

УДК 535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИАГ:Се ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАМП

© 2020 г. А. Т. Тулегенова¹, В. М. Лисицын^{2, *}, Л. А. Лисицына³,
Цзюй Янян⁴, Е. И. Липатов⁵, В. А. Ваганов²

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Томский государственный архитектурно-строительный университет”, Томск, Россия

⁴Чанчуньский политехнический университет, Чанчунь, КНР

⁵Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники
Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

*E-mail: lisitsyn@tpu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Представлены результаты исследования ИАГ:Се люминофоров при возбуждении в области 4.0–6.2 эВ излучением эксимерных ламп. Показано, что возбуждение в УФ области приводит к появлению полос на длинах волн 320 и 370 нм. Соотношение интенсивности полос 320, 370 и 560 нм зависит от длины волны возбуждения. Предполагается, что энергия возбуждения поглощается нанодфектами и передается центрам свечения, находящимся в их составе.

DOI: 10.31857/S0367676520070315

ВВЕДЕНИЕ

Люминофоры на основе иттрий алюминиевого граната, активированные церием (ИАГ:Се), являются наиболее перспективными для светодиодов (СД) белого света. Комбинация излучений чипа на 460 нм с люминесценцией ИАГ:Се люминофоров, возбуждаемой частью излучения чипа, имеет сплошной спектр в диапазоне от 420 до 750 нм [1–3]. Световая отдача таких СД уже превышает в 1.5 раз световую отдачу наиболее эффективных других типов источников белого света. Решаются проблемы повышения цветовых характеристик СД путем коррекции спектральных характеристик люминофоров. Монокристаллы, керамика, композиты на основе ИАГ:Се представляют интерес для использования их в качестве сцинтилляторов [4–7]. Возбуждение их ионизирующей радиацией приводит к интенсивной люминесценции в видимой и УФ области спектра. Интенсивная люминесценция в диапазоне 500–750 нм ИАГ:Се люминофоров, керамики, пленок наблюдается и при возбуждении в УФ области спектра [8], что может использоваться для визуализации потоков УФ излучения.

Предполагается, что фотолюминесценция в видимой области в ИАГ:Се люминофорах обу-

словлена ионами церия. Две полосы возбуждения Ce^{3+} при $\lambda_{\text{мак}} = 460$ и 340 нм обусловлены переходами $4F_{5/2} \rightarrow 5D_0$, $5D_1$, широкие полосы люминесценции при $\lambda_{\text{мак}} = 520$ и 580 нм обусловлены переходами $5D_0 \rightarrow 4F_{5/2}$, $4F_{7/2}$, соответственно [9–11]. При воздействии ионизирующего излучения в ИАГ:Се созданные электронно-дырочные пары с высокой эффективностью захватываются нанодфектами [12], где передают свою энергию центрам свечения. Остается непонятным механизм передачи энергии центрам свечения при возбуждении в области 200–310 нм (4.0–6.2 эВ). Эффективность возбуждения люминесценции в этой области велика. Но энергии квантов возбуждения при этом недостаточно для создания электронно-дырочных пар в матрице. Ширина запрещенной зоны в ИАГ равна 6.43 эВ [13]. С другой стороны, трудно представить себе возможность прямой передачи энергии ионам церия в столь широкой области спектра. Возбуждение оптическим излучением с энергией квантов более 4.0 эВ приводит к дополнительной люминесценции в УФ области спектра [14].

В [8] предложена модель процессов возбуждения люминесценции в области 4.0–6.2 эВ, предполагающая возможность существования в ИАГ:Се мик-

