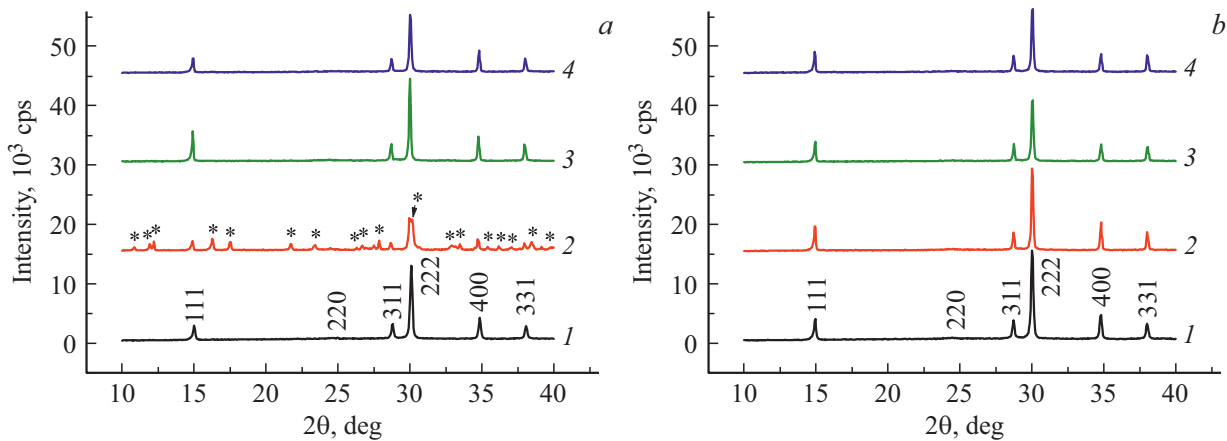
### 2. Синтез образцов и оборудование

Замещенные титанаты висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.01; 0.05; 0.10$ ) были синтезированы твердофазным методом из исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (99.99%),  $\text{MgO}$  (99.99%),  $\text{TiO}_2$

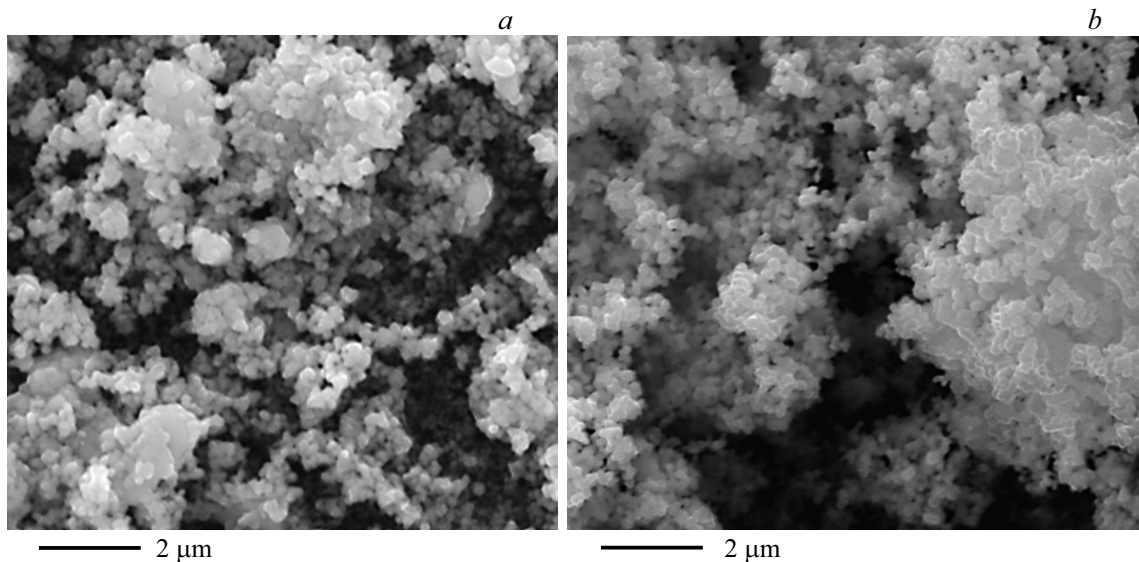
(99.999%, анатаз). Стехиометрическое количество оксидов перетирали в яшмовой ступке в течение 30 мин, прессовали в таблетки ( $d = 15 \text{ mm}$ ,  $h \sim 1.0 \text{ mm}$ ), помещали в корундовые тигли и прокаливали при разных температурах  $T$ , °C ( $t, \text{h}$ ): 650 (10), 850 (10), 950 (20), 1000 (20) с промежуточным перетираем образцов. Температура дальнейшего прокаливания варьировалась в области 1100–1150 °C (20 h) в зависимости от состава.

