

02

Особенности в кинетике затухания желтой люминисценции в кристаллах LiF–UO₂

© Л.И. Щепина¹, Н.А. Иванов², Л.И. Ружников¹, А.А. Храмцова¹

¹ Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия

² Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074 Иркутск, Россия

e-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

В окончательной редакции 17.11.2022 г.

Принята к публикации 13.12.2022 г.

Обнаружена быстрая компонента, порядка 387 ns (300 К), в кинетике затухания желтой люминисценции (563 nm) кристалла LiF-UO₂. Методом азимутальной зависимости поляризации люминисценции показано, что излучательные центры представляют собой анизотропные образования, ориентированные в кристаллической решетке вдоль осей симметрии второго порядка (C₂). Предложена модель излучательного центра и определено положение возбужденного уровня кислородного дефекта, с которого осуществляется переход электрона в зону проводимости. В результате переноса электрона от иона кислорода на возбужденный уровень U⁶⁺ наблюдается люминисценция с 387 ns иона U⁵⁺. Последующая локализация дырки на U⁵⁺ в основном состоянии сопровождается восстановлением иона U⁶⁺, люминисценцию которого мы наблюдаем в зеленой области спектра (523 nm) с $\tau \approx 100 \mu\text{s}$.

Ключевые слова: кристалл LiF-UO₂, кинетика люминисценции, степень поляризации.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54531.3869-22

Введение

В настоящее время три основных иона-активатора Ce³⁺, Eu³⁺ и Mn⁴⁺ используются наиболее часто в типичных светодиодных люминофорах. Квантовая эффективность этих люминофоров часто превышает 90% по всему спектру видимого диапазона при возбуждении синими светодиодами. Однако пиковые длины волн и ширины линий их излучения, а также их стабильность все еще являются факторами, которые могут быть улучшены. При разработке „белых“ источников света используют синие светодиоды и люминофоры, преобразующие это излучение в белый свет. Для преобразования в желто-зеленую область спектра применяют люминофор на основе кристалла Y₃Al₅O₁₂:Ce [1–3]. Люминофор должен иметь высокую эффективность излучения, быть устойчив к деградации в течение длительного срока службы и экономически выгоден. Измерение эффективности преобразования синего излучения светодиода в зеленую область спектра в кристалле LiF-UO₂ показало высокое ее значение - порядка 0.9 [4]. Следует отметить, что кристалл не теряет свою квантовую эффективность в течение длительного срока хранения (уже более 40 лет). Сравнив простую кристаллографическую структуру LiF-UO₂ с его аналогом на основе ИАГ-Ce³⁺, мы приходим к выводу, что исследуемый люминофор может составить конкуренцию по ряду параметров. Кристаллографическая структура имеет не последнее значение, так как для достижения высокого квантового выхода необхо-

димо сохранение определенных кристаллографических параметров.

Ранее [4] нами была обнаружена быстрая компонента затухания люминисценции ($\tau = 210 \text{ ns}$, $T = 300 \text{ K}$) в зеленой области спектра при возбуждении в полосе переноса заряда кристалла LiF-UO₂. Наряду с зеленым свечением наблюдается люминисценция (также с высокой эффективностью) в желтой области спектра. В связи с этим в работе ставилась задача установить природу излучательных центров, ответственных за свечение с максимумом 563 nm в кристаллах LiF-UO₂ с перспективой использования этих результатов при разработке белых источников света.

Необходимо отметить, что, несмотря на большое количество публикаций по люминисценции урановых центров, работ, посвященных кинетике люминисценции фторидных кристаллов с примесью урана, немного. Пионерами в этой области являются авторы работы [5], в которой зарегистрировано аномальное затухание люминисценции с $\tau = 20\text{--}30 \mu\text{s}$ на 527.8 nm в кристаллах LiF-UO₃ при высокоинтенсивном возбуждении. При низкоинтенсивном возбуждении время затухания люминисценции достигало величины порядка 900 μs . Возбуждение люминисценции осуществлялось стандартной ксеноновой лампой при температуре жидкого азота. Отметим, что мы также наблюдаем эти компоненты свечения при температуре кристалла 78 K с возбуждением излучением азотного лазера. Одна из немногих работ — работа [6], в которой приведены данные для