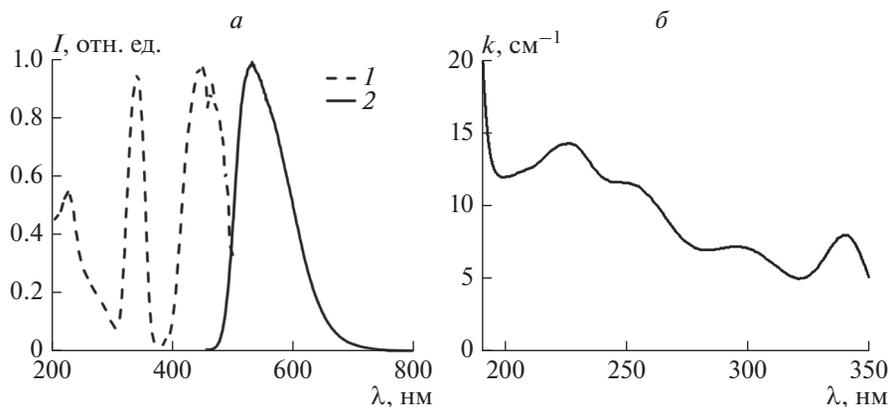


Рис. 1. Спектры люминесценции и возбуждения ИАГ люминофора СДЛ-4100 (а), поглощения ИАГ:Се кристалла в УФ области (б). 1 – Возбуждение, 2 – люминесценция.

рокристаллах нанодфектов и, соответственно, дополнительной структурной фазы. Настоящая работа посвящена исследованию спектральных свойств ИАГ:Се люминофоров разной предыстории при их возбуждении в области 4.0–6.2 эВ монохроматическим излучением эксимерных ламп (эксиламп).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов для исследования использовались промышленные люминофоры серии СДЛ (“Платан”, РФ) и YAG (GrandLux, КНР), Billion Light Co., Ltd (Taipei County, Taiwan). Некоторая информация о структуре люминофоров описана в [15].

Люминесцентные свойства ИАГ люминофоров были исследованы с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse, Agilent, спектрометра AvaSpec 2048.

Для возбуждения фотолюминесценции в UV области использовалась мощные импульсные KгCl, ХеВг, ХеСl эксилампы монохроматического излучения с длиной волны излучения 222, 282 и 308 нм [16, 17]. Импульсы излучения эксиламп следовали с частотой повторения 100 кГц, имели длительность на полувысоте ~100 нс. Средняя плотность мощности излучения эксилампы составляла ~7 мВт · см⁻², пиковая ~0.7 Вт · см⁻². Эксилампы являются источниками монохроматического УФ излучения большой мощности, удобны для возбуждения люминесценции ИАГ:Се. Спектры люминесценции при возбуждении эксилампами измерялись спектрометром HR2000+ OceanOptics в области 300–800 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Во всех исследованных люминофорах люминесценция наблюдается в диапазоне от 500 до 750 нм, с максимумами в области 540–560 нм (далее по тексту – люминесценция в видимой обла-

сти, ВЛ). На рис. 1а приведен характерный спектр люминесценции и возбуждения ИАГ люминофора СДЛ 4100. В спектре люминесценции выделяются две полосы возбуждения с максимумами в области 340 и 460 нм, обусловленные переходами $4F_{5/2} \rightarrow 5D_0, 5D_1$ в ионе церия. Полоса на 460 нм хорошо согласуется с узкой полосой излучения чипов на основе InGaN, максимумы которых приходятся на область 440–465 нм. Эффективность преобразования излучения на 340 нм в люминесценцию в ИАГ люминофорах несколько меньше. Очевидно существенно меньше и его энергетическая эффективность преобразования по сравнению с излучением на 460 нм из-за стоксовых потерь [18].

Люминесценция возбуждается и в области 200–310 нм (4.0–6.2 эВ) с эффективностью меньшей, чем при возбуждении на 340 и 460 нм, тем не менее сопоставимой.

На рис. 2 приведены результаты исследования спектров УФ возбуждения ВЛ в области 540–560 нм в люминофорах разной предыстории. Во всех исследованных люминофорах люминесценция возбуждается во всем диапазоне возбуждения от 310 до 200 нм. Спектр возбуждения сплошной, интенсивность люминесценции растет по мере уменьшения длины волны. Подчеркнем, что сплошной спектр возбуждения наблюдается в широком диапазоне от 4.0 до 6.2 эВ. Обращает на себя внимание различие форм спектров возбуждения. В люминофорах AWS5 90818-1, YAG-01 и 05 наблюдается на фоне сплошного спектра уступ в области 230 нм, затем плато. В люминофоре AWS5 90818-1В в спектре есть полоса в области 270 нм. В люминофоре СДЛ 5100 при $\lambda \leq 230$ нм интенсивность возбуждения растет. Подобные результаты исследований были получены и в работах [14, 19, 20]. Различия в форме УФ области спектра возбуждения может быть обусловлены разницей в структуре кристалла в области центра поглощения энергии.