Методом соосаждения были синтезированы  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ . В качестве прекурсоров были использованы тетраизопронат титана  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , пятиводный кристаллогидрат нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99.9%), шестиводный кристаллогидрат нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%). Массы прекурсоров были рассчитаны для получения 3 г конечного продукта. Стехиометрическое количество кристаллогидратов растворяли в водном растворе азотной кислоты ( $50 \text{ cm}^3$ ,  $2.8 \text{ mol/dm}^3$ ), добавляли  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , полученный коллоидный раствор перемешивали в течение 10 min, фильтровали, промывали дистиллированной водой ( $V(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ dm}^3$ ) до  $\text{pH} \approx 7$ . Полученный осадок высушивали при 95 °C (5 h) и прокаливали при 650 °C (6 h).

Фазовый состав образцов был исследован с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 ( $\text{CuK}\alpha$  излучение, 10–40°, шаг — 0.05°, время экспозиции — 3 s) при 25 °C. Локальный состав фаз полученных образцов определяли на шлифованной поверхности керамики с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (ЭДС), совмещенного со сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) (TESCAN VEGA 3SBU). Микрофотографии образцов получены в режиме упруго-отраженных электронов (BSE режим). Для образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  (ВТО) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (ВТМО) локальный состав фаз определяли на порошках.



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b). 1 —  $x = 0$ ; 2 —  $x = 0.01$ ; 3 —  $x = 0.05$ ; 4 —  $x = 0.1$ .



**Рис. 2.** Микрофотографии СЭМ для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  (a) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (b).

Измерения спектров диффузного отражения света выполнены при комнатной температуре на спектрометре Shimadzu 2450 с применением интегрирующей сферы ISR-2200 (300–900 nm). В качестве эталона использовался  $\text{BaSO}_4$ . Спектры оптического поглощения получали пересчетом спектров диффузного отражения в функцию  $F(R)$ , пропорциональную коэффициенту поглощения, по формуле Кубелки–Мунка [5]:  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ , где  $R$  — коэффициент диффузного отражения.

Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) измерены на установке КЛАВИ-Р (производство ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург), оборудованной импульсной электронной пушкой РАДАН (длительность импульса — 2 ns, энергия электронов — 150 keV, плотность тока в импульсе — 150 A/cm<sup>2</sup>) и регистратором люминесценции на основе ПЗС-линейки с электронно-

оптическим преобразователем (диапазон измерений 350–800 nm).

Спектры фотолуминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолуминесценции (ВФЛ) регистрировались на спектрофотометре Perkin Elmer LS-55 с использованием импульсной ксеноновой лампы и ФЭУ Hamamatsu R928.

### 3. Кристаллическая структура и морфология образцов

Методами РФА и СЭМ установлено, что структура пирохлора (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ , № 227) образуется при 650°C для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  при  $x = 0$ , и при 1100–1150°C, когда  $x = 0.01$ ; 0.05; 0.10. Твердофазный синтез составов с  $x < 0.05$  при соотношении висмута к тита-

Результаты ЭДС анализа (СЭМ)  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ 

Состав	Состав по ЭДС анализу	Параметры ячейки, $a$ , Å
$\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$	$\text{Bi}_{1.66}\text{Ti}_2\text{O}_{-\delta}$	10.288(3)
* $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.415}$	—	10.325(4)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.475}$	$\text{Bi}_{1.66}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.317(4)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.415}$	$\text{Bi}_{1.62}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.303(3)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$	$\text{Bi}_{1.65}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.312(4)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.515}$	$\text{Bi}_{1.68}\text{Mg}_{0.09}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.312(3)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.575}$	$\text{Bi}_{1.67}\text{Mg}_{0.08}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.313(3)
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.65}$	$\text{Bi}_{1.63}\text{Mg}_{0.09}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	10.310(4)

Примечание. \* — неоднотипный образец.

ну 1.6:2 приводит к формированию более стабильной фазы слоистого перовскита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (рис. 1, дополнительная фаза отмечена звездочкой), что вызвано узкой областью стабильности структуры пироклора  $1.46 \leq r(A)/r(B) \leq 1.78$  ( $A_2^3B_2^{4+}O_6O'$ ) [5]. В соответствии с предыдущими нашими работами [6–14] структура пироклора в системе  $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $M$  — Cr, Fe, Mn, Co, In, Sc, Li) образуется при  $x \approx 0.05$ – $0.10$ .

