

УДК 535.376

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УРАНА, ВОЗБУЖДАЕМАЯ В ПОЛОСЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В НЕОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF–UO₂

© 2022 г. Л. И. Щепина¹, *, Р. Ю. Шендрик², Е. В. Межова¹, Н. А. Иванов³, Л. И. Ружников¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский государственный университет”, Иркутск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт геохимии имени А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук”, Иркутск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение высшего образования
“Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

*E-mail: schepina@api.isu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектральные характеристики кристалла LiF–UO₂. Показано, что при возбуждении в полосу поглощения с (312.5 нм) наблюдается люминесценция в зеленой области спектра (523 нм), обусловленная переносом заряда от иона кислорода к U⁶⁺ иону. Измерено излучательное время при комнатной температуре и определена сила связи электронов с фононами решетки. Оценен коэффициент полезного действия преобразователя в зеленую область спектра на основе этого кристалла ($\eta = 0.9$) при возбуждении синим светодиодом.

DOI: 10.31857/S0367676522070262

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 [1, 2]. Однако пиковые длины волн и ширины линий их излучения, а также их стабильность все еще являются факторами, которые могут быть улучшены. Наибольшее внимание получил хорошо известный материал ИАГ–Ce³⁺. Это связано с тем, что он используется и как сцинтиллятор, и как люминофор с широкой линией излучения. На сегодняшний день ведется поиск люминофора с узкой линией излучения в зеленой области спектра. Зеленые светодиоды изготавливают из сплавов In_xGa_{1-x}N. Добавление индия в GaN увеличивает деформацию, что приводит к росту потерь и обуславливает низкую эффективность зеленых светодиодов. Кроме того, эти технологии являются дорогостоящими и менее практичными для массового производства. В данной работе мы исследуем фотолюминесценцию, возбуждаемую в полосе переноса заряда в необлученных кристаллах LiF–UO₂ с максимумом на длине волны 523 нм (КТ) и шириной спектра излучения 0.094 эВ (для сравнения ширина спектра излу-

чения керамики на основе ИАГ–Ce в пять раз превосходит указанную величину [3]). Фотолюминесценция (ФЛ) урановых излучающих комплексов (УИК) исследована достаточно хорошо, но, тем не менее, остаются две разные точки зрения на их природу. Спектрально-кинетические параметры ФЛ урановых комплексов в кристаллах LiF представлены авторами работ [4, 5]. В частности, они утверждают, что количество ионов O²⁻, заместивших фтор в экваториальной плоскости линейного уранильного комплекса (молекулярный центр (UO₂)²⁺) может отличаться, что обуславливает различные электронные переходы в области 2.6–2.1 эВ. В зависимости от энергии перехода изменяется и время затухания свечения УИК от 50 до 90 мкс. В отличие от авторов работы [4], отмечающих бесструктурное свечение в этой области, мы наблюдаем дискретную структуру, которая проявляется в спектре свечения при комнатной температуре с временем затухания 10 нс (повторение формы возбуждающего импульса) и 0.21 мкс ($\lambda_b = 337$ нм). Длительный компонент фотолюминесценции ≈ 100 мкс нами также регистрируется. Для записи короткой компоненты кинетических кривых использовался осциллограф с наносекундным временным разрешением. Что касается спектра фотолюминесценции, то мы наблюдаем в спектре излучения бесфононные