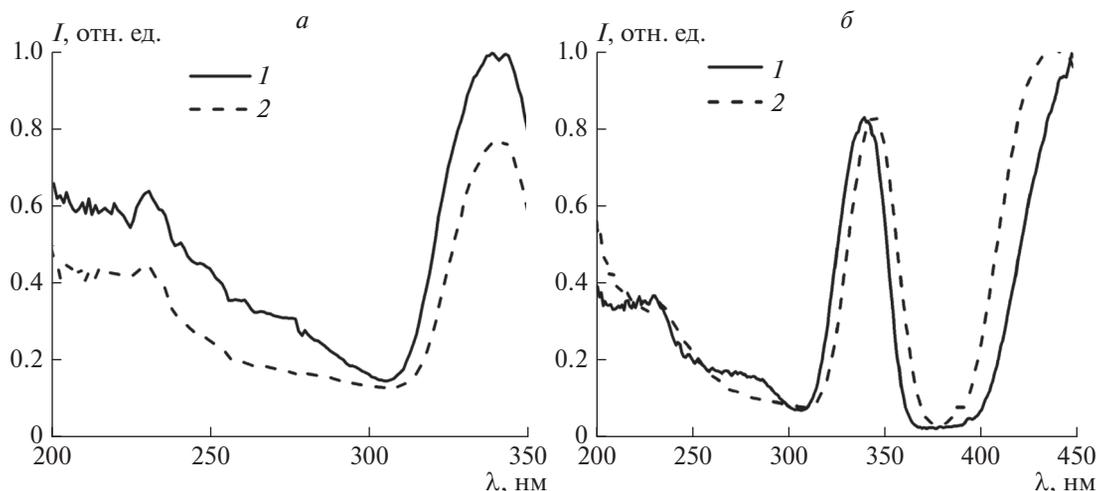


Рис. 2. Спектры возбуждения ВЛ в люминофорах разной предыстории: а) YAG-01 (1), YAG-05 (2); б) AWS 5 90818-1 (1), СДЛ 5100 (2).

В этой же области спектра в монокристаллах ИАГ:Се наблюдается поглощение. Результаты измерения спектра поглощения кристалла ИАГ:Се приведены на рис. 1б. В УФ спектре поглощения на 340 нм имеет место полоса поглощения, очевидно, обусловленная ионами церия. При значенных длин волн меньших 310 нм показатель поглощения нарастает вплоть до 220 нм, затем при $\lambda \leq 200$ нм происходит резкое нарастание поглощения. Эта область спектра является краем собственного поглощения. В спектре поглощения на фоне сплошного можно выделить три перекрывающиеся полосы на 220, 260 и 300 нм. Обратим внимание на то, что величина показателя поглощения в УФ области монокристалла ИАГ:Се велика, находится в пределах $10\text{--}22\text{ см}^{-1}$. Измерения спектров поглощения в порошках люминофора и в керамике затруднены из-за рассеяния. Однако, качественные результаты по поглощению в УФ области спектра могут быть получены из измерений спектров пропускания. Результаты исследований спектров пропускания, качественно подобные приведенному на рис. 3, были получены и в работах [21, 22]. В [23] показано, что положение УФ границы в ИАГ керамике в области около 300 нм зависит от температуры отжига при синтезе и от концентрации модификатора, активатора. В [6] показано, что величина пропускания резко уменьшается при повышении концентрации вводимой примеси — ионов церия. Поэтому можно полагать, что в люминофорах, в которых концентрация Се велика, показатель поглощения должен быть много больше, чем в приведенном спектре для монокристалла. Из представленных результатов можно сделать заключение о том, что форма УФ области спектра поглощения определяется структурой кристалла в области цен-

тра поглощения энергии, которая затем передается центру свечения.