Локальный состав образцов, полученный методом ЭДС, практически соответствует исходно заданному составу (таблица). В таблице также приведен параметр элементарной ячейки для каждого образца. Из СЭМ-изображений для  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$  (рис. 2) видно, что образцы состоят из округлых частиц размером 100–300 nm, образующих агломераты.

#### 4. Оптические и люминесцентные свойства

Оптические свойства образцов исследованы методом спектроскопии диффузного отражения света. На рис. 3 представлены полученные спектры диффузного отражения для серии образцов ВТО при различных концентрациях допирования магнием и гольмием. Видно, что введение гольмия приводит к появлению нескольких рядов узких полос поглощения, связанных с электронными возбуждениями в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ . При этом добавка 5%  $\text{Mg}^{2+}$  (распределенного в  $A(\text{Bi})$  позициях в структуре типа пироклора [12–13]) не оказывает значительного влияния на характер спектров образцов как с гольмием, так и без него. Для оценки оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  спектры диффузного отражения были преобразованы с помощью формулы Кубелка–Мунка в спектры, пропорциональные оптическому поглощению, и затем выполнено построение Тауца в приближении непрямых разрешенных переходов (рис. 4). Для недопированного ВТО величина  $E_g$  приблизительно равна 3.0 eV и незначительно уменьшается с ростом концентрации допанта  $\text{Ho}^{3+}$  (2.90, 2.84, 2.83 eV для  $x = 0.01, 0.05, 0.10$  соответственно). Для образца, допированного ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , ширина оптической щели  $E_g$  незначительно увеличивается до  $\approx 3.05$  eV. Совместное допирование

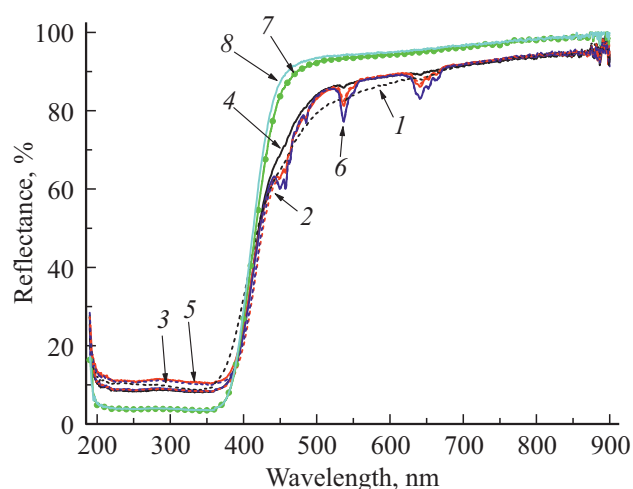
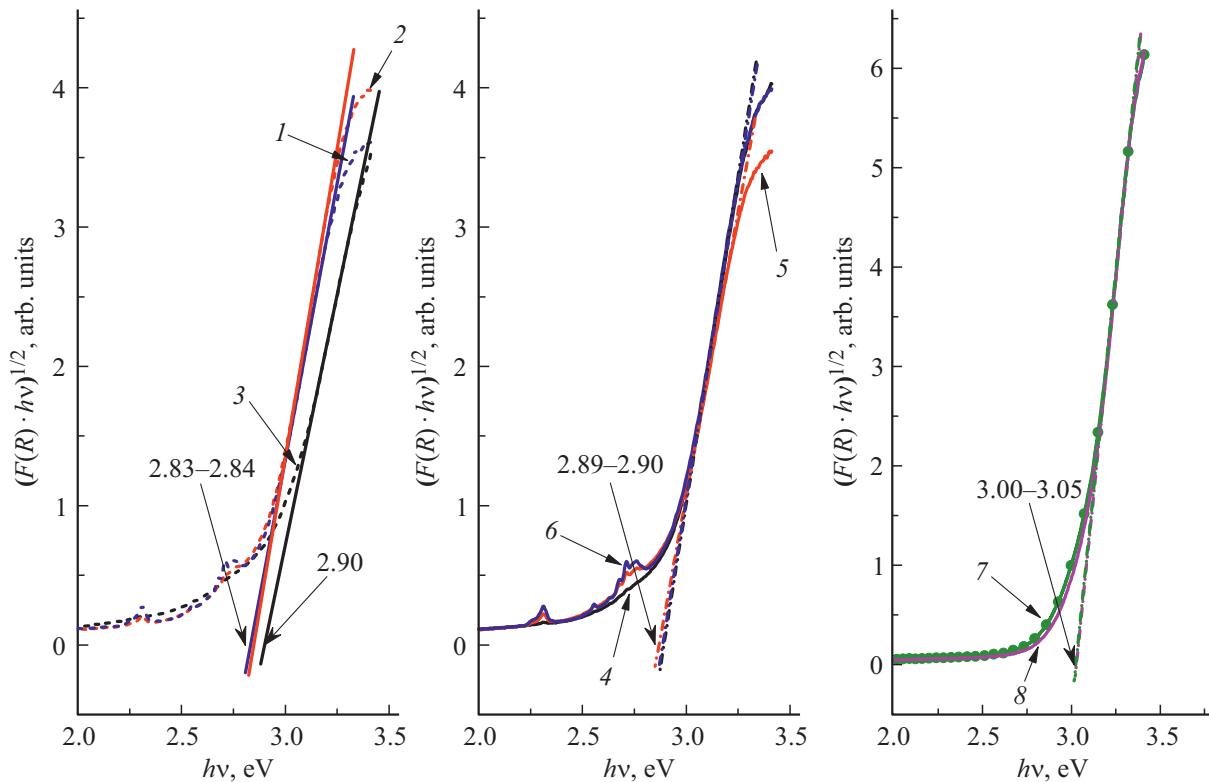