других спектральных областей: 327 nm (компоненты с $\tau = 23$ и $111 \mu\text{s}$), 376 nm (2.2 и 8.2 ns) и 522 nm (1.6 и 4.5 ns) при энергии возбуждения, превышающей ширину запрещенной зоны. В цитируемой работе изучались спектры люминесценции, возбуждения и отражения кристалла LiF-U,Cu с использованием синхротронного излучения с энергией 2–40 eV при температуре 10–295 K). Показана доминирующая роль электронно-дырочного механизма при переносе заряда на примесные ионы U^{6+} . Авторы отмечают, что при таком возбуждении появляется компонента с длительностью 40 ns для излучения в зеленой области спектра. Эта же компонента наблюдалась в работе [7] при возбуждении импульсами азотного лазера. Необходимо отметить, что измеренная длительность затухания люминесценции соответствует длительности возбуждающего лазерного импульса ≈ 40 ns, т.е. форма импульса активаторной люминесценции повторяет форму возбуждающего импульса. В предыдущей работе [4] нами показано, что время затухания люминесценции центров, включающих в свой состав ион U^{5+} , находящийся в окружении ионов кислорода, расположенных на оси симметрии C_4 [8,9], составляет порядка 210 ns и сопровождается фотолуминесценцией в зеленой области спектра. Что касается анизотропных центров свечения с осью симметрии C_2 , модели которых рассмотрены в [10,11], максимум их люминесценции находится в голубой и зеленой областях спектра. Экспериментальных данных по кинетике люминесценции в желтой области спектра с максимумом при 563 nm нами не обнаружено.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались образцы монокристаллов LiF, активированных UO_2 . Коэффициент поглощения в максимуме активаторной полосы (312 nm) составлял порядка 37 cm^{-1} . Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью азотного лазера ЛГИ-21 с $\lambda_m = 337$ nm и длительностью импульса 10 ns, а временные характеристики свечения регистрировались с помощью кремниевоего фотодиода ФД-24К и осциллографа АКИП-4122/4. Измерения проводились как при температуре жидкого азота (78 K), так и при комнатной температуре (300 K). Спектры люминесценции и возбуждения измерялись на дифракционном спектрометре СДЛ1-600 (щель 0.2 nm) и на МУР2-1200 (щель 0.5 nm) при температуре 85 и 300 K. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 950 при температуре 300 K.

При измерении азимутальной зависимости степени поляризации люминесценции (P) в желтой области спектра выделение желтого свечения проводилось с использованием интерференционных светофильтров с пропусканием на $\lambda = 565$ nm (28%) и на $\lambda = 523$ nm (0%). Излучение лазера ЛГИ-21 было линейно поляризовано, и путем поворота исследуемой кристаллической