Для исследования зависимости спектров люминесценции от длины волны возбуждения в области 200—310 нм нами использовались источники монохроматического УФ излучения — эксилампы.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции люминофоров СДЛ серии при возбуждении в полосах на 222, 282, 308 нм от эксиламп на KrCl, Xe-Vg и XeCl, соответственно. Возбуждение люминофоров излучением эксиламп во всех случаях приводило к появлению ВЛ с характерными для нее свойствами. В УФ спектрах люминесценции выделяются две дополнительные полосы с максимумами в области 320 и 370 нм вне зависимости от длины волны возбуждения. Полосы УФ спектров люминесценции широкие: полуширины обеих полос имеют величину около 0.4 эВ. Из сопоставления спектров люминесценции видно, что соотношение интенсивностей полос люминесценции в УФ и видимой области спектра в разных люминофорах существенно различаются. Различается и соотношение интенсивностей УФ полос. Это означает, что ответственные за УФ полосы люминесценции центры свечения имеют иную природу, чем центры ответственные за ВЛ.

На рис. 3в, 3г представлены результаты измерений спектров люминесценции люминофора YAG серии излучениями разных эксиламп. На вставках на рисунках приведены увеличенные спектры люминесценции.

В люминофорах YAG серии, так же, как и СДЛ серии, наблюдаются в УФ области спектра полосы на ~320 и 370 нм. Так же, как и в СДЛ серии в YAG люминофорах соотношение интенсивностей УФ полос различно, зависит соотношение полос и от длины волны возбуждения. При воз-