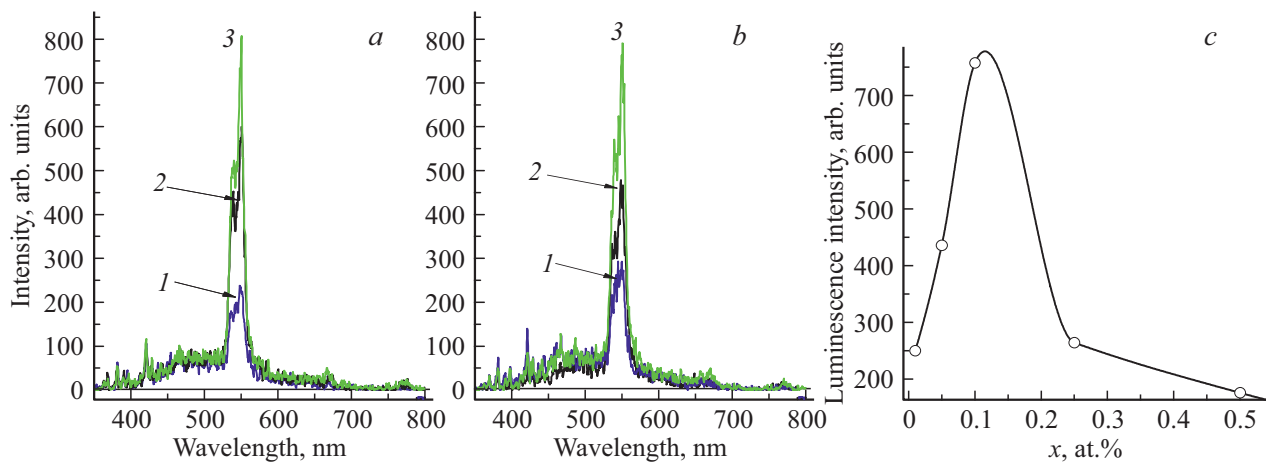
Рис. 3. Спектры диффузного отражения  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . 1 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ; 2 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.475}$ ; 3 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.55}$ ; 4 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.51}$ ; 5 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.575}$ ; 6 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.65}$ ; 7 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$ ; 8 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ .

ВТО гольмием и магнием ( $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) не приводит к существенному изменению постоянной решетки (таблица). Для этих составов величина  $E_g$  фиксируется вблизи 2.89–2.90 eV и не зависит от концентрации  $\text{Ho}^{3+}$ . В работах [15–16] было показано, что активация различных оксидов (в частности ZnO) магнием может приводить к увеличению оптической ширины запрещенной зоны. Таким образом, в результате суперпозиции двух противоположных эффектов, вызываемых допированием гольмием и магнием и приводящих к компенсации размеров элементарной ячейки, оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  остается равной 2.89–2.90 eV.