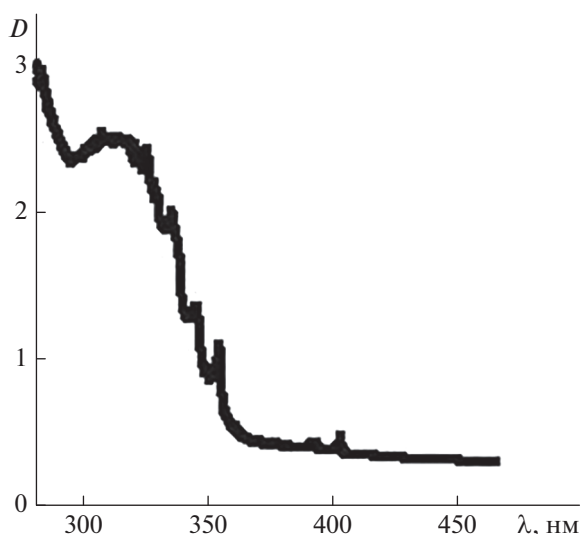


Рис. 1. Спектр поглощения кристалла LiF–UO₂. Температура измерения 6.8 К.

линии (БФЛ) при 85 К на $\lambda = 518.5$ и 527.8 нм. Согласно работе [6, 7], это характерно для УИК, содержащих ионы U⁵⁺. Пятизарядные U⁵⁺-центры были получены авторами непосредственной трансформацией U⁶⁺, при облучении кристалла ионизирующим излучением. Необходимо отметить, что нами исследовались необлученные образцы LiF–UO₂. Учитывая положение примесных уровней кислородных центров в запрещенной зоне кристалла, было высказано предположение, что мы наблюдаем люминесценцию, когда электрон с $2p$ уровня иона кислорода через зону проводимости попадает на возбужденный уровень U⁶⁺. Процессы с переносом заряда характеризуются малыми временами, порядка нескольких десятков наносекунд [8]. Задача настоящей работы заключается в исследовании люминесцентных свойств кристалла LiF–UO₂, в котором УИК содержат ион урана в шестивалентном состоянии, с целью практического использования данного кристалла в качестве преобразователя излучения синих светодиодов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты были выполнены на монокристаллах LiF, активированных UO₂. Люминесценция возбуждалась светодиодом с $\lambda_m = 399$ нм. Азотный лазер с $\lambda_m = 337$ нм и длительностью импульса 10 нс, а также осциллограф АК ИП-4122/4 использовался для измерения излучательного времени люминесценции. Спектры люминесценции и возбуждения измерялись на дифракционном спектрометре СДЛ1-600 (щель 0.2 нм), а также на МУР2-1200 (щель 0.5 нм) при температуре 85 К.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda 950 (щель 0.1 нм) в гелиевом криостате замкнутого цикла в диапазоне температур 6.8–300 К. Для оценки силы связи (S) электронного перехода с фононами решетки измерялись температурные зависимости:

$$I_o/I = \exp\left[-S\left(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2\right)\right], \quad (1)$$

где T – температура измерения, T_D – температура Дебая ($T_D = 730$ К), I_o – интенсивность фоновой линии, I – интенсивность в вибронной полосе поглощения [9]. На основе полученных данных строился график в координатах $\ln(I_o/I)$ и $(1 + 2\pi^2 T^2/3T_D^2)$. Тангенс угла наклона прямой, построенной в приведенных выше координатах, будет равен значению силы электрон-фононной связи (S).

Проведена оценка КПД преобразователя на основе кристалла LiF–UO₂ путем сравнения эффективности свечения со стандартным люминофором ФПК-3, с известным квантовым выходом. Он составил величину порядка 0.9. Необходимо отметить, что оптимизация по концентрации примеси урана не осуществлялась.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения кристалла LiF–UO₂, измеренный при температуре 6.8 К, приведен на рис. 1. Полоса поглощения с максимумом 312 нм имеет ряд резонансных линий: 325.7; 335.3; 345.3; 354.5; 393.6 нм, причем наблюдается изменение частоты из-за межуровневого взаимодействия близких $5f^2 \rightarrow 5f^1 6d^1$ конфигураций иона U⁶⁺. Аналогичное изменение частот из-за межуровневого взаимодействия близких $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ конфигураций Eu²⁺ наблюдали авторы работы [10]. В результате изменяется и энергия фононов: 881; 864; 753 см⁻¹, соответственно. Следует отметить, что широкие полосы с максимумами в области 200 и 275 нм, зарегистрированные в спектре поглощения исследуемого кристалла при КТ, обусловлены кислородными центрами [11] в кристалле LiF–UO₂. Вероятно, эти центры участвуют в переносе заряда от лиганда O²⁻ к иону U⁶⁺.