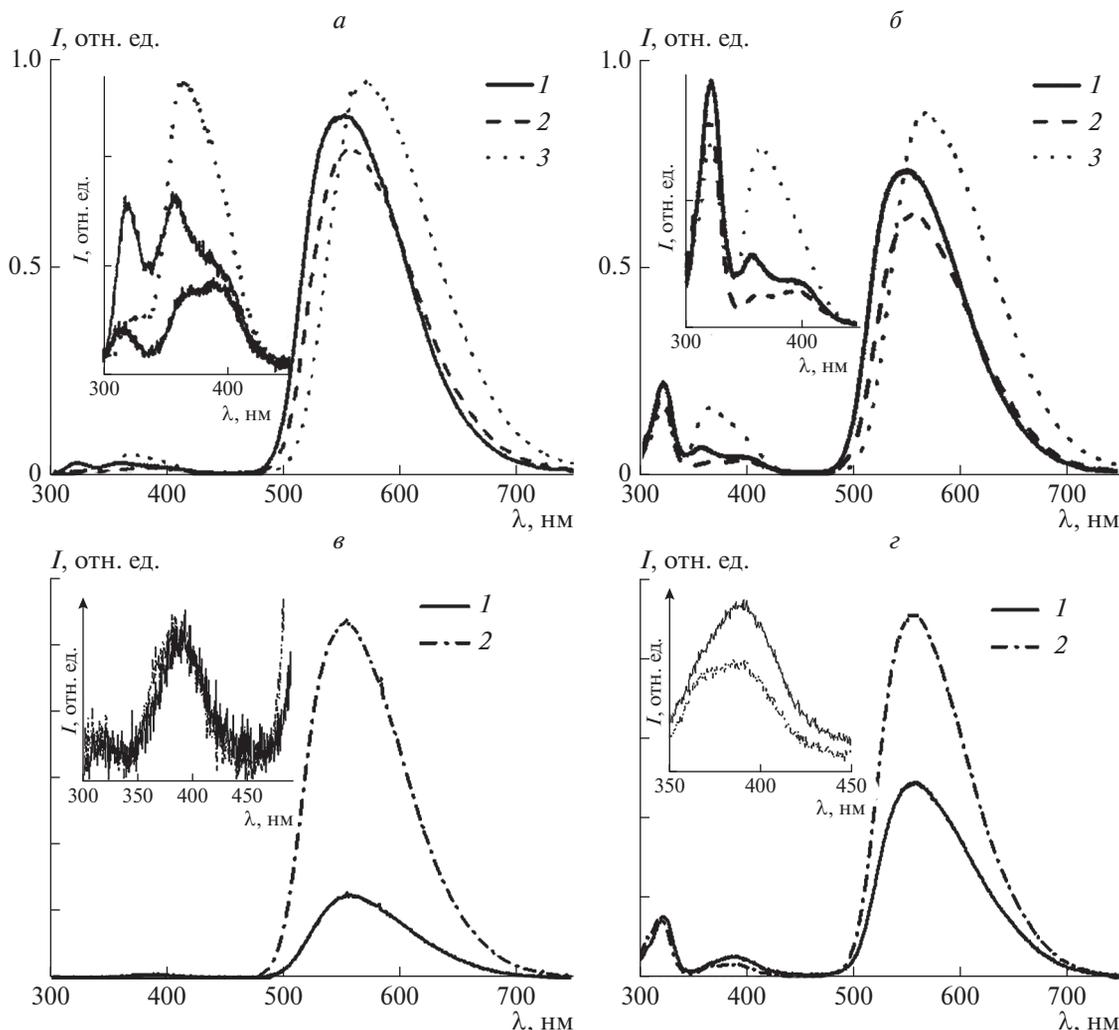


Рис. 3. Спектры люминесценции люминофоров СДЛ (а, б, 1 – СДЛ 4000, 2 – СДЛ 3500, 3 – СДЛ 2700) и YAG (в, г, 1 – YAG-01, 2 – YAG-04) серии при возбуждении излучениями эксилампы (а, в – $\lambda_{ex} = 222$ нм; б, г – $\lambda_{ex} = 282$ нм). На вставках на рисунках приведены увеличенные спектры люминесценции.

буждению излучением на 282 нм УФ полосы относительно выше, чем при возбуждении на 222 нм.

Люминесценция в УФ области, предполагается, связана с $Y_{Al}AD$ и F^+ центрами возле AD [14]. Следовательно, наличие люминесценции в УФ области может служить мерой собственной дефектности в ИАГ:Се люминофорах.

Зависимость спектров возбуждения УФ полос люминесценции от длины волны УФ возбуждения наглядно можно продемонстрировать приведенными на рис. 4 результатами исследования спектров люминофора MG 397.

Спектры возбуждения люминесценции в области 560, 380 и 320 нм существенно различаются. Подчеркнем, что имеется различие и в спектрах возбуждения УФ полос. Это свидетельствует о том, что центры свечения, ответственные за люминесценцию на 320 и 370 нм, различны.

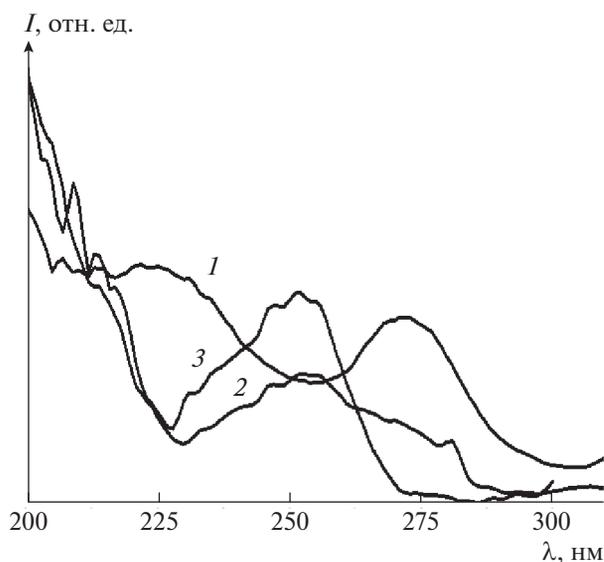


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции в области 560 (1), 380 (2) и 320 (3) нм в люминофоре MG 397.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные исследования позволяют видеть, что ВЛ возбуждается во всей широкой области от 4.0 до 6.2 эВ с эффективностью, сопоставимой с имеющейся при возбуждении в области 340 и 460 нм. В этой же широкой области спектра возбуждается и УФ люминесценция на 320 и 370 нм. Очевидно, что за все три полосы люминесценции ответственны разные центры свечения. Следовательно, оптическим воздействием в области от 4.0 до 6.2 эВ в люминофоре создаются электронные возбуждения, способные возбуждать не только ионы Ce^{3+} , ответственные за ВЛ, но и другие центры свечения, связанные с собственными дефектами и ответственные за УФ полосы.

