

УДК 535.376

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ С КВАЗИБЕЛЫМ СПЕКТРОМ В КРИСТАЛЛАХ LiF- UO_2 С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ

© 2024 г. Л. И. Щепина^{1*}, Н. А. Иванов², В. А. Ерофеева¹, Л. И. Ружников¹

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

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Иркутский национальный исследовательский технический университет”, Иркутск, Россия

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

Поступила в редакцию 15.12.2023

После доработки 29.01.2024

Принята к публикации 26.02.2024

Исследованы спектральные характеристики кристалла LiF- UO_2 с радиационными центрами окраски, их устойчивость к излучению синего светодиода. Показано, что при таком возбуждении наблюдается люминесценция с шириной полосы излучения от 500–750 нм. Это указывает на возможность использования кристаллов LiF, с примесью урана и радиационными центрами окраски (F_2 , F_3^+), в качестве люминофора для белых источников света, имеющих высокую стабильность за счет специальной радиационной обработки.

Ключевые слова: фторид лития, примесь урана, радиационно-наведенные центры окраски, фотолюминесценция, источник белого света

DOI: 10.31857/S0367676524060243, EDN: PERXBF

ВВЕДЕНИЕ

Излучатели с белым светом обычно получают путем сопряжения синего или УФ светодиода с люминофором. В настоящее время используют материалы, активированные редкоземельными элементами, например, излучательные переходы иона Eu^{2+} (Sr, Ca) в матрице AlSiN_3 для оранжевой и красной области, либо в Mn^{4+} (K_2SiF_6) [1, 2]. Белые люминофоры разрабатываются также на основе полимерных люминесцентных композиций, активированных хелатами бора [3]. Авторам удалось расширить спектр эмиссии в красную область до 700–750 нм. Однако в области спектра около 580 нм наблюдается минимум выхода люминесценции, причем провал ниже уровня полувисоты полосы излучения. В предыдущих работах [4, 5] нами рассмотрены примесные центры свечения в зеленой ($\lambda_m = 523$ нм) и желтой областях спектра ($\lambda_m = 563$ нм) в кристаллах LiF- UO_2 . С целью расширения спектра излучения в видимой области спектра проведены исследования этих кристаллов с радиационными центрами окраски (ЦО). Однако в спектре свечения урановых центров облученного рентгеновским излучением кристалла LiF- UO_2 наблюдается снижение интенсивности свечения в области 600 нм. Задачей работы было увеличить ширину полосы излучения и нивелировать провал интенсивности вариацией концентрациями F_2 и F_3^+ -ЦО. Таким

образом, в работе было показано, что радиационно облученные кристаллы LiF активированные ураном могут быть использованы в качестве люминофора при разработке белых источников света. Ранее рассматривалось использование радиационных центров окраски в научных исследованиях [6–8] для фотографирования пространственной картины высокочастотного взаимодействия интенсивного лазерного излучения с прозрачными средами.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты были выполнены на монокристаллах LiF-U, Mg, OH (I тип), и LiF-U, O, OH с повышенным содержанием кислорода (II тип). Содержание ионов магния и гидроксила в кристалле оценивали по ИК спектрам [9–12]. Коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения урановых центров (312.5 нм) для двух типов кристаллов был разный: порядка 14 см^{-1} (I тип) и 37 см^{-1} (II тип). В табл. 1 приведены характеристики исследуемых кристаллов. Образцы облучались рентгеновским излучением (50 кВ, 10 мА, Cu). Для повышения устойчивости центров окраски под действием синих и УФ светодиодов радиационное облучение проводилось по специальной методике, ранее разработанной [13] для увеличения ресурса работы активных элементов лазеров на основе LiF(F_2). Методика основана на устранении парного

Таблица 1. Положение полос ИК поглощения, коэффициент поглощения в этих полосах и коэффициент поглощения в М (F_2 , F_3^+) полосе для двух типов образцов $LiF \cdot UO_2$

Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе OH^- 3725 см ⁻¹ [6,7]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе U-OH комплекса 3562 см ⁻¹ [8]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в полосе $Mg-OH-V_c^-$ комплекса 3591 см ⁻¹ [9]		Коэфф. поглощения, (см ⁻¹) в М (F_2 , F_3^+) полосе	
I	II	I	II	I	II	I	II
0.31	2.28	0.008	0.24	0.024		10.1	25.3