На рис. 2а представлен спектр свечения этого кристалла при возбуждении ксеноновой лампой (150 Вт, $\lambda_m = 350$ нм), измеренный при комнатной температуре и при 85 К. Дискретная структура спектра наблюдается уже при комнатной температуре. При 85 К зарегистрированы БФЛ: 518.5 и 527.8 нм, характерные для U⁵⁺ иона. В спектре возбуждения для этого свечения (рис. 2б) просматривается слабое поглощение в области 374.3; 384.5; 389.6; 393.6 нм, которое было зарегистрировано ранее авторами работы [12] в облученных

рентгеновским излучением LiF:U₂O₇ и было связано с U⁵⁺ центрами. Характер спектра возбуждения показывает вклад, по крайней мере, трех типов полос: в области 312 нм (предположительно U⁶⁺), 337 нм (предположительно U⁵⁺) и 375 нм (U⁵⁺ центры в окружении неизвестных дефектов). При возбуждении азотным лазером положение максимума излучения (КТ) не изменяется (523 нм). На кинетических кривых наблюдается экспоненциальное затухание люминесценции с $\tau = 10$ нс и 0.21 мкс (рис. 2в). Длительный компонент порядка 100 мкс, характерный для U⁶⁺ также регистрируется, но не показан на данном рисунке. На рис. 3а представлен фрагмент спектра поглощения при $T = 6.8$ К с наиболее интенсивными фоновыми линиями (ФЛ) 403.2 и 393.6 нм. По температурным зависимостям соотношения интенсивностей фоновых линий к интенсивностям в интегральной полосе поглощения (рис. 3б) проведена оценка силы связи электронов с фононами решетки (S -фактор Хуанга–Риса). Получены значения $S = 8$ и $S = 7$, соответственно. Мы можем утверждать, что эти фоновые линии принадлежат взаимодействию электрона с фононами решетки одного и того же дефекта, а именно, примесного иона U⁵⁺. Определена энергия фонона для ФЛ 403.15 нм по формуле: $E_{ab} = E_{am} + 2\hbar\omega S$. Ее величина составила $\hbar\omega = 566$ см⁻¹. Если фоновые линии 403.2 и 393.6 нм принадлежат одному дефекту и являются фоновыми повторениями, то экспериментальное значение энергии фонона будет 613 см⁻¹. Экспериментальное значение отличается от теоретического – (566 см⁻¹) в пределах погрешности измерений ($\delta = 7.6\%$).

В спектре люминесценции интенсивные полосы в зеленой области спектра 518.5 и 527.8 нм (рис. 2а) однозначно связаны с излучением иона U⁵⁺ на $d-f$ переходе. Освобожденный электрон с ближайшего лиганда кислорода может рекомбинировать с U⁶⁺ ионом в результате ион U⁵⁺ будет в возбужденном состоянии. Переход электрона $5f^06d^1 \rightarrow 5f^1$ сопровождается люминесценцией. Перенос заряда в спектре катодолуминесценции кристалла LiF-U⁶⁺ обсуждался в работе [13]. Однако авторы наблюдают микросекундный компонент свечения, обусловленный образованием оклодефектного экситона. В работе [14], зарегистрирована аномальная флуоресценция с $\tau = 20-30$ мкс, появление которой зависит от интенсивности накачки. Как показали предварительные исследования, проведенные нами, появление аномально короткой компоненты зависит от энергии кванта возбуждения. Установление механизма возбуждения требует проведения дальнейших исследований.