Исследования свойств ИКЛ образцов  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  показывают, что спектральный состав люминесценции в диапазоне 400–800 nm (рис. 5, a, b) содержит типичные узкие полосы для  $f-f$ -переходов в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ : интенсивная полоса при 536–550 nm ( $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ) и серия слабых переходов при 460–470 nm ( $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ ), 650–670 nm ( $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ) и 770–780 nm ( $^5I_4 \rightarrow ^5I_8$ ). Максимальной интенсивностью



**Рис. 4.** Спектры поглощения титанатов висмута (образцов) в координатах Тауца в приближении непрямых разрешенных переходов и значения ширины оптической щели для них. 1 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.45}$ ; 2 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.475}$ ; 3 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.55}$ ; 4 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{6.51}$ ; 5 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.05}\text{Ti}_2\text{O}_{6.575}$ ; 6 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_{0.10}\text{Ti}_2\text{O}_{6.65}$ ; 7 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ti}_2\text{O}_{6.4}$ ; 8 —  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ .

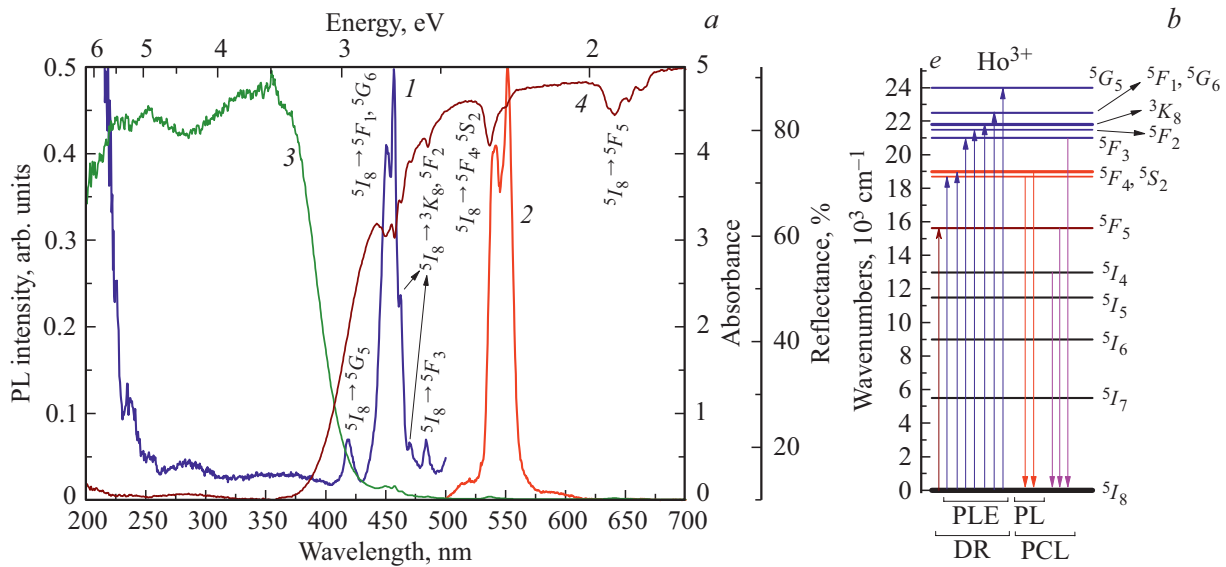


**Рис. 5.** Спектры ИКЛ титанатов висмута  $\text{Bi}_{1.6}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) и  $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.1}\text{Ho}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b) и зависимость интенсивности люминесценции полосы 545 nm от концентрации  $\text{Ho}^{3+}$  (c). 1 —  $x = 0.01$ ; 2 —  $x = 0.05$ ; 3 —  $x = 0.1$ .

ИКЛ обладают образцы с 0.1 at.%  $\text{Ho}^{3+}$  ( $x = 0.1$ ), что хорошо видно на зависимости интенсивности люминесценции от концентрации активатора (рис. 5, c). Помимо узких линий ИКЛ исследуемых титанатов висмута в спектрах наблюдается слабая широкая полоса свечения с максимумом в районе 500 nm. Данная полоса может быть отнесена к люминесценции собственных центров свечения, например, центров свечения, связанных с

ионами  $\text{Bi}^{3+}$  или дефектами в кислородной подрешетке, однако из-за низкой интенсивности свечения дополнительный анализ этой полосы затруднен. Как видно из спектров ИКЛ, введение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в состав титанатов висмута не приводит к видимому изменению спектров люминесценции (рис. 5, a, b).

Спектры ВФЛ и ФЛ всех исследуемых титанатов висмута, активированных  $\text{Ho}^{3+}$ , аналогичны друг другу.