распределения комплементарных дефектов — электронных ЦО и ловушек электронов (дырочных центров и примесных ионов), что позволяет существенно повысить оптическую стабильность F_2 -центров. Измерение ИК спектров производили с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70. Спектры поглощения в УФ и видимой области измерялись на спектрофотометре MPS-50L фирмы Shimadzu. Спектры люминесценции регистрировались с помощью монохроматора МУМ при комнатной температуре и возбуждении полупроводниковым светодиодом с длиной волны 399 нм и мощностью 1.2 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения уровня кислородсодержащей примеси в образцах (табл. 1) следует, что концентрация OH^- , в свободном состоянии и в комплексах с магнием или ураном выше в образцах второго типа. Это означает, что в этих образцах, после рентгеновского облучения концентрация радиационных ЦО будет выше. На рис. 1а, б представлены спектры поглощения исследуемых образцов до и после облучения, из которых видно, что коэффициент поглощения в М (F_2 , F_3^+) полосе выше в образцах II типа ($K = 25\text{ см}^{-1}$) против $K = 10\text{ см}^{-1}$ — в образцах I типа. Наблюдаются и другие различия в спектрах поглощения двух типов образцов: в необлученных кристаллах II типа присутствуют центры с полосой поглощения при $\lambda_m = 502\text{ нм}$ (рис. 1а, кр. 2). В работе [14] показано, что центры при 502 нм после рентгеновского облучения преобразуются в урановые центры с поглощением при 547 нм. В нашем случае разностный спектр, полученный путем вычитания поглощения радиационных ЦО, представленный на рис. 1в, кр. 2 имеет этот же максимум. Следовательно, в необлученных кристаллах II типа имеются урановые центры тетрагональной симметрии, содержащие OH^- ионы. Разностный спектр облученного рентгеном образца I типа, за вычетом вклада поглощения радиационных ЦО (рис. 1в, кр. 1) демонстрирует существование длинноволнового поглощения в области $\approx 563\text{ нм}$ при $T = 300\text{ К}$. Вероятно, это проявляются центры с линией поглощения 562.8 нм при 15 К, как показано в работе [14]. По мнению авторов этой работы, поглощение обусловлено центром, в структуру которого входит U^{5+} , $5O^{2-}$ и анионная вакансия (V_a^+).

Однако в наших образцах, насыщенных кислородной примесью (II типа), мы не наблюдаем вклада этих дефектов в поглощение. Существует и другая точка зрения на природу полосы поглощения в этой области. Так, в работе Кидибаева и др. [15], предложена возможная модель центра, согласно которой компенсация избыточного положительного заряда урана осуществляется замещением 4 ионов фтора в ближайшем окружении U^{5+} ионами O^{2-} , и образованием катионной вакансии во второй координационной сфере. Оставшиеся два иона фтора замещаются