В случае фотолюминесценции необлученного кристалла фторида лития нужно учитывать следу-

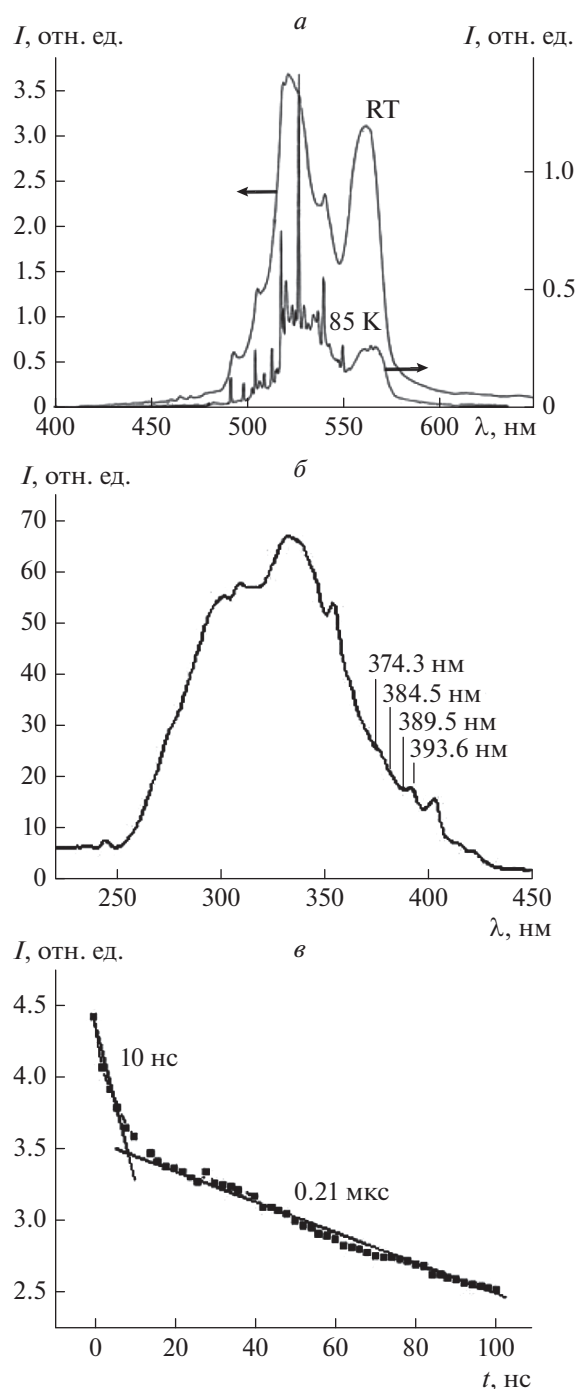


Рис. 2. Спектр излучения кристалла LiF-UO₂ при возбуждении на длине волны 350 нм (а) и спектр возбуждения для $\lambda_m = 523$ нм (шель 0.5 нм). Температура измерения 85 К (б); короткие компоненты в кинетике затухания люминесценции при возбуждении азотным лазером, $T = 300$ К (в).

ющий факт: примесные ионы кислорода образуют систему энергетических уровней в зоне запрещенных энергий. Перенос электрона с $2p$ орбитали лиганда кислорода на ион U⁶⁺ сопровождается