**Рис. 6.** Спектры ВФЛ (1), ФЛ (2), поглощения (3) и диффузного отражения (4) образца  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ . Спектр ВФЛ измерен для полосы свечения 545 nm, спектр ФЛ измерен при возбуждении светом с длиной волны 455 nm. Схема наблюдаемых электронных переходов (b) в ионах  $\text{Ho}^{3+}$  в титанатах висмута. (PLE — ВФЛ, PL — ФЛ, DR — диффузное отражение, PCL — ИКЛ).

Введение соактиватора  $\text{Mg}^{2+}$  не меняет вид спектров ФЛ и ВФЛ. Образцы без  $\text{Ho}^{3+}$  исследовать на предмет фотолюминесцентных свойств не удалось вследствие низкой интенсивности свечения. Для примера и дальнейшего анализа на рис. 6 приведены спектры ФЛ и ВФЛ образца  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ho}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

Спектр ФЛ при возбуждении светом с длиной волны 455 nm в отличие от спектра ИКЛ представлен меньшим количеством полос. Отчетливо наблюдается интенсивная полоса в районе 536–550 nm ( ${}^3F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ). Такое различие связано с меньшей интенсивностью возбуждения свечения ФЛ, чем ИКЛ.

Спектр ВФЛ измерен для полосы люминесценции 536–550 nm (переход  ${}^3F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  в  $\text{Ho}^{3+}$ ). Как видно, спектр состоит из серии интенсивных узких полос с максимумами 483, 470, 462, 457, 451 и 419 nm и широких малоинтенсивными полос с максимумами 360, 285 и 236 nm. Узкие полосы можно отнести к внутрицентровым переходам в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ . Соотнесение переходов к конкретной полосе приведено на рис. 6. Появление полос с максимумами в районе 545 nm (терм  ${}^3F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ ) как в спектре отражения, так и в спектре ФЛ, свидетельствует об участии данных уровней как в процессах люминесценции, так и в процессах поглощения энергии с ее последующим высвобождением с участием ниже лежащих уровней  ${}^5F_5, {}^5I_4, {}^5I_5, {}^5I_6$  и  ${}^5I_7$  (схема уровней приведена на рис. 6, b).

Появление широких малоинтенсивных полос можно связать с переносом энергии от возбужденных ионов матрицы титанатов висмута к активатору  $\text{Ho}^{3+}$ . Возможная причина обсуждается ниже.

Дополнительную информацию о процессах переноса энергии в титанатах висмута с активатором  $\text{Ho}^{3+}$  может дать совместный анализ спектров ВФЛ, ФЛ, спектров диффузного отражения и спектров поглощения (рис. 6). Из рисунка видно, что область фундаментального поглощения в допированных гольмием титанатах висмута располагается в области энергий более 3.0 eV (менее 410 nm) (рис. 6, спектр поглощения). Согласно результатам квантово-химического моделирования [17], проведенного для титанатов висмута со структурой пирохлора, легированных магнием и кальцием ( $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Bi}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), валентная зона в данных материалах формируется преимущественно за счет 2p-состояний ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  и 6s- и 6p-состояний ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Состояния ионов  $\text{Bi}^{3+}$  распределены по первой валентной зоне неравномерно: ближе к уровню Ферми расположены 6s-состояния, а 6p-состояния располагаются примерно на 5 eV ниже уровня Ферми. Зона проводимости сформирована в основном за счет 3d-состояний ионов  $\text{Ti}^{4+}$ , однако в низкоэнергетической части имеется заметный вклад состояний  $\text{Bi}6p$ . Как показывают расчеты [17], вклад состояний ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в формирование валентной зоны и зоны проводимости очень мал, поэтому прямое участие в процессах люминесценции данных активаторов минимально. Данный теоретический результат подтверждается экспериментально. Из представленных данных ИКЛ видно, что введение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в структуру ВТО не сказывается на спектральных характеристиках. Тем не менее, введение гетеровалентной примеси может повлечь увеличение концентрации точечных дефектов в структуре ВТО, что может привести к появлению ловушек для носителей

заряда. Данное предположение требует проведения дополнительных исследований с применением методик термолюминесцентной спектроскопии. Однако, учитывая низкую интенсивность свечения образцов, проведение таких экспериментов представляется достаточно сложной задачей.