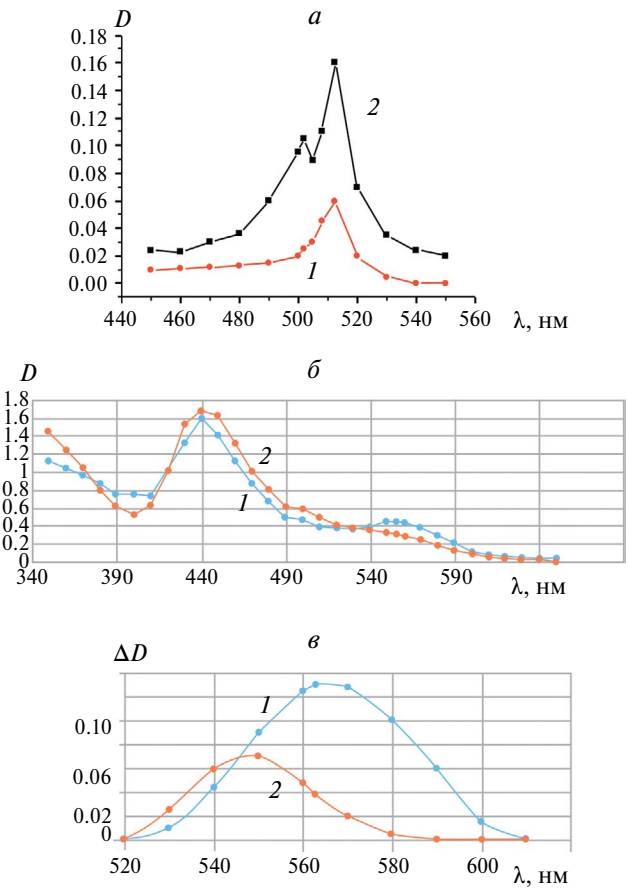


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области спектра кристаллов $LiF \cdot UO_2$ первого (1) и второго типа (2): до облучения (а); после облучения рентгеном в течение 20 мин при КТ (б); разностный спектр, за вычетом М полосы поглощения (в). Толщина первого образца — 3.62; второго — 1.52 мм.

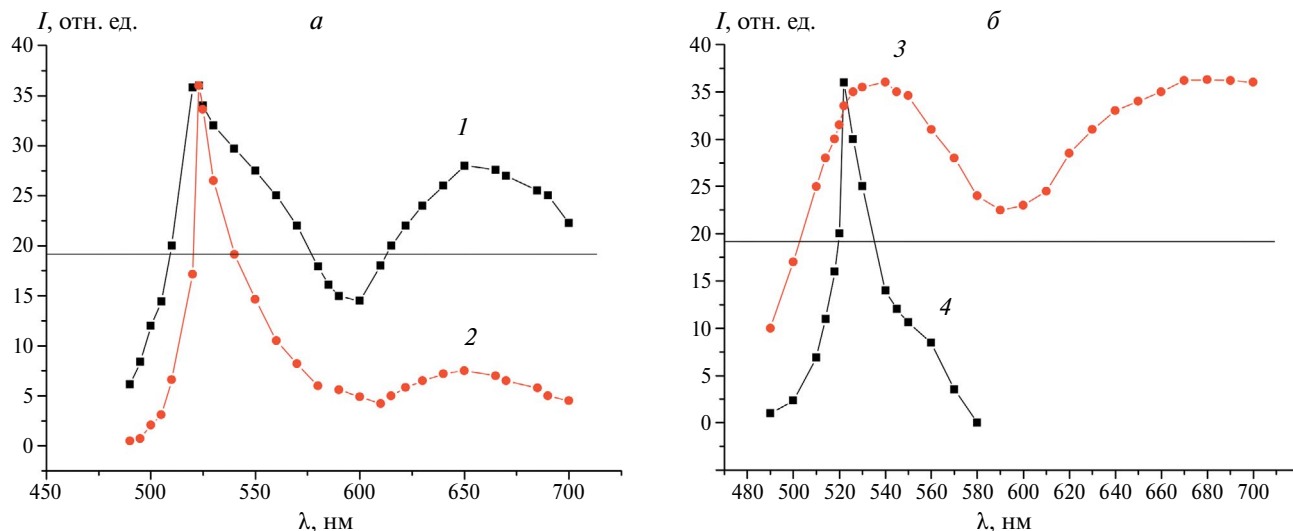


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции кристаллов LiF-UO₂ первого (1, 3) и второго типа (2, 4): до облучения (4); после облучения рентгеном в течение 20 мин при КТ (1, 2); и дополнительного облучения при пониженной температуре (3).

ионами OH⁻. О том, что в исследуемом образце I типа, присутствуют дорадиационные катионные вакансии, свидетельствует наличие ИК поглощения при 3591 см⁻¹. Как следует из табл. 1, в образце II эта полоса не наблюдается.

На рис. 2 представлены нормированные спектры излучения исследуемых образцов. Нетрудно убедиться, что образцы с высокой концентрацией урана (II тип, кр. 2) менее подходят для создания белых источников света в сравнении с образцами I типа (кр. 1), где концентрация урана существенно меньше. Это обусловлено высокой эффективностью свечения примеси урана, которая превалирует над свечением ЦО. Использование кристаллов LiF в качестве «белых» люминофоров без активации ураном ограничивается существенным сокращением ширины полосы излучения с 250 нм до 95 нм. Кроме того, наблюдается разрушение F₂-центров под действием излучения светодиода в образцах, насыщенных кислородной примесью и OH⁻. Для увеличения стабильности ЦО радиационное облучение проводилось по специальной методике, ранее разработанной [13] для увеличения ресурса работы активных элементов лазеров на основе LiF(F₂). Были получены образцы, в которых не наблюдается разрушения ЦО под действием излучения светодиода при длительной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована стабильность F₂-центров к излучению светодиода (399 нм, 1.2 мВт) в кристаллах LiF с примесью урана. Показана возможность использования кристаллов LiF, с примесью урана и радиационными ЦО (F₂, F₃⁺), в качестве люминофора для белых источников света, показывающих высокую

стабильность за счет специальной радиационной обработки.