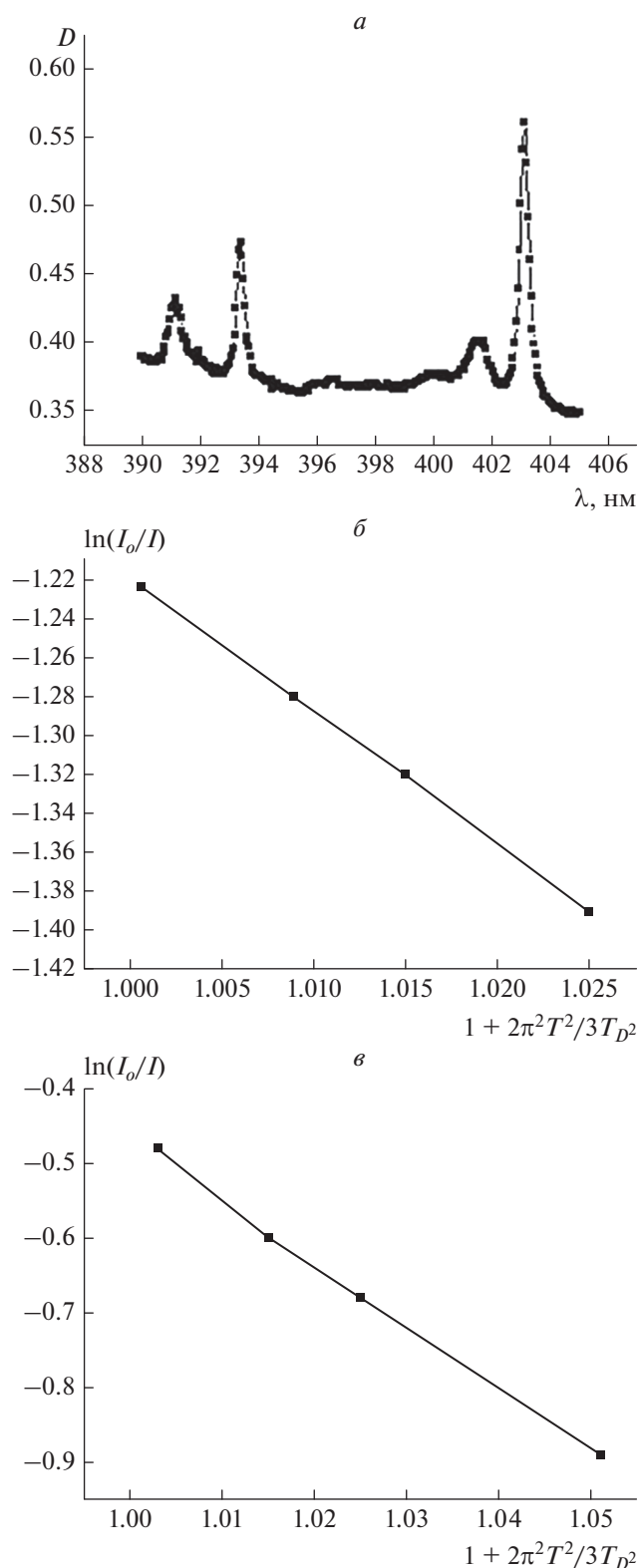


Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения с наиболее интенсивными фоновыми линиями 393.6 и 403.2 нм при $T = 6.8$ К (а) и зависимость $\ln(I_0/I) = f(1 + 2\pi^2 T^2 / 3T_D^2)$ для фоновых линий 393.6 (б) и 403.2 нм (в), соответственно.

временным восстановлением иона урана до пятивалентного состояния и появлением дырки, связанной с анионом кислорода. Локализация дырки на U^{5+} приводит к восстановлению иона в шестивалентном состоянии: $U^{5+} + h \rightarrow U^{6+}$. Перечислим экспериментальные данные, характерные для люминесценции урана, возбуждаемой в полосе переноса заряда с учетом характерных свойств, соответствующих этому случаю [8, 15]:

1. Большой стоксов сдвиг (≈ 12912 см $^{-1}$).
2. Небольшие времена затухания люминесценции, порядка десятков наносекунд ($\tau \approx 210$ нс).
3. В случае комплексов с переносом заряда ($U-O$) не может быть одной колебательной моды, поэтому фактор Хуанга–Риса принимает большие значения. Сила связи электронов с фонами решетки имеет значения $S = 7-8$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована люминесценция U^{5+} иона возбуждаемая в полосе переноса заряда в кристалле $LiF-UO_2$. В этих кристаллах переход электрона с $2p$ орбитали ближайшего лиганда кислорода на ион U^{6+} сопровождается временным восстановлением иона U^{6+} до пятивалентного состояния и появлением дырки связанной с анионом кислорода: $U^{6+} + e \rightarrow (U^{5+})^* \rightarrow h\nu + U^{5+}$. Электрон $6d$ орбитали иона U^{5+} релаксирует на $5f$ орбиталь с излучением фотона в видимой области спектра ($\lambda_m = 523$ нм). Последующая локализация дырки на U^{5+} приводит к восстановлению иона U^{6+} , люминесценция которого наблюдается в этой же области спектра, но с более длительным $\tau = 100$ мкс.