Из анализа результатов расчетов следует, что фундаментальное поглощение в титанатах висмута (рис. 6, спектр поглощения) обусловлено в основном электронными переходами  $O2p \rightarrow Ti3d$  и в меньшей степени переходами в ионах висмута  $Bi6s \rightarrow Bi6p$  и переходами с переносом заряда  $O2p \rightarrow Bi6p$ . Как показывает сравнение спектров ВФЛ и спектров оптического поглощения (рис. 6), межзонные переходы в титанатах висмута не приводят к интенсивной люминесценции в отличие, например, от известного сцинтиллятора  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO). В BGO, как показывают результаты расчетов *ab initio* [18], эффективное возбуждение люминесценции происходит за счет переноса электрона  $O2p \rightarrow Bi6p$  и  $Bi6s \rightarrow Bi6p$ . Состояния  $Ge4p$  в BGO, в отличие от  $Ti3d$  в ВТО, не являются доминирующими при формировании зоны проводимости и отсутствуют в ее низкоэнергетической зоне. Собственная люминесценция в BGO обусловлена распадом электронных возбуждений на ионах  $Bi^{3+}$ . Известно, что в титанатах с матричными комплексами  $[TiO_6]^{8-}$  собственная люминесценция практически отсутствует [19]. Это связано с особенностями релаксации электронных возбуждений в октаэдрических комплексах, содержащих четырехвалентный металл. Комплексы с пяти- и шестивалентными металлами в тетраэдрической или октаэдрической координации как правило обладают интенсивной люминесценцией, например, ванадаты, вольфраматы, молибдаты и др. Октаэдрические и тетраэдрические комплексы с титаном чаще всего являются эффективными центрами люминесценции когда вводятся в широкозонный кристалл в виде примеси. В случае ВТО наблюдается интенсивное поглощение света в области 200–400 нм (рис. 6, спектр поглощения) группами  $[TiO_6]^{8-}$  без последующей люминесценции при комнатной температуре (переход  $O2p \rightarrow Ti3d$ ) и слабая собственная люминесценция, обусловленная электронными переходами  $O2p \rightarrow Bi6p$  и  $Bi6s \rightarrow Bi6p$  (широкие низкоинтенсивные полосы в спектре ВФЛ с максимумами при 360 и 285 нм, рис. 6, спектр ВФЛ) в висмутовом полиэдре с последующей излучательной релаксацией. Собственная люминесценция в ВТО проявляется в виде широкой полосы свечения в спектрах ИКЛ с максимумом в 500 нм (рис. 5, *a, b*). В результате можно сделать вывод, что низкая интенсивность собственной люминесценции, связанной с полиэдрами с  $Bi^{3+}$ , обусловлена интенсивным поглощением света в комплексах  $[TiO_6]^{8-}$ . Для более тщательного исследования процессов, связанных с собственной люминесценцией в ВТО, требуется проведение низкотемпературных измерений.

Люминесценция ионов  $Ho^{3+}$  в исследуемых титанатах висмута при комнатной температуре имеет два

канала возбуждения. Первый связан с внутрицентровыми  $f-f$ -переходами, что хорошо видно из сравнения спектров ВФЛ и оптического поглощения (рис. 6, спектры ВФЛ и поглощения). Возбуждение полосы люминесценции соответствующей переходу  ${}^3F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  (536–550 нм) происходит за счет переноса электронов с основного  ${}^5I_8$  уровня на  ${}^5G_5, {}^5F_1, {}^5G_6, {}^3K_8, {}^5F_2$  и  ${}^5F_3$  уровни, лежащих в запрещенной зоне ВТО. Более высокоэнергетические  $f-f$ -переходы в ионах  $Ho^{3+}$  не реализуются вследствие интенсивного поглощения света с энергией более 3 eV комплексами матрицы  $[TiO_6]^{8-}$  ( $O2p \rightarrow Ti3d$ ). Вторым каналом возбуждения свечения  $Ho^{3+}$  можно отнести к переходу с переносом заряда  $O2p \rightarrow Ho^{3+}$ , проявляющийся в виде полосы возбуждения люминесценции в спектре ВФЛ с максимумом при 236 нм (рис. 6, спектр ВФЛ). Аналогичная полоса проявляется в  $La_2O_3:Ho^{3+}$  [20].