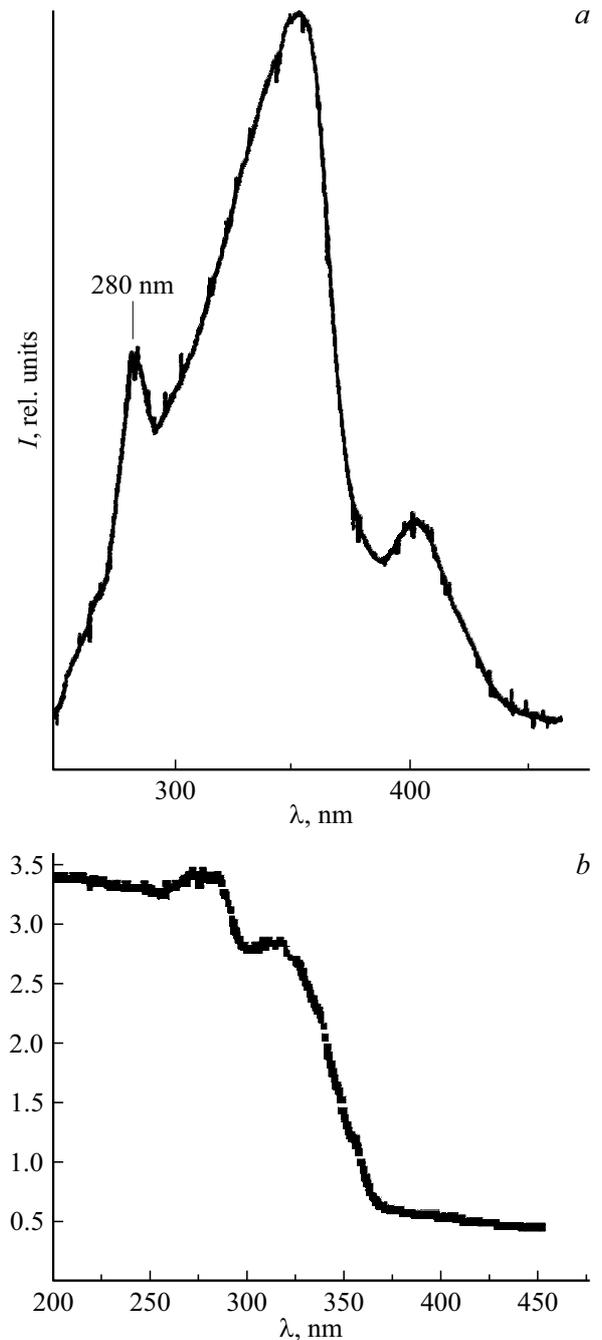


Рис. 1. Спектр возбуждения (а) для люминесценции 563 nm в кристалле LiF- UO_2 и спектр поглощения (б). Температура измерения 300 K.

пластинки вокруг направления возбуждения измерялись зависимости наблюдаемой степени поляризации люминесценции от угла — так называемые азимутальные зависимости степени поляризации. Пластинка была вырезана в плоскости (100). Азимут (α) отсчитывается от направления электрического вектора возбуждающего света. Измерение поляризации свечения проводилось на просвет.

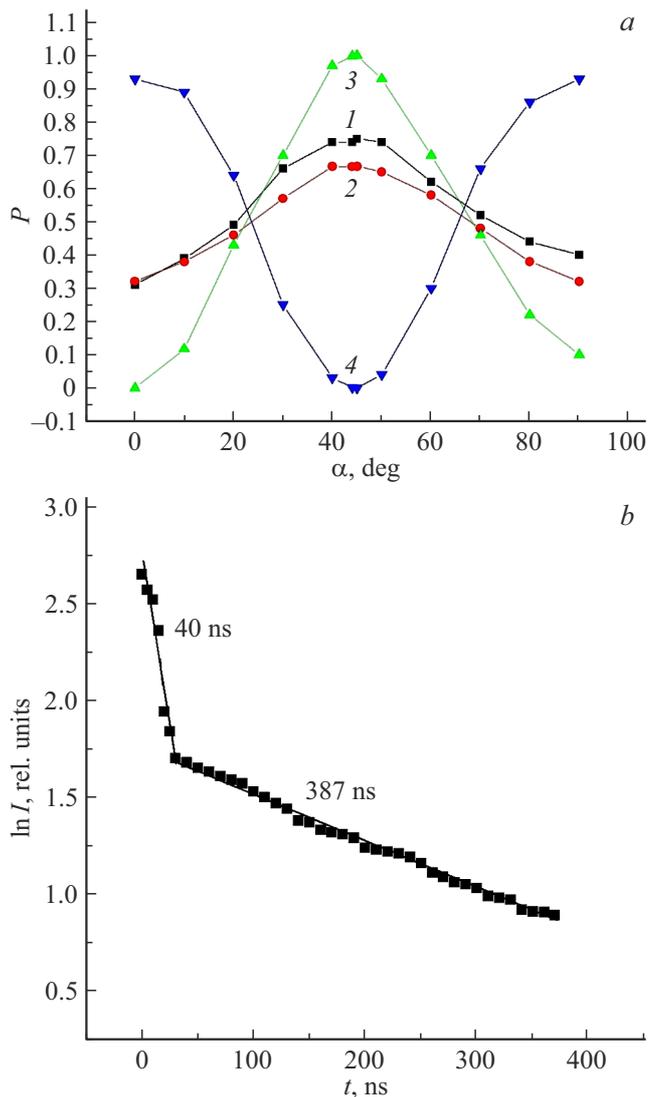


Рис. 2. Азимутальная зависимость степени поляризации люминесценции центров 563 nm в кристаллах LiF-UO₂ (1) и рассчитанные кривые для осциллятора с осью симметрии C₂ (2), C₃ (3) и C₄ (4) [8] (a); быстрые компоненты в кинетике затухания люминесценции при возбуждении азотным лазером, T = 300 K (b).

Результаты и обсуждение

На рис. 1, a представлен спектр возбуждения люминесценции для 563 nm. В отличие от зеленого свечения желтое свечение возбуждается не только в полосах 350 и 400 nm, но и в полосе с максимумом 280 nm. Следует отметить, что эта же полоса регистрируется и в спектре поглощения исследуемого кристалла (рис. 1, b) и обусловлена поглощением кислородными центрами в виде диполей O²⁻-V_a⁺ [12]. Вероятно, эти центры участвуют в переносе электрона от лиганда кислорода к иону U⁶⁺. На рис. 2, a представлена азимутальная зависимость степени поляризации люминесценции центров 563 nm в кристалле LiF-UO₂ (кривая 1) и рассчитанные кривые