Возможным объяснением наблюдаемых закономерностей может быть следующее. Оптическим излучением в области от 4.0 до 6.2 эВ в ИАГ:Се микрокристаллах создаются электронные возбуждения в нанодфектах, комплексных дефектах, представляющие собою сформированную при синтезе новую фазу [8]. Созданные электронные возбуждения в конкретном нанодфекте не могут быть переданы другому нанодфекту, так как ширина запрещенной зоны матрицы равна 6.43 эВ. Энергия возбуждения может быть передана только центрам свечения, расположенным внутри этого нанодфекта, в котором и находятся ответственные за УФ и ВЛ центры. Поэтому эффективность передачи энергии этим центрам высока.

Соотношение центров свечения, ответственных за УФ и ВЛ люминесценцию и располагающихся в нанодфекте, определяется технологическими режимами синтеза. Этим обусловлено большое различие в соотношении полос люминесценции в области УФ и 560 нм в исследованных люминофорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakamura S. // Proc. SPIE. 1997. V. 3002. P. 26.
2. Narukawa Y., Ichikawa M., Sanga D. et al. // J. Phys. D. 2010. V. 43. № 35. Art. № 354002.
3. Qiao J., Zhao J., Liu Q., Xia Z. // J. Rare Earth. 2019. V. 37. № 6. P. 565.
4. Blasse G., Bril A. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11. № 2. P. 53.
5. Gorbenko V., Krasnikov A., Nikl M. et al. // Opt. Mater. 2009. V. 31. № 12. P. 1805.
6. Osipov V.V., Ishchenko A.V., Shitov V.A. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 71. P. 98.
7. Kucera M., Nikl M., Hanus M., Onderisinova Z. // Phys. Stat. Sol. RRL. 2013. V. 7. № 8. P. 571.
8. Тулегенова А.Т., Луцицын В.М., Абдуллин Х.А., Гусейнов Н.Р. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 356; Tulegenova A.T., Lisitsyn V.M., Abdullin Kh.A., Guseinov N.R. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 3. P. 296.
9. Dorenbos P. // J. Lumin. 2002. V. 99. № 3. P. 283.
10. Munoz-Garcia A.B., Barandiaran Z., Seijo L. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 37. P. 19888.
11. He X., Liu X., Li R. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. Art. № 22238.
12. Луцицын В.М., Луцицына Л.А., Полисадова Е.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 401; Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A., Polysadova E.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 3. P. 336.
13. Yang X., Li H., Bi Q. et al. // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. № 14. P. 3692.
14. Zorenko Yu., Voznyak T., Gorbenko V. et al. // J. Lumin. 2011. V. 131. № 1. P. 17.
15. Луцицын В.М., Социн Н.П., Степанов С.А. и др. // Изв. вузов. Физ. 2017. Т. 60. № 5. С. 106; Lisitsyn V.M., Soshchin N.P., Stepanov S.A. et al. // Russ. Phys. J. 2017. V. 60. № 5. P. 862.
16. Lomaev M.I., Sosnin E.A., Tarasenko V.F. // Chem. Eng. Technol. 2016. V. 39. № 1. P. 39.
17. Sosnin E.A., Tarasenko V.F., Lomaev M.I. UV and VUV excilamps. Saarbrücken: LAP Lambert Acad. Publ., 2012. 318 p.
18. Lisitsyn V.M., Lukash V.S., Stepanov S.A., Yangyang J. // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1698. Art. № 060008.
19. Qin X., Liu X., Huang W. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 5. P. 4488.
20. Xia Zh., Meijerink A. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. P. 275.
21. Yavetskiy R.P., Baumer V.N., Doroshenko A.G. et al. // J. Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 839.
22. Chen X., Lu T., Wei N. et al. // Opt. Mater. 2015. V. 49. P. 330.
23. Zhou T., Zhang L., Li Z. et al. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 3. P. 3140.