## 5. Заключение

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования структурных, оптических и люминесцентных свойств титанатов висмута, допированных магнием и гольмием. Исследуемые образцы обладают относительно низкой интенсивностью свечения. Максимальной интенсивностью свечения обладают образцы с концентрацией  $Ho^{3+}$  равной 0.1 at.%. Показано, что концентрация ионов  $Ho^{3+}$  в структуре типа пироклора в соединениях  $Bi_{1.6}Ho_xTi_2O_{7-\delta}$ ,  $Bi_{1.6}Mg_{0.1}Ho_xTi_2O_{7-\delta}$  (где  $x = 0; 0.01; 0.05; 0.1$ ) и  $Bi_{1.5}Ho_xTi_2O_{7-\delta}$  (где  $x = 0.25$  и 0.5) слабо влияет на объем элементарной ячейки и на оптическую ширину запрещенной зоны. Введение ионов  $Mg^{2+}$  практически не влияет на люминесцентные свойства титанатов висмута, активированных гольмием. В результате анализа экспериментально полученных данных и литературных теоретических сведений описаны процессы создания и релаксации электронных возбуждений, связанных с собственной (электронные переходы  $O2p \rightarrow Bi6p$  и  $Bi6s \rightarrow Bi6p$ ) и примесной люминесценцией ( $f-f$ -переходы в ионах  $Ho^{3+}$  и перенос заряда  $O2p \rightarrow Ho^{3+}$ ) в данных соединениях.

## Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. Prog. Solid State Chem. **15**, 55 (1983).
- [2] F. Li, X. Liu, J. Zhao, L. Liu, Sh. He, D. Bao. Mater. Chem. Phys. **162**, 801 (2015).
- [3] Y. Cun, Zh. Yang, J. Liao, J. Qiu, Zh. Song, Y. Yang. Mater. Lett. **131**, 154 (2014).
- [4] X.N. Yanga, B.B. Huang, H.B. Wang, S.X. Shang, W.F. Yao, J.Y. Weia. J. Crystal Growth **270**, 98 (2004).
- [5] P. Kubelka. J. Opt. Soc. Am. B **38**, 448 (1948).
- [6] I.V. Piir, N.A. Sekushin, V.E. Grass, Y.I. Ryabkov, N.V. Chezhina, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh. Solid State Ionics **225**, 464 (2012).

- [7] I.V. Piir, M.S. Koroleva, D.A. Korolev, N.V. Chezhina, V.G. Semenov, V.V. Panchuk. *J. Solid State Chem.* **204**, 245 (2013).
- [8] М.С. Королева, И.В. Пийр, Ю.И. Рябков, Д.А. Королев, Н.В. Чежина. *Изв. АН. Сер. хим.* **2**, 410 (2013).
- [9] I.V. Piir, M.S. Koroleva, Y.I. Ryabkov, E.Y. Pikalova, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh. *Solid State Ionics* **262**, 630 (2014).
- [10] И.В. Пийр, М.С. Королева, Н.А. Секушин, В.Э. Грасс, Ю.И. Рябков. *Электрохимия* **49**, 8, 909 (2013).
- [11] A.G. Krasnov, I.V. Piir, M.S. Koroleva, N.A. Sekushin, Y.I. Ryabkov, M.M. Piskaykina, V.A. Sadykov, E.M. Sadovskaya, V.V. Pelipenko, N.F. Ereemeev. *Solid State Ionics* **302**, 118 (2017).
- [12] А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр. *ЖОХ* **86**, 2, 177 (2016).
- [13] А.Г. Краснов, М.М. Пискайкина, И.В. Пийр. *Химия в интересах устойчивого развития* **5**, 24, 687 (2016).
- [14] V.A. Sadykov, M.S. Koroleva, I.V. Piir, N.V. Chezhina, D.A. Korolev, P.I. Skriabin, A.V. Krasnov, E.M. Sadovskaya, N.F. Ereemeev, S.V. Nekipelov, V.N. Sivkov. *Solid State Ionics* **315**, 33 (2018).
- [15] Y.S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien. *J. Phys. Chem. B* **110**, 21412 (2006).
- [16] F.K. Shan, B.I. Kim, G.X. Liu, Z.F. Liu, J.Y. Sohn, W.J. Lee, B.C. Shin. *J. Appl. Phys.* **95**, 4772 (2004).
- [17] A.G. Krasnov, I.R. Shein, I.V. Piir, Y.I. Ryabkov. *Solid State Ionics* **317**, 183 (2018).
- [18] A.F. Lima, S.O. Souza, M.V. Lalić. *J. Appl. Phys.* **106**, 013715 (2009).
- [19] G. Blasse. *Luminescence and Energy Transfer. Structure and Bonding* **42**, 1 (1980).
- [20] G. Li, Ch. Li, Zh. Xu, Z. Cheng, J. Lin. *Cryst. Eng. Commun.* **12**, 4208 (2010).

*Редактор Д.В. Жуманов*