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (тема государственного задания № 3.8401.2017/8.9). Экспериментальные результаты были получены на оборудовании ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alberi K., Nardelli M.B., Zakutayev A. et al. // J. Phys. D. 2019. V. 52. No. 1. Art. No. 013001.
2. Baur F., Jansen T., Jüstel T. // J. Lumin. 2021. V. 237. Art. No. 118085.
3. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шилов В.А. и др. // Опт. и спектроск. 2020. Т. 128. № 1. С. 5; Solomonov V.I., Osipov V.V., Shitov V.A. et al. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. No. 1. P. 1.
4. Лисицына Л.А., Путинцева С.Н., Олешко В.И., Луцицын В.М. // Изв. ТПУ. 2008. Т. 312. № 2. С. 66.
5. Lisitsyna L.A., Denisov G.S., Dauletbekova A.K. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. Art. No. 012156.
6. Lupei A., Lupei V., Ursu I. // J. Phys. C. 1985. V. 18. No. 32. P. 6099.

7. *Lupei V., Lupei A.* // Phys. Stat. Sol. B. 1979. V. 94. No. 1. P. 301.
8. *Guerrassimova N., Kamenskikh I., Krasikov D. et al.* // Radiat. Meas. 2007. V. 42. No. 4–5. P. 874.
9. *Fitchen D.B.* // in: Physics of color centers. N.Y., L.: Academic Press, 1968. P. 293.
10. *Bron W.E., Wagner M.* // Phys. Rev. 1966. V. 145. No. 2. P. 689.
11. *Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Цирульник П.А. и др.* // Опт. и спектроск. 1984. Т. 56. № 1. С. 172; *Lobanov B.D., Maksimova N.T., Tsirulnik P.A. et al.* // Opt. Spectrosc. 1984. V. 56. No. 1. P. 106.
12. *Runciman W.A., Srinivasan B.* // Aust. J. Phys. 1988. V. 41. No. 4. P. 611.
13. *Путинцева С.Н.* Люминесценция кислородсодержащих кристаллов фторида лития, активированных ураном, при импульсном возбуждении. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Томский политехн. ун-т, 2008. С. 23.
14. *Risgin O., Becker A.G.* // Appl. Opt. 1966. V. 5. No. 4. P. 639.
15. *Красиков Д.Н.* Экспериментальное исследование и моделирование характеристик люминесценции с переносом заряда иттербий-содержащих полупроводниковых оксидов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2008. 115 с.

Photoluminescence of uranium excited in the charge transfer band in unirradiated LiF–UO₂ crystals

L. I. Shchepina^{a, *}, R. Yu. Shendrik^b, E. V. Mezhova^a, N. A. Ivanov^c, L. I. Ruzhnikov^a

^a Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

^b Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, 664033 Russia

^c Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia

*e-mail: schepina@api.isu.ru

The spectral characteristics of LiF–UO₂ crystal were investigated. The luminescence was observed in the green spectral region (523 nm) upon excitation to the absorption band at 312.5 nm, caused by charge transfer from the oxygen ion to the U⁶⁺ ion. The radiative times were measured at room temperature and the bond strength of electrons with lattice phonons was determined. The efficiency of the converter in the green region of the spectrum is estimated on the basis of this crystal (0.9) at excited by a blue light-emitting diode.