Экспериментальные образцы были облучены на оборудовании ЦКП «Байкальский центр нанотехнологий» Иркутского национального исследовательского технического университета и Института геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН.

Исследования выполнены при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание, проект № FZZE-2020-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baur F., Jansen T., Jüstel T. // J. Luminescence. 2021. V. 237. Art. No. 118085.
2. Курдюков Д.А., Еуров Д.А., Рябчинский М.К. и др. // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. № 7. С. 28; Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Rabchinski M.K. et al. // Tech. Phys. Lett. 2022. V. 48. No. 3. P. 133.
3. Иштокина Е.Ю., Хребтов А.А., Федоренко Е.В. и др. // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 8. С. 1288; Ishtokina E.Yu., Khrebtov A.A., Fedorenko E.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 8. P. 1040.
4. Щепина Л.И., Шендрик Р.Ю., Межова Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 7. С. 967; Shchepina L.I., Shendrik R.Yu., Mezheva E.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 7. P. 806.
5. Щепина Л.И., Иванов Н.А., Ружников Л.И., Храпцова А.А. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 1. С. 11; Schepina L.I., Ivanov N.A., Ruhgnikov L.I., Hramtsova A.A. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 1. P. 9.

6. *Martynovich E.F., Dresvyansky V.P., Rakevich A.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. No. 12. Art. No. 121901.
7. *Дресвянский В.П., Зилов С.А., Мартынович Е.Ф.* // Опт. и спектроск. 2022. Т. 130. № 1. С. 138; *Dresvyanskiy V.P., Zilov S.A., Martynovich E.F.* // Opt. Spectrosc. 2022. V. 130. No. 1. P. 130.
8. *Протасова Е.А., Ракевич А.Л., Мартынович Е.Ф.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 10. С. 1424; *Protasova E.A., Rakevich A.L., Martynovich E.F.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. № 10. P. 1179.
9. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. No. 8. P. 1375.
10. *Stoebe T.G.* // J. Phys. Chem. Solids. 1970. V. 31. No. 6. P. 1291.
11. *Lisitsyna L.A., Denisov G.S., Dauletbekova A.K. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 830. Art. No. 012156.
12. *Иванов Н.А., Небогин С.А., Брюквина Л.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 365; *Ivanov N.A., Nebogin S.A., Bryukvina L.I.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 305.
13. *Щепина Л.И., Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Костюков В.М.* // Опт. и спектроск. 1984. Т. 57. № 2. С. 368; *Schepina L.I., Lobanov B.D., Maksimova N.T., Kostyukov V.M.* // Opt. Spectrosc. 1984. V. 57. No. 2. P. 222.
14. *Runciman W.A., Srinivasan B.* // Aust. J. Phys. 1988. V. 41. No. 4. P. 611.
15. *Кудибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл, Айылчиев Д.А.* // Вестн. ИГУ. 2002. № 7. С. 5.

Photoluminescence with quasi-white spectrum in LiF- UO_2 crystals with color centers

L. I. Shchepina^{1*}, N. A. Ivanov², V. A. Erofeeva¹, L. I. Ruzhnikov¹

¹*Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia*

²*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074, Russia*

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

We study of spectral characteristics of LiF- UO_2 crystals with radiation induced color centers and their stability under action of emission of blue light emitting diode. The luminescence band with bandwidth 500–750 nm was observed upon excitation by blue light emitting diode emission. This indicates the possibility of using LiF crystals, containing uranium and radiation induced color centers (F_2 , F_3^+), as a phosphor, that possesses high stability due to special radiation treatment, for white light sources.

Keywords: lithium fluoride, uranium impurity, radiation induced color center, photoluminescence, white phosphor