для осциллятора с осью симметрии C₂ (кривая 2), C₃ (кривая 3) и C₄ (кривая 4) [8]. Анализ кривых показывает, что характер азимутальной зависимости степени поляризации (P) люминесценции исследуемых центров соответствует в большей степени рассчитанной кривой для осциллятора с осью симметрии C₂, которая описывается зависимостью

$$P = 1/3[1 + \sin^2(2\alpha)].$$

Полученные зависимости указывают на то, что ядром люминесцирующих центров может быть U⁶⁺ в окружении ионов кислорода, ориентированных вдоль оси второго порядка, расположенных в третьей координационной сфере. При этом расстояние между активаторным ионом U⁶⁺ и ионом кислорода больше в 1.73 раза по сравнению со случаем, когда ионы кислорода располагаются в первой координационной сфере, т.е. на оси симметрии C₄, формируя центры с зеленым свечением (523 nm). При этом время затухания желтой люминесценции (387 ns) также несколько больше, чем зеленой (210 ns). Кривая кинетики затухания желтого свечения при комнатной температуре представлена на рис. 2, b. На кривой наблюдается экспоненциальное затухание люминесценции с $\tau = 40$ и 387 ns. Необходимо отметить, что понижение температуры измерения до 78 K приводит к отсутствию компоненты 387 ns в кинетике затухания люминесценции. Это означает, что при низкой температуре не происходит заброса электрона с возбужденного уровня кислородного центра в зону проводимости. Следовательно, возбужденный уровень кислородного центра может находиться ниже дна зоны проводимости на величину порядка kT при многоступенчатых процессах возбуждения.

Заключение

В кристаллах LiF-UO₂ обнаружены ранее не идентифицированные центры свечения, излучающие в желтой области спектра с максимумом полосы при 563 nm. Наряду с многочисленными линиями излучения урановых центров наблюдаемая люминесценция характеризуется сравнительно малым временем затухания 387 ns и проявляет анизотропию свечения, соответствующую ориентации диполя вдоль оси симметрии второго порядка (C₂) в кристалле LiF-UO₂. Малое время затухания люминесценции, характерная анизотропия свечения указывают на процесс с переносом заряда с участием ионов кислорода, находящихся в ближайших координационных сферах в виде диполей O₂-V_a⁺. Наличие интенсивной стабильной желтой люминесценции с коротким временем затухания наряду со свечением в сине-зеленой области спектра делает кристаллы LiF-UO₂ перспективными для применения в качестве светодиодных люминофоров-преобразователей.

Финансирование работы

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № FZZE-2020-0017 и No FZZS-2021-0007 в рамках Научно-образовательного центра „Байкал“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Alberi, M. Nardelli, A. Zakutayev. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52** (10), 013001 (2019).
- [2] F. Baur, T. Jansen, T. Jüstel. *J. Lumin.*, **237**, 118085 (2021). DOI: 10.1016/j.lumin.2021.118085
- [3] D. Huh, W. Kim, K. Kim. *Nanotechnology*, **31** (14), 101088 (2020). DOI: 10.1088/1361-6128/ab 667 e
- [4] Л.И. Щепина, Р.Ю. Шендрик, Е.В. Межова, Н.А. Иванов, Л.И. Ружников. *Изв. РАН. Сер. Физ.*, **86** (7), 806 (2022).
- [5] O. Risgin, A.G. Becker. *Appl. Opt.*, **5** (4), 639 (1966).
- [6] V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin, M. Kirm, M.M. Kidibaev, A.A. Zhamangulov. *Opt. Spectrosc.*, **88** (3), 790 (2000).
- [7] С.Н. Путинцева *Люминесценция кислородсодержащих кристаллов LiF, активированных ураном при импульсном возбуждении*. Автореф. канд. дис. (ТПУ, Томск, 2008). <https://docs.yandex.ru/docs/view?tm=1650594529&tld>
- [8] П.П. Феофилов. *Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов* (Изд. физ.-мат. лит., М., 1959).
- [9] A. Lupei, V. Lupei, I. Ursu. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18** (4), 6099 (1985).
- [10] K. Holliday, N. Manson, W. Runciman. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20** (11), 3993 (1987).
- [11] A. Kaplyanskii, A. Medvedev, V. Moskvina, N. Gavrilov. *J. Lumin.*, **1** (2), 923 (1970).
- [12] Б.Д. Лобанов, Н.Т. Максимова. *Опт. и спектр.*, **56** (1), 172 